

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO PALEOAMBIENTE
DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO IRATI NAS REGIÕES NORDESTE E
CENTRO-LESTE DA BACIA DO PARANÁ, ATRAVÉS DO USO DE
PARÂMETROS GEOQUÍMICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS**

CAROLINE ADOLPHSSON DO NASCIMENTO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

MACAÉ - RJ
ABRIL - 2021

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO PALEOAMBIENTE
DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO IRATI NAS REGIÕES NORDESTE E
CENTRO-LESTE DA BACIA DO PARANÁ, ATRAVÉS DO USO DE
PARÂMETROS GEOQUÍMICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS**

CAROLINE ADOLPHSSON DO NASCIMENTO

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Reservatório e de Exploração.

Orientadora: Prof^a. Eliane Soares de Souza, D. Sc.

Coorientadores: Prof. Helio Jorge Portugal Severiano Ribeiro, D. Sc.

Dr. Laercio Lopes Martins, D. Sc.

MACAÉ - RJ
ABRIL - 2021

FICHA CATALOGRÁFICA PREPARADA PELA BIBLIOTECA DO LENEP

551.9

N244a

Nascimento, Caroline Adolphsson do

2021

Avaliação das condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Irati nas regiões nordeste e centro-leste da Bacia do Paraná, através do uso de parâmetros geoquímicos orgânicos e inorgânicos / Caroline Adolphsson do Nascimento. --- Macaé: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, 2021.

181 f. : il. Tese (Doutorado em Engenharia de Reservatório e de Exploração)

Orientadora: Eliane Soares de Souza.

Coorientadores: Helio Jorge Portugal Severiano Ribeiro e Laercio Lopes Martins.

Bibliografia: f. 120-131

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO PALEOAMBIENTE
DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO IRATI NAS REGIÕES NORDESTE E
CENTRO-LESTE DA BACIA DO PARANÁ, ATRAVÉS DO USO DE
PARÂMETROS GEOQUÍMICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS**

CAROLINE ADOLPHSSON DO NASCIMENTO

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Reservatório e de Exploração.

Aprovada em 01 de abril de 2021.

Comissão Examinadora:



_Eugênio Vaz Dos Santos Neto (Ph.D., Geoquímica) – Consultor
Independente Ecopetrol Brasil e UFF



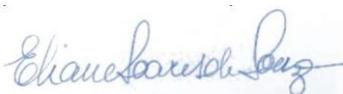
_Sérgio Bergamaschi (D.Sc., Geologia) – UERJ



Ygor Dos Santos Rocha (D.Sc., Geologia) – PETROBRAS/CENPES



_Georgiana Feitosa da Cruz (D.Sc., Ciências) – LENEP/CCT/UENF



Eliane Soares de Souza (D.Sc., Engenharia de Reservatório e de Exploração)
– LENEP/CCT/UENF - (Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que, em sua imensa bondade, me permitiu executar essa pesquisa. Num momento em que me encontrei perdida, Ele me deu forças e sabedoria para encontrar o caminho certo.

Agradeço aos meus pais e meu irmão, que sempre acreditaram em mim e, mesmo de longe, me ampararam com palavras de amor, de incentivo e de fé.

Agradeço ao meu marido, amigo e companheiro Hugo que, com suas palavras descontraídas, fez com que eu acreditasse mais em mim mesma. E também por segurar a barra de cuidar da casa sozinho, muitas vezes, durante essa árdua trajetória que é fazer um doutorado. Não menos importante, preciso agradecer a presença da nossa gatinha Emma, que nos trouxe um feixe de luz e alegria, deixando nossa caminhada mais leve nesse último ano.

Agradeço a companhia e a amizade das minhas queridas amigas Anna Mara e Madri; elas foram presentes que o LENEP me deu! Durante esses quatro anos, foram incansáveis conversas, desabafos e, claro, comilanças e risadas!

Agradeço a orientação, amizade e parceria da professora Eliane Souza. Apreendi muito com ela, principalmente se tratando de fazer pesquisa, de buscar o novo, de tentar o grande. Desde o primeiro dia, ela me incentivou a tentar o melhor e a dar meu melhor. Não foi fácil, mas colhemos bons frutos juntas!

Agradeço ao meu coorientador Laercio Martins, com quem aprendi e debati muito sobre geologia e geoquímica. Foram infinitas rodadas de revisões de artigos e resumos, mas isso fez com que aprendêssemos a trabalhar juntos e pudêssemos apreciar e comemorar essa parceria de sucesso.

Agradeço ao meu coorientador professor Severiano Ribeiro pela coleta das amostras usadas nesse trabalho e pelas contribuições e revisões na redação

dos resumos e artigos submetidos durante o doutorado.

Agradeço à professora Georgiana Feitosa, que junto à professora Eliane e ao Laercio, me ensinou tudo que sei sobre biomarcadores e sobre química analítica, me tirando dúvidas até os 45' do segundo tempo!

Não menos importante, agradeço ao professor René Rodrigues, que plantou a sementinha da geoquímica orgânica na minha vida, na época da graduação, e que até hoje contribui para minha formação com seu conhecimento vasto e com críticas e discussões sempre muito construtivas, como algumas das que são apresentadas nesse trabalho.

Agradeço aos colegas do laboratório de geoquímica do LENEP, Luiza, Lorraine, Gabriel, Raphael, Geizila, Luciana, Rebeca, Tati, Hespanhol e Bomfim, pela troca de aprendizado, pela companhia, pelas conversas e pelos cafezinhos. Agradeço aos demais colegas do LENEP, Herson, Mônica, Gabi, Luciano e, em especial, meu querido amigo Uilli, que vive reclamando que nunca lembro dele.

Agradeço à CAPES pelo financiamento da bolsa de estudos, à FAPERJ (Proc. E-26/110.281/2008-APQ1), ao CNPq (Proc. 477405/2006-1) e à Shell Brasil Petróleo Ltda. que, por meio da aplicação dos recursos provenientes da cláusula de P&D dos contratos de E&P de Petróleo no Brasil, apoiaram financeiramente este trabalho durante a fase de coleta de amostras.

Agradeço a UENF e as demais universidades e entidades de ensino público onde estudei durante toda a vida. Elas permitiram que uma menina da favela tivesse a oportunidade de se tornar geóloga, mestre em geologia e doutora em Engenharia de Reservatório e Exploração. Viva o ensino público e os profissionais sérios, honrados e de qualidade formados por ele! Aqui estendo o agradecimento a todo o *staff* do LENEP (professores, recepcionistas,

secretários, faxineiros, coordenadores), que são responsáveis pelo funcionamento e manutenção dessa entidade de ensino que me recebeu de portas abertas quando cheguei a Macaé.

Finalmente, agradeço aos membros da banca avaliadora da presente tese, doutores Eugenio Vaz dos Santos Neto, Sérgio Bergamaschi, Georgiana Feitosa da Cruz e Ygor Rocha, por não só aceitarem o convite para a defesa, mas também pelas válidas sugestões e contribuições ao trabalho final.

Enfim, muitíssimo obrigada a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte dessa conquista!

RESUMO

As mudanças físico-químicas ocorridas durante a deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati foram investigadas em amostras de afloramentos coletadas nas regiões nordeste e centro-leste da Bacia do Paraná. Vários indicadores geoquímicos tradicionais foram usados, além dos biomarcadores detectados pela primeira vez na Formação Irati: C₃₂ lanostano, simonellite, sempervirano e C₃₂-C₃₅ benzohopanos. Dados de carbono orgânico total (COT), pirólise, porcentagem de enxofre, composição mineralógica e biomarcadores saturados convencionais, como poliprenóides tetracíclicos (TPPs), refletem deposição marinha em ambiente restrito e hipersalino com gradativa entrada de água doce e aumento da contribuição terrestre à matéria orgânica em direção ao topo dos afloramentos estudados. Isso levou à estratificação da coluna d'água, estabelecendo uma zona fótica euxínica e condições redutoras no fundo da coluna d'água, favorecendo a preservação da matéria orgânica. Análises de componente principal e agrupamento hierárquico foram realizadas para agrupar as amostras de acordo com suas características geoquímicas: ambiente marinho predominante (amostras basais dos afloramentos) e maior influxo de água doce com maior contribuição terrestre (amostras de topo dos afloramentos). Estas observações geoquímicas foram corroboradas por biomarcadores aromáticos, como esteróides triaromáticos, trimetilnaftalenos, simonellite, sempervirano e metiltrimetiltridecil cromans (MTTCs). A razão aril isoprenóide (RAI) indica persistência da zona fótica euxínica durante a deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati. A presença de lexano, C₃₂ lanostano e C₃₂-C₃₅ benzohopanos está diretamente relacionada ao ambiente hipersalino de deposição das amostras analisadas. Finalmente, a razão C₃₂₋₃₃/C₃₂₋₃₅ benzohopanos é proposta, no presente trabalho, como um parâmetro de maturidade térmica, uma vez que variações na razão podem estar ligadas à presença de um *sill* de diabásio e argilominerais catalisadores presentes em um dos afloramentos.

Palavras-chave: Formação Irati; Permiano; Folhelho betuminoso; Paleoambiente deposicional; Biomarcadores saturados; Biomarcadores aromáticos; Análise estatística multivariada.

ABSTRACT

Physicochemical changes that occurred during deposition of Irati black shales were investigated via outcrop samples collected in the northeastern and central-eastern Paraná Basin. Various traditional geochemical indicators were used, in addition to biomarkers detected for the first time: C₃₂ lanostane, simonellite, sempervirane, and C₃₂-C₃₅ benzohopanes. Bulk geochemistry parameters, mineralogy, and conventional saturated biomarkers, such as tetracyclic polyprenoids (TPPs), reflect restricted and hypersaline marine deposition with gradative freshwater input and increased terrigenous contribution toward the top of the studied outcrops. This led to stratification of the water column, establishing a photic zone euxinia (PZE) and reducing conditions at the bottom of the water column, which enhanced preservation of organic matter. Principal component and hierarchical cluster analyses (PCA and HCA) were performed to group the samples according to their similar geochemical characteristics: prevailing marine environment (basal outcrop samples) and higher freshwater inflow with greater terrigenous contribution (top outcrop samples). These geochemical observations were corroborated by aromatic biomarkers such as triaromatic steroids, trimethylnaphthalenes, simonellite, sempervirane, and methyltrimethyltridecyl chromans (MTTCs). The aryl isoprenoid ratio indicates persistence of photic zone euxinia (PZE) during Irati black shale deposition. The presence of lexane, C₃₂ lanostane and C₃₂-C₃₅ benzohopanes is directly related to the hypersaline depositional environment of the analyzed samples. Finally, the C₃₂₋₃₃/C₃₂₋₃₅ benzohopane ratio is proposed, in the present work, as a thermal maturity proxy because variations in the ratio can be linked to the presence of a diabase sill and catalyst clay minerals near one of the outcrops.

Keywords: Irati Formation; Permian; Black shale; Depositional paleoenvironment; Saturated biomarkers; Aromatic biomarkers; Multivariate statistical analyses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da Bacia do Paraná, com área aflorante e espessura da Supersequência Gondwana I e afloramentos das amostras de folhelho da Formação Irati [Amaral Machado (1) e São Mateus do Sul (2)] utilizadas neste trabalho (Modificado de Milani, 2004).	27
Figura 2. Estratigrafia simplificada da Bacia do Paraná, com ênfase na Supersequência Gondwana I, mostrando os Membros Taquaral e Assistência da Formação Irati (modificada de Milani <i>et al.</i> , 2007) e suas unidades quimioestratigráficas baseadas em Reis <i>et al.</i> (2018).	28
Figura 3. Configuração do "Golfo do Irati" durante o Permiano apresentando regiões com deposição de carbonatos (porção nordeste) e folhelhos ricos em MO (porção meridional) [Modificado de Lavina (1991), apud Milani <i>et al.</i> (2006/2007)].	31
Figura 4. Sumário das variações isotópicas do carbono de acordo com Hayes <i>et al.</i> (1989), modificado de Araújo (2001).	38
Figura 5. Estrutura química dos <i>n</i> -alcanos nC_{17} (a) e nC_{18} (b).	40
Figura 6. Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol (Modificado de Peters <i>et al.</i> , 2005). Eh = potencial redox.	42
Figura 7. Estrutura química do esteróide regular com configuração 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20R. R=H (colestanos); R=CH ₃ (ergostanos); R=C ₂ H ₅ (estigmastanos).....	44
Figura 8. Diagrama ternário com a porcentagem relativa dos esteranos C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ , comumente utilizado para avaliação do <i>input</i> de matéria orgânica e ambiente deposicional (modificado de Waples e Machihara, 1991).	44
Figura 9. Estrutura química do diasteranos com configuração 13 α (H), 17 β (H), 20R. R=H (C ₂₇ diasteranos); R=CH ₃ (C ₂₈ diasteranos); R=C ₂ H ₅ (C ₂₉ diasteranos).	45
Figura 10. Estrutura química dos terpanos tricíclicos (a), tetracíclicos (b) e pentacíclicos (c).	46

Figura 11. Estrutura química dos terpanos (a) 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e (b) 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts).....	49
Figura 12. Estrutura química do gamacerano.	49
Figura 13. Estruturas químicas dos carotenoides β -carotano (a) e lexano (b).....	50
Figura 14. Estrutura química dos C ₃₀ 18 α (H), 21R e 21S poliprenóides tetracíclicos. .	51
Figura 15. Estrutura química dos lanostanos de configuração 8 β (H),9 α (H). R=H (C ₃₀ lanostano); R=CH ₃ (C ₃₁ lanostano); R=C ₂ H ₅ (C ₃₂ lanostano).	51
Figura 16. Estruturas químicas do naftaleno (a), e seus homólogos trimetilados 1,2,5-trimetilnaftalenos (b), 1,2,4-trimetilnaftalenos (c), fenantreno (d), e seus homólogos metilados 1-metilfenantreno (e), 2-metilfenantreno (f), 3-metilfenantreno (g) e 9-metilfenantreno (h).....	52
Figura 17. Estrutura química do 1,1,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno.....	54
Figura 18. Estruturas químicas do cadaleno (a), reteno (b), simonellite (c) e sempervirano (d).....	55
Figura 19. Estrutura química dos benzohopanos ciclizados no carbono 20. R=H (C ₃₂ benzohopano); R=CH ₃ (C ₃₃ benzohopano); R=C ₂ H ₅ (C ₃₄ benzohopano); R=C ₃ H ₇ (C ₃₅ benzohopano).....	55
Figura 20. Estrutura química dos aril isoprenóides.	56
Figura 21. Estrutura química dos metiltrimetiltridecil cromans. R ₁ =CH ₃ , R ₂ =H, R ₃ =H (8-metil croman); R ₁ =CH ₃ , R ₂ =H, R ₃ =CH ₃ (5,8-dimetil croman); R ₁ =CH ₃ , R ₂ =CH ₃ , R ₃ =H (7,8-dimetil croman); R ₁ =CH ₃ , R ₂ =CH ₃ , R ₃ =CH ₃ (5,7,8-trimetil croman).	57
Figura 22. Aromatização de esteróides regulares em esteróides monoaromáticos e triaromáticos. Nos triaromáticos, R=H (C ₂₆ TAS); R=CH ₃ (C ₂₇ TAS); R=C ₂ H ₅ (C ₂₈ TAS).	58
Figura 23. Afloramento da pedreira Amaral Machado, próximo à cidade de Saltinho (SP), onde foram coletadas sete amostras da Formação Irati na camada inferior (AMa 1, 5, 7, 11, 17, 23 e 24) e quatro amostras da Formação Serra Alta na camada superior (AMa 25, 26, 28 e 29). Fotografia cedida pelo professor Severiano Ribeiro.	60

Figura 24. Afloramentos da pedreira da SIX, em São Mateus do Sul (PR), onde foram coletadas seis amostras da Formação Irati na camada de folhelho inferior (SM 2.1 a 2.6; esquerda) e sete amostras na camada de folhelho superior (SM 3.1 a 3.7; direita). Fotografia cedida pelo professor Severiano Ribeiro.....	60
Figura 25. Dados de COT e pirólise <i>Rock-Eval</i> para os folhelhos das formações Irati e Serra Alta. A classificação das unidades E e H foram baseadas em Reis <i>et al.</i> (2018).	69
Figura 26. Diagrama do tipo Van Krevelen mostrando a distribuição das amostras em relação ao <i>input</i> orgânico, com querogênios dos tipos I, II e III.....	70
Figura 27. Gráficos de maturidade térmica de (a) $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ versus $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ e (b) $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ versus $C_{31} 22S/(22R + 22S)$	71
Figura 28. Distribuição dos biomarcadores saturados dos folhelhos da Formação Irati a partir do monitoramento seletivo do íon-fragmento <i>m/z</i> 191 em amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos saturados, encontra-se no Apêndice B.....	72
Figura 29. Distribuição dos biomarcadores saturados dos folhelhos da Formação Irati a partir do monitoramento seletivo do íon-fragmento <i>m/z</i> 217 em amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos saturados, encontra-se no Apêndice B.....	73
Figura 30. Difractogramas de raios-X dos folhelhos da Formação Irati, mostrando as diferenças mineralógicas entre amostras da Amaral Machado e São Mateus do Sul. Sme=Esmeclita; Ill=Illita; Ms=Moscovita; Gp=Gipsita; Qz=Quartzo; Py=Pirita.	76
Figura 31. Pirogramas de amostras representativas da Amaral Machado com destaque para os “ombros” nos picos S2 nas amostras da base, principalmente AMa 1 e 5.....	78
Figura 32. $\delta^{13}C$, TAR, TPP/Dia27, Hop/Est, C_{29}/C_{27} Est (como indicativos de <i>input</i> de matéria orgânica), Gam/ $C_{30}H$, $\beta C/C_{30}H$, Lex/ $C_{30}H$ e porcentagens de S e pirita (como	

indicativos de condições físico-químicas) mostrando o comportamento do paleoambiente deposicional dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta.	82
Figura 33. Distribuição das amostras em relação ao <i>input</i> orgânico com base no gráfico $C_{21}/C_{23}TT$ versus $(C_{20}+C_{21})/(C_{23}+C_{24})TT$	83
Figura 34. Distribuição dos C_{27} diasteranos, TPP, e C_{32} lanostano nos cromatogramas do íon-fragmento m/z 259 de amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos saturados, encontra-se no Apêndice B.	85
Figura 35. Gráfico de Pr/nC_{17} versus F/nC_{18} mostrando a classificação das amostras da Formação Irati de acordo com o tipo da matéria orgânica e as condições de oxidação do ambiente deposicional.	88
Figura 36. Cromatogramas (CG-DIC) de amostras representativas de folhelhos das formações Irati e Serra Alta. Pr: pristano; F: Fitano; nC_{15} , nC_{17} , nC_{19} , nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} : alcanos normais.	89
Figura 37. Espectro de massas do lexano, obtido da amostra SM 3.1.	90
Figura 38. Espectro de massas do lanostano, obtido da amostra SM 3.4.	93
Figura 39. Gráfico da análise de componentes principais, com os componentes principais 1 e 2 (PC1 e PC2) agrupando as amostras em quatro grupos, com base em suas características geoquímicas.	94
Figura 40. Gráfico de escores com variáveis discriminantes e pesos dos dois componentes principais mais significativas para matriz de 24x10.	96
Figura 41. Análise hierárquica de cluster agrupando as amostras em cinco grupos, onde os grupos G1, G3 e G4 são caracterizados por alta contribuição terrestre, enquanto os grupos G3 e G5 têm características de maior contribuição marinha.	96
Figura 42. Distribuição dos esteróides triaromáticos no cromatograma do íon-fragmento m/z 231 em amostras representativas da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A	

tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.	99
Figura 43. Distribuição dos trimetilnaftalenos no cromatograma do íon-fragmento m/z 170 em amostras representativas da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.	101
Figura 44. Gráfico de TDE-1 <i>versus</i> C_{28}/C_{26} TAS mostrando valores mais altos, em cada afloramento, para as amostras com maior contribuição terrestre interpretadas com base em análises geoquímicas convencionais (amostras G2 e G4).	102
Figura 45. Espectros de massas do simonellite (a) e do sempervirano (b), obtidos das amostras SM 3.6 e SM 2.3, respectivamente.	103
Figura 46. Cromatogramas do íon-fragmento m/z 237 mostrando a abundância relativa do simonellite e do sempervirano em amostras representativas da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C. ...	103
Figura 47. Gráfico (Sim + Semp)/ C_{26} TAS <i>versus</i> C_{28}/C_{26} TAS mostrando aumento da contribuição terrestre em direção às amostras dos grupos G2 e G4.	104
Figura 48. Espectros de massas dos C_{32} , C_{33} , C_{34} (amostra SM 3.6) e C_{35} (amostra AMA 5) benzohopanos.	106
Figura 49. Cromatogramas do íon-fragmento m/z 191 mostrando a distribuição dos C_{32} - C_{35} benzohopanos em amostras dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.	107
Figura 50. Gráficos (a) C_{32-33}/C_{32-35} benzohopanos <i>versus</i> $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, (b) $C_{29} 20S/(20S + 20R)$, e (c) $C_{31} 22S/(22S + 22R)$ mostrando as amostras AMA 1, 5 e 7 mais evoluídas termicamente que as demais.	108
Figura 51. Sobreposição dos cromatogramas reconstruídos dos íons-fragmentos m/z 121, 135 e 149, exemplificando a distribuição dos 8-metil, 5,8- e 7,8-dimetil, e 5,7,8-	

trimetil metiltrimetiltridecil cromans na amostra representativa SM 2.1. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.	109
Figura 52. Espectros de massas dos metiltrimetiltridecil cromans 8-metil (coletado na amostra SM 2.1), 5,8- e 7,8-dimetil, e 5,7,8-trimetil (coletados na amostra SM 2.3)..	110
Figura 53. Diagrama ternário dos metil, dimetil e trimetil MTTCs sugerindo diminuição da salinidade dos folhelhos da Formação Irati em direção ao topo dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul.	111
Figura 54. Cromatograma do íon fragmento m/z 133 mostrando a distribuição dos aril isoprenóides (C_{14} - C_{29}) em amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.	112
Figura 55. Cromatograma do íon-fragmento m/z 223 (amostra representativa SM 3.6), onde é possível detectar o C_{18} 1,1,7,8- tetrametil-1,2,3,4- tetrahydrofenantreno (THP).	113
Figura 56. Espectro de massas do tetrahydrofenantreno obtido da amostra representativa SM 3.6 da Formação Irati.	114
Figura 57. Gráfico C_{28}/C_{26} TAS versus RAI mostrando as amostras G2 + G4 com maior contribuição terrestre, depositadas sob aumento da persistência da PZE.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Escalas para diferentes parâmetros de avaliação qualitativa da matéria orgânica (Espitalié <i>et al.</i> , 1986).....	37
Tabela 2. Códigos e alturas das amostras coletadas (da base para o topo) nos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul.....	61
Tabela 3. COT, conteúdo de enxofre (S) e dados de pirólise <i>Rock-Eval</i> , usados para a interpretação dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta.	68
Tabela 4. Valores dos parâmetros calculados para os folhelhos da Formação Irati e Serra Alta, baseados nos biomarcadores saturados.....	74
Tabela 5. Percentuais de minerais da análise de raios-X de rocha total dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta (amostras AMa 25, 26, 28 e 29).....	77
Tabela 6. Razões entre biomarcadores aromáticos usadas para caracterização dos folhelhos da Formação Irati.....	98

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

AMa	Amaral Machado
β C	β -carotano
C ₃₀ H	C ₃₀ hopano
CG-DIC	cromatografia gasosa com detector por ionização de chama
CG-EM	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
COT	carbono orgânico total
Dia27	diasteranos C ₂₇
diMe	dimetil
Est	esterano
Gam	gamacerano
Gp	gipsita
HC	hidrocarboneto
HCA	análise de agrupamento hierárquico (do inglês, <i>hierarchical cluster analysis</i>)
Hop	hopano
HPA	hidrocarboneto policíclico aromático
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IH	índice de hidrogênio
Illt	illita
IO	índice de oxigênio
LEPETRO	Laboratório de Estudos do Petróleo
Lex	lexano
Me	metil
min	minuto
MO	matéria orgânica
MP	metilfenantreno (do inglês, <i>methylphenanthrene</i>)
MPI-1	índice de metilfenantreno - 1 (do inglês, <i>methylphenanthrene index</i>)
Ms	moscovita
MTTC	metiltrimetiltridecil cromans
NSO	Nitrogênio, Enxofre, Oxigênio
P	fenantreno (do inglês <i>phenanthrene</i>)
PC	componente principal (do inglês, <i>principal component</i>)

PCA	análise de componentes principais (do inglês, <i>principal component analysis</i>)
PDB	<i>Peedee Formation Belemnitella americana</i>
Pr/F	pristano/fitano
Py	pirita
PZE	zona fótica euxínica (do inglês, <i>photic zone euxinia</i>)
Qz	quartzo
RAI	razão aril isoprenóides
RC	razão croman
S	enxofre
SIM	monitoramento seletivo de íons (do inglês, <i>selected ion monitoring</i>)
Sim	simonellite
Semp	sempervirano
SIX	Unidade de Industrialização de Xisto da Petrobras
SM	São Mateus do Sul
Sme	esmectita
SP	São Paulo
TAR	razão terrígenos/aquáticos (do inglês, <i>terrigenous/aquatic ratio</i>)
TAS	esteroides triaromáticos (do inglês, <i>triaromatic steroids</i>)
TET	terpano tetracíclico
THP	tetrahidrofenantreno (do inglês, <i>tetrahydrophenanthrene</i>)
Tm	trisorhopano
T _{MAX}	temperatura máxima
TMN	trimetilnaftaleno
TPP	poliprenóides tetracíclicos (do inglês, <i>tetracyclic polyprenoids</i>)
triMe	trimetil
Ts	trisorneohopano
TT	terpano tricíclico
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFBA	Universidade Federal da Bahia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos específicos.....	24
3. CONTEXTO GEOLÓGICO	26
3.1. Bacia do Paraná.....	26
3.2. Formação Irati.....	29
3.2.1. Paleoambiente deposicional e geoquímica	31
4. FUNDAMENTOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA E DO PETRÓLEO	35
4.1. Biomarcadores	39
4.1.1. Biomarcadores saturados	40
4.1.2. Biomarcadores aromáticos	51
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
5.1. Amostragem.....	59
5.2. COT, enxofre e pirólise <i>Rock-Eval</i>	61
5.3. Extração e separação.....	62
5.4. Difração de raios-X.....	63
5.5. Composição de isótopos estáveis de carbono.....	63
5.6. Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama	64
5.7. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa	64
5.8. Análise de componente principal e cluster hierárquico	66
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67

6.1. Avaliação geoquímica clássica.....	67
6.1.1. COT e pirólise <i>Rock-Eval</i>	67
6.1.2. Maturidade termal	70
6.1.3. Paleoambiente deposicional	80
6.1.4. Análise estatística multivariada	93
6.2. Análises geoquímicas através de biomarcadores aromáticos.....	97
7. CONCLUSÕES	116
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA	118
9. TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
APÊNDICE A - Procedimentos de cálculos dos parâmetros utilizados para a caracterização do paleoambiente deposicional da Formação Irati.....	132
APÊNDICE B - Compostos detectados na fração de hidrocarbonetos saturados	134
APÊNDICE C - Compostos detectados na fração de hidrocarbonetos aromáticos	135
APÊNDICE D - Espectro de massas do lexano tentativamente identificado nesse trabalho (a) de acordo com o espectro reportado em Jiang e Fowler (1986) (b)	136
APÊNDICE E - Espectro de massas do lanostano tentativamente identificado nesse trabalho (a) de acordo com o espectro reportado em Chen <i>et al.</i> (1989) (b)	136
APÊNDICE F - Espectro de massas do simonellite (a) e do sempvirano (b) tentativamente identificados nesse trabalho de acordo com o espectro reportado em Wakeham <i>et al.</i> (1980) (c)	137

APÊNDICE G - Espectros de massas dos benzohopanos C₃₂-C₃₅ tentativamente identificados nesse trabalho (a) de acordo com os espectros reportados por Hussler <i>et al.</i> (1984) (b).....	138
APÊNDICE H - Espectros de massas dos metiltrimetiltridecil cromans 8-metil, 5,8- e 7,8-dimetil, e 5,7,8-trimetil tentativamente identificados nesse trabalho (a) de acordo com os espectros reportados por Sinninghe Damsté <i>et al.</i> (1987) (b)...	139
APÊNDICE I - Espectro de massas do 1,1,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahydrofenantreno (THP) tentativamente identificados nesse trabalho (a) de acordo com o espectro reportados por Azevedo <i>et al.</i> (1992) (b)	140
APÊNDICE J - Artigos publicados e resumos de congressos.....	141
APÊNDICE K - Cromatogramas dos íons-fragmentos da fração saturada <i>m/z</i> 125, 191, 217 e 259 para amostras da base e do topo dos afloramentos das formações Irati e Serra Alta	148
APÊNDICE L - Cromatogramas dos íons-fragmentos da fração aromática <i>m/z</i> 133, 170, 191, 223, 231 e 237 de amostras da base e do topo dos afloramentos da Formação Irati.....	163

1. INTRODUÇÃO

O entendimento do contexto deposicional de folhelhos betuminosos é de suma importância para a reconstrução paleoambiental de bacias sedimentares e predição de ocorrência de rochas geradoras (Arthur e Sageman, 1994). Diversos fatores, tais como produtividade primária, taxa de sedimentação, salinidade e eustasia, influenciam no conteúdo de carbono orgânico total (COT), sendo a ausência de oxigênio na água um dos mais importantes (Tyson e Pearson, 1991).

A Bacia do Paraná é uma bacia paleozóica intracratônica, situada na porção centro-leste da América do Sul, cuja evolução contou com ciclos de subsidência acelerada induzidos por episódios orogênicos (Zalán *et al.*, 1990). Esses ciclos permitiram incursões marinhas no paleocontinente Gondwana, resultando na deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica (MO), como os folhelhos negros da Formação Irati, num mar anóxico epicontinental (Araújo *et al.*, 2001; Milani *et al.*, 2007).

A Formação Irati reúne rochas com um dos conjuntos de condições geoquímicas mais favoráveis do mundo para uma rocha geradora de excelente potencial, com um conteúdo de MO do tipo I/II atingindo mais de 25% (Mello *et al.*, 1993; Reis *et al.*, 2018; Nascimento *et al.*, 2021). Essa é a razão pela qual seus folhelhos betuminosos têm sido objeto de inúmeros estudos ao longo das últimas décadas (Cerqueira e Santos Neto, 1986; Zalán *et al.*, 1990; Santos Neto *et al.*, 1992; Santos Neto e Cerqueira, 1993; Araújo *et al.*, 2000; Araújo *et al.*, 2001; Santos *et al.*, 2003, 2006; Corrêa e Pereira, 2005; Rodrigues *et al.*, 2010; Alferes *et al.*, 2011; Rocha-Campos *et al.*, 2011, Reis e Rodrigues, 2014;

Goldberg e Humayun, 2016; Reis *et al.*, 2018; Holanda *et al.*, 2019; Martins *et al.*, 2020a, 2020b, 2020c; Santos *et al.*, 2020; Bastos *et al.*, 2021; Nascimento *et al.*, 2021). No entanto, ainda existem debates a respeito das condições físico-químicas que permitiram a acumulação e preservação de folhelhos tão ricos em MO.

Enquanto a maioria dos trabalhos propõe um ambiente normal a hipersalino para a deposição da Formação Irati, tendo como base análises faciológicas, conteúdo fossilífero, e parâmetros geoquímicos orgânicos e inorgânicos (Rodrigues e Quadros, 1976; Cerqueira e Santos Neto, 1986 e 1990; Santos Neto, 1993), outros sugerem que ela tenha acontecido num ambiente de água doce ou salobra, com base na quase completa ausência de elementos marinhos diagnósticos em análises palinológicas, e nos dados de geoquímica orgânica e isótopos estáveis (Mendes *et al.*, 1966; Petri e Coimbra, 1982; Correa da Silva e Cornford, 1985; Faure e Cole, 1999). No entanto é importante pontuar que as divergências nas interpretações podem estar relacionadas a fatores como a localização das amostras na bacia e a evolução tecnológica do conhecimento.

De acordo com Araújo *et al.* (2001), oscilações no potencial redox ambiental, na taxa de produtividade primária e na variação relativa do nível do mar levaram à existência de heterogeneidades composicionais, que foram refletidas em diferentes fácies orgânicas encontradas nessa unidade. Para interpretar essas diferenças nas condições deposicionais do paleoambiente da Formação Irati, indicadores geoquímicos baseados no conteúdo de carbono orgânico, isótopos estáveis de carbono, resultados de pirólise *Rock-Eval* e biomarcadores saturados têm sido usados (e.g., Reis *et al.*, 2018; Martins *et al.*, 2020a). Mais recentemente, Goldberg e Humayun (2016) adotaram, ainda,

elementos redox-sensitivos para inferir o grau de oxigenação da coluna d'água durante a deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati, sugerindo que a deposição deles tenha ocorrido em um corpo d'água com salinidade estratificada e episódios anóxicos nas águas de fundo.

Em adição aos biomarcadores saturados usados nas análises geoquímicas convencionais, biomarcadores aromáticos, embora pouco utilizados em estudos da Formação Irati, podem desempenhar um importante papel na interpretação do *input* orgânico, grau de maturidade térmica e condições paleoredox ambientais. Compostos aromáticos detectados pela primeira vez na Formação Irati mostraram que a entrada de água doce no Golfo do Irati desencadeou uma grande proliferação de algas, estratificação da coluna d'água e zona fótica euxínica, conseqüentemente aumentando a contribuição de MO continental no paleoambiente deposicional marinho restrito (Martins *et al.*, 2019, 2020b, 2020c; Nascimento *et al.*, 2021).

Levando-se em consideração os fatores mencionados, a revisão dos estudos na caracterização geoquímica dos folhelhos betuminosos é de suma importância para a atualização do entendimento das heterogeneidades físico-químicas da Formação Irati, possibilitando que sejam traçados análogos em outras bacias sedimentares, além de refinar a correlação das rochas geradora com os óleos dos reservatórios da Formação Pirambóia.

2. OBJETIVOS

O objetivo dessa pesquisa foi interpretar as condições físico-químicas que atuaram no paleoambiente deposicional da Formação Irati utilizando uma série de indicadores geoquímicos, incluindo biomarcadores saturados e aromáticos detectados pela primeira vez nesses folhelhos.

2.1. Objetivos específicos

Para se alcançar o objetivo principal, os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Caracterizar o paleoambiente deposicional, o *input* e maturidade térmica da MO da Formação Irati através de parâmetros orgânicos, como o conteúdo de COT; S1, S2, T_{MAX}, IH e IO, obtidos pela técnica de pirólise *Rock-Eval*; razões entre isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$); e razões diagnósticas de biomarcadores saturados;
2. Utilizar parâmetros inorgânicos, como a concentração de enxofre (S) e a composição mineralógica, para avaliar as condições de oxirredução e o tipo de MO do paleoambiente deposicional da Formação Irati;
3. Caracterizar a fonte da MO e o ambiente deposicional da Formação Serra Alta, sobrejacente à Formação Irati, de forma a entender as variações nas condições paleoambientais que levaram ao fim da deposição dos folhelhos ricos em MO da Formação Irati;
4. Aplicar análises estatísticas multivariadas (análise de componente principal e análise hierárquica de grupos), tendo como base os dados

geoquímicos orgânicos e inorgânicos descritos anteriormente, a fim de agrupar as amostras de acordo com suas características geoquímicas relacionadas ao *input* orgânico e ao paleoambiente de deposição;

5. Utilizar biomarcadores aromáticos, buscando novas razões diagnósticas para caracterizar, de forma inédita, a origem e a maturidade térmica da MO e, indiretamente, o paleoambiente deposicional dos sedimentos da Formação Irati;
6. Integrar os dados geoquímicos orgânicos e inorgânicos, segmentando os afloramentos estudados com base nas mudanças geoquímicas observadas, de forma a correlacionar as diferentes fácies orgânicas da Formação Irati com os eventos de estratificação da coluna d'água, anoxia e grande preservação de MO durante sua deposição.

3. CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica, localizada na porção centro-leste do continente sul-americano, que se estende por aproximadamente 1,5 milhão de quilômetros quadrados pelos territórios de Brasil, Uruguai, Argentina e Paraguai (Figura 1; Milani, 2004). Suas unidades compreendem depósitos sedimentares paleozoicos, mesozoicos e cenozoicos, associados a rochas vulcânicas eocretácicas (Zalán *et al.*, 1990; Milani *et al.*, 2007).

White (1908) estabeleceu a primeira coluna estratigráfica da bacia e, desde então, dezenas de outras se sucederam. Deste modo, este trabalho assumiu como referência principal, no que diz respeito à estratigrafia da Bacia do Paraná, o trabalho de Milani *et al.* (2007), que reconheceu seis supersequências no registro estratigráfico da bacia. Essas foram definidas sob a forma de pacotes de rochas limitados por discordâncias regionais, que representam longos períodos de erosão ou não deposição durante a história geológica da bacia. As supersequências são caracterizadas por: (I) ciclos transgressivo-regressivos paleozoicos, representados pelas supersequências Rio Ivaí (Ordoviciano a Siluriano), Paraná (Devoniano) e Gondwana I (Carbonífero a Eotriássico); e (II) ciclos de continentalização dos sistemas deposicionais, associados com forte magmatismo, representados pelas supersequências Gondwana II (Meso a Neotriássico); Gondwana III (Neojurássico a Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (Figura 2).

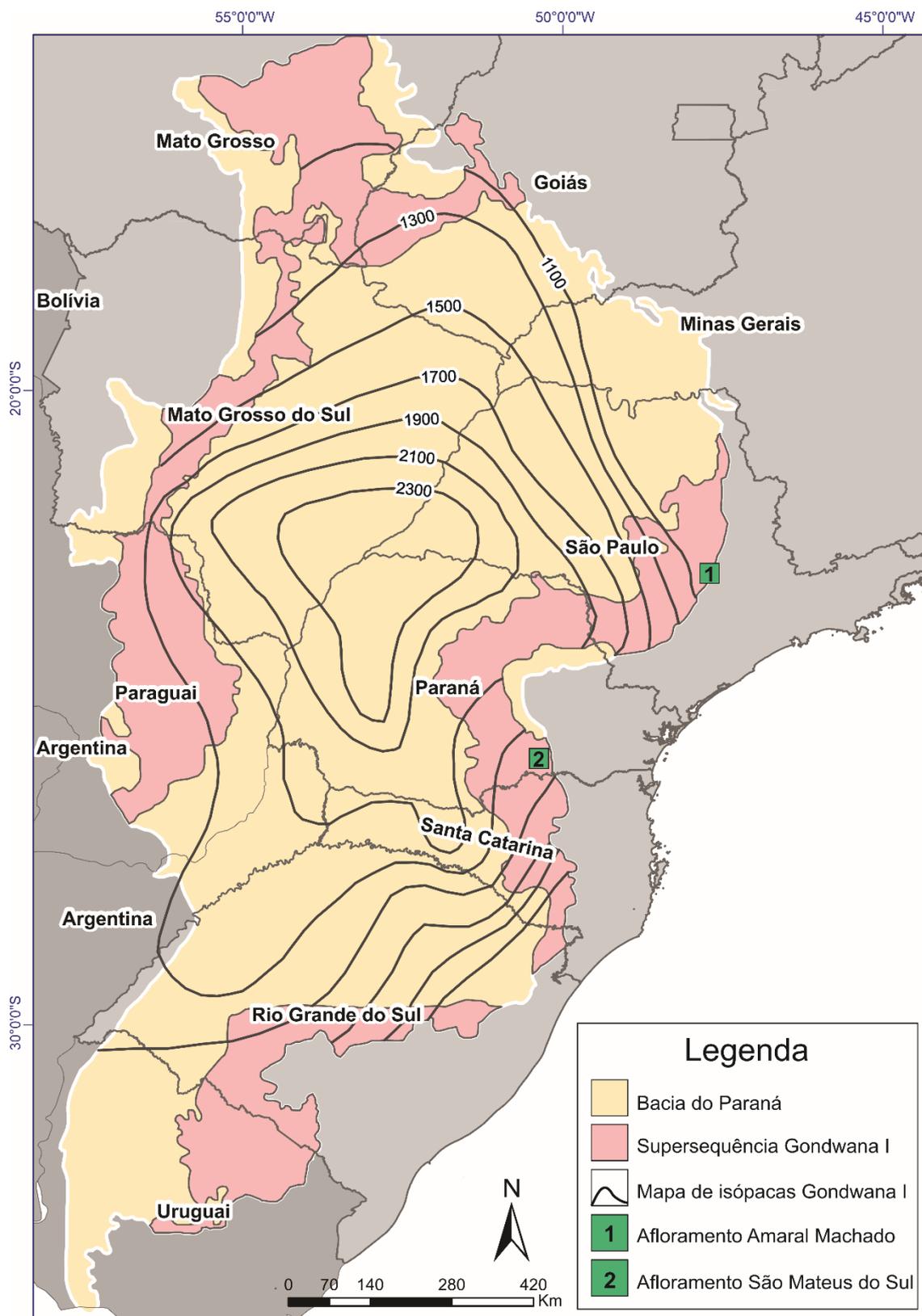


Figura 1. Localização da Bacia do Paraná, com área aflorante e espessura da Supersequência Gondwana I e afloramentos das amostras de folhelho da Formação Irati [Amaral Machado (1) e São Mateus do Sul (2)] utilizadas neste trabalho (Modificado de Milani, 2004).

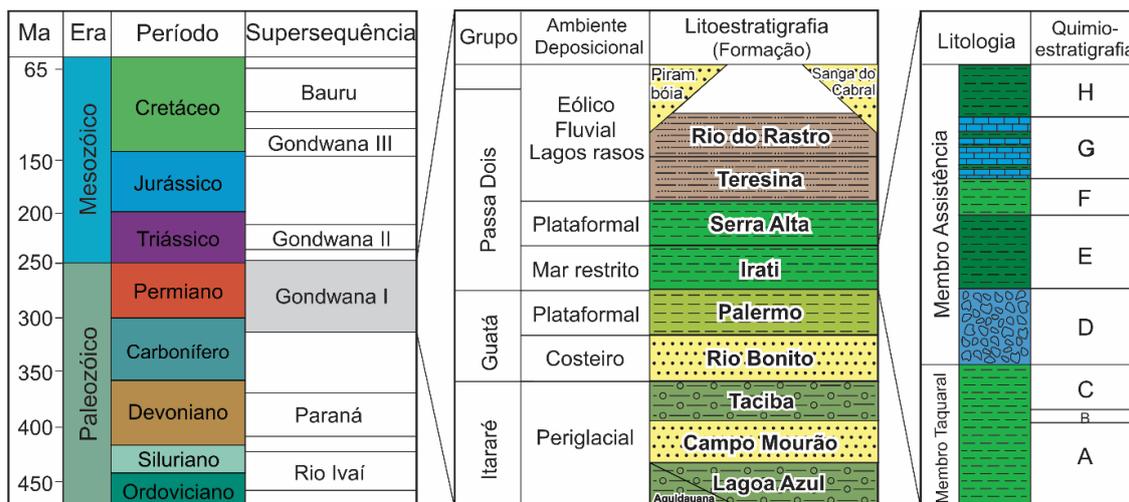


Figura 2. Estratigrafia simplificada da Bacia do Paraná, com ênfase na Supersequência Gondwana I, mostrando os Membros Taquaral e Assistência da Formação Irati (modificada de Milani *et al.*, 2007) e suas unidades quimioestratigráficas baseadas em Reis *et al.* (2018).

De acordo com Milani *et al.* (2007), a Supersequência Gondwana I, que abriga o sistema petrolífero Irati-Pirambóia, tem aproximadamente 2.300 metros de espessura e caracteriza um completo ciclo transgressivo-regressivo, que foi resultado da invasão e posterior saída do Oceano Pantalassa do interior do continente. Ela começou com a deposição de sedimentos periglaciais do Grupo Itararé, passando por depósitos costeiros e plataformais do Grupo Guatá e da base do Grupo Passa Dois, finalmente alcançando condições continentais com a deposição dos sedimentos lacustres, fluviais e eólicos do topo do Grupo Passa Dois (Figura 2). Nesse contexto, o episódio regressivo neo-permiano propiciou a formação de um ambiente marinho restrito, que foi definido como “Golfo Irati” (Milani, 1997).

Como o foco deste trabalho é discutir as condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Irati, a evolução tectono-estratigráfica

da Bacia do Paraná não será detalhada. Estudos aprofundados nesse tema podem ser encontrados em Zalán *et al.* (1990) e Milani *et al.* (2007).

3.2. Formação Irati

A Formação Irati, de idade Artinskiana-Kunguriana (período Permiano), está localizada na base do Grupo Passa Dois que, por sua vez, constitui o topo da Supersequência Gondwana I (Santos *et al.*, 2006; Rocha-Campos *et al.*, 2011). Sua área aflorante inicia-se no estado de São Paulo e prolonga-se por aproximadamente 1.700 km até a fronteira do Brasil com o Uruguai e o Paraguai. De acordo com Corrêa e Pereira (2005), a espessura de seus depósitos varia de 20 a 30 metros, em afloramentos no estado de São Paulo, e aumenta para até 70 metros em sondagens situadas no meio da bacia.

A Formação Irati é comumente dividida em dois membros: Taquaral e Assistência (Barbosa e Gomes, 1958). O Membro Taquaral, na base, é caracterizado por um ambiente marinho de salinidade normal, com conexão restrita com o oceano, enquanto o Membro Assistência, no topo, estaria relacionado à implantação de rampas inclinadas para sudoeste, conectadas ao Pantalassa apenas na região mais meridional do paleocontinente (Santos Neto e Cerqueira, 1993; Araújo *et al.*, 2001; Rodrigues *et al.*, 2010).

Milani *et al.* (2007) descreve que a porção nordeste da bacia, ou seja, a mais proximal da rampa, caracteriza-se pela acumulação de carbonatos e evaporitos relacionados a uma efetiva restrição à circulação de águas, que culminou por desenvolver um contexto hipersalino. Em contradição, condições de deposição mais profundas são interpretadas para as regiões meridionais da bacia, onde folhelhos pirobetuminosos predominam (Figura 3). As intercalações

rítmicas de níveis carbonáticos e de folhelhos betuminoso são evidência das alternâncias cíclicas entre climas secos e úmidos, juntamente com mudanças no nível do mar (Araújo *et al.*, 2001). O Golfo do Irati foi inundado durante a acumulação dos folhelhos da Formação Serra Alta, unidade representante da última incursão marinha na Bacia do Paraná, que é marcada pela presença de folhelhos não-betuminosos, depositados num contexto de trato de sistemas de mar alto, com pronunciada diminuição dos valores de COT e enxofre (Gama Jr., 1979; Araújo *et al.*, 2001).

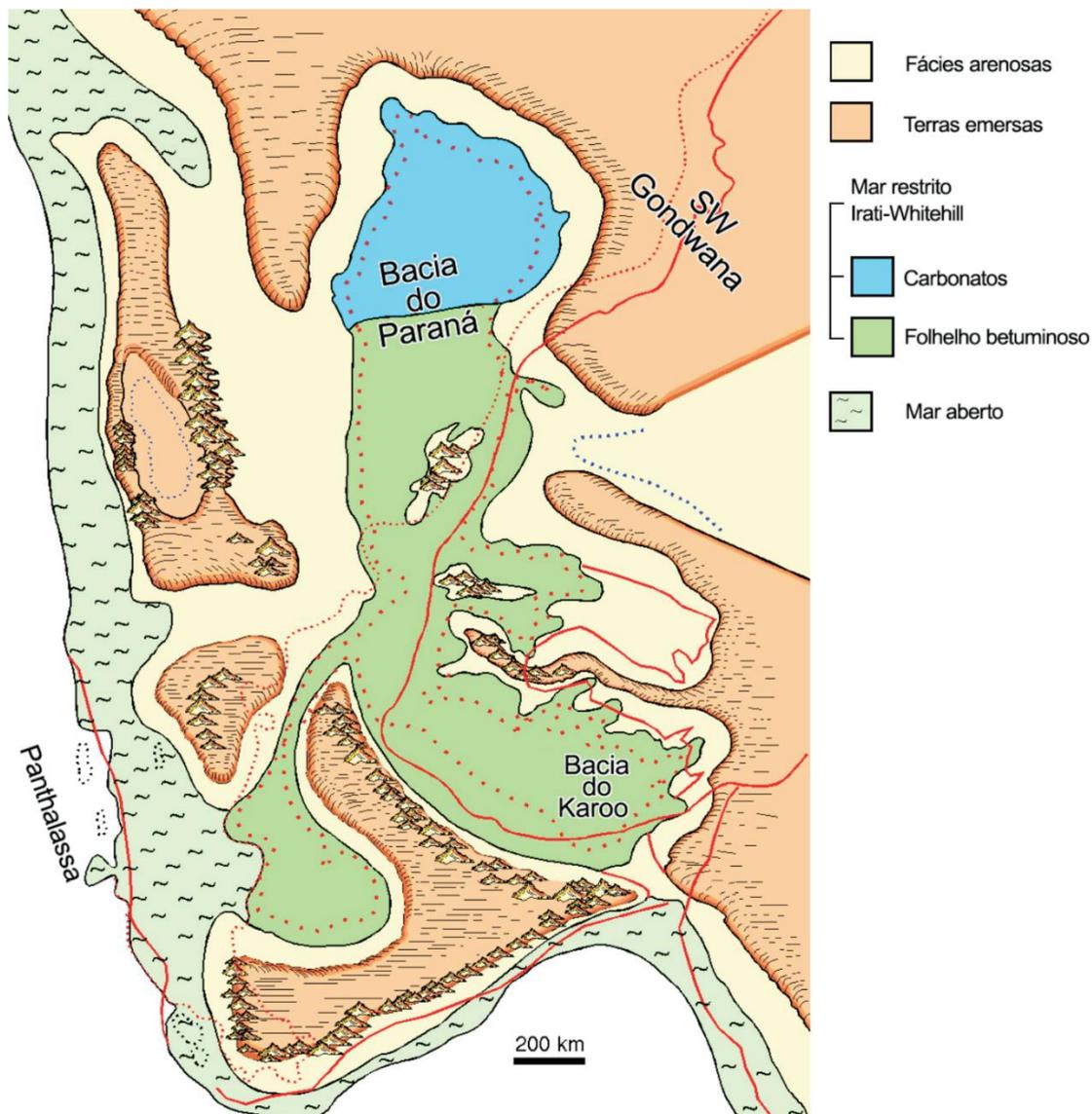


Figura 3. Configuração do "Golfo do Irati" durante o Permiano apresentando regiões com deposição de carbonatos (porção nordeste) e folhelhos ricos em MO (porção meridional) [Modificado de Lavina (1991), apud Milani *et al.* (2006/2007)].

3.2.1. Paleoambiente deposicional e geoquímica

A Formação Irati é uma das unidades com rochas de maior conteúdo orgânico acumulado no mundo, apresentando teores de MO que alcançam mais de 25% (Mello *et al.*, 1993; Alferes *et al.*, 2011; Reis *et al.*, 2018). Apesar de seu excelente potencial gerador, esses folhelhos são imaturos em grande parte da bacia, em função do baixo soterramento sofrido, sendo passíveis de geração de

óleo apenas de forma industrial (Zalán *et al.*, 1990; Milani e Zalán, 1999; Milani *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2020b). Entretanto, em algumas regiões da bacia, o calor fornecido por intrusões de diabásio cretácicas propiciou a maturação necessária para a geração de forma atípica (Cerqueira e Santos Neto, 1986; Araújo *et al.*, 2000; Corrêa e Pereira, 2005; Thomaz Filho *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009).

Por tratar-se de um ambiente restrito, localizado numa bacia intracratônica, muitos autores interpretam a deposição da Formação Irati em águas doces ou salobras com base na pronunciada contribuição continental e na ausência de elementos diagnósticos marinhos em análises faciológicas e palinológicas (Mendes *et al.*, 1966; Petri e Coimbra, 1982; Correa da Silva e Cornford, 1985; Faure e Cole, 1999). Outros autores acreditam num modelo de deposição em ambiente marinho restrito normal a hipersalino, com base no conteúdo fossilífero e em parâmetros geoquímicos orgânicos e inorgânicos (Rodrigues e Quadros, 1976; Cerqueira e Santos Neto, 1986 e 1990; Mello e Katz, 1993; Santos Neto, 1993; Reis *et al.*, 2018; Martins *et al.*, 2020b, 2020c; Santos *et al.*, 2020).

Entre os parâmetros utilizados na interpretação das condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Irati que sugerem ambiente hipersalino e redutor, estão a presença de β -carotano e isoprenóides acíclicos (principalmente iC_{25} e iC_{30}), a elevada abundância de gamacerano em relação aos hopanos, baixas razões de pristano/fitano (Pr/F), e a variação dos valores de isótopos de carbono (-19‰ e -26‰; Santos Neto, 1993; Araújo, 2001). Adicionalmente, Araújo (2001) sugeriu que valores de $\delta^{13}C$ menos negativos (-22 a -25‰) nos folhelhos da Formação Irati, associados a altos valores de COT

(> 15%), do índice de hidrogênio (> 700 mg HC/g COT) e do teor de enxofre (> 8%), estariam associados com MO amorfa autóctone, depositada num contexto de trato de sistemas transgressivo, enquanto valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ ($\approx -27\text{‰}$) e dos demais parâmetros, seriam oriundos de MO continental alóctone, depositada num contexto de trato de sistemas de mar alto.

Mais recentemente, Goldberg e Humayun (2016), usando elementos redox-sensitivos, sugeriram que a Formação Irati tenha sido depositada em um corpo d'água com salinidade estratificada, com um balanço de água positivo em condições predominantemente disóxica/óxica, com episódios temporariamente anóxicos nas águas de fundo. Os estudos de Martins *et al.* (2019, 2020b, 2020c) corroboraram essa interpretação, associando as mudanças no paleoambiente deposicional da Formação Irati com incursões de água doce no Golfo do Irati, que teriam gerado estratificação da coluna d'água e uma zona fótica euxínica, permitindo grande acumulação e preservação da MO depositada junto aos sedimentos.

De acordo com Araújo *et al.* (2001), os parâmetros geoquímicos nas sequências Irati oscilaram em função da variação relativa do nível do mar, da taxa de produtividade primária e do potencial redox ambiental. Esses fatores culminaram na alternância de ciclos de lentas subidas do nível do mar, aumentando a salinidade e o desenvolvimento de condições de fundo desóxico-anóxico; e ciclos de subidas aceleradas do nível do mar, que teriam propiciado o aumento da anoxia, vinculando-se ao aumento relativo da taxa de produtividade primária.

A geometria heterogênea da Bacia do Paraná na época de deposição da Formação Irati, favorecendo a presença de rochas terrígenas ao sul e

carbonáticas e evaporíticas ao norte, também propiciou o desenvolvimento de diferentes fácies orgânicas que têm sido caracterizadas por diversos estudos geoquímicos (e.g., Araújo *et al.* 2001; Alferes *et al.*, 2011; Reis *et al.*, 2018).

Reis *et al.* (2018) dividiram esses sedimentos em oito unidades quimioestratigráficas (A a H), com base no seu conteúdo orgânico total (COT), valores de resíduo insolúvel e conteúdo de biomarcadores saturados. De acordo com esse estudo, os folhelhos betuminosos da Formação Irati estão localizados nas unidades E e H, que representam tratos de sistemas transgressivos de quarta ordem (Araújo *et al.*, 2001).

4. FUNDAMENTOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA E DO PETRÓLEO

O entendimento das condições deposicionais de uma rocha geradora é de suma importância para as avaliações geoquímicas do petróleo, uma vez que ele é derivado da degradação da MO depositada junto aos sedimentos em diferentes ambientes deposicionais (Tissot e Welte, 1984). Por isso, a indústria petrolífera analisa uma grande quantidade de dados geoquímicos a fim de interpretar, com o máximo de certeza, o potencial gerador das rochas, levando em consideração o tipo de MO que as compõem, bem como sua maturação e as condições ambientais em que foram depositadas.

A composição química do petróleo pode variar significativamente devido a fatores relacionados à rocha geradora, como a origem da MO, o potencial redox-ambiental e a história de soterramento e maturidade termal dessas rochas (Peters *et al.*, 2005). Entre os elementos químicos mais abundantes no petróleo estão o carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio (Barker, 1985). De acordo com sua composição molecular, ainda, o petróleo é dividido em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, sendo as duas últimas compostas por moléculas polares (NSO; Killops e Killops, 2005).

Existem técnicas analíticas e parâmetros geoquímicos específicos para a caracterização de óleos e extratos oleosos de rochas geradoras. O COT, por exemplo, avalia a quantidade de MO acumulada na rocha geradora de petróleo. São consideradas rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos aquelas que apresentam COT superior a 1% (Peters e Cassa, 1994). Altas concentrações de enxofre, por sua vez, são reportadas em ambientes deposicionais de

folhelhos betuminosos, onde há maior preservação da MO sob condições redutoras (Leventhal, 1987; Arthur e Sageman, 1994; Jørgensen *et al.*, 2019).

Holanda *et al.* (2019) correlacionaram altos valores de COT e S em folhelhos da Formação Irati com porcentagens maiores dos minerais analcima, gipsita e pirita, remetendo a presença desses minerais a condições redutoras e hipersalinas (Droste, 1961; Correa da Silva e Cornford, 1985; Warren, 1999; Goldberg e Humayun, 2016). Além disso, a presença de argilominerais em rochas geradoras tem sido usada para caracterizar sua maturidade térmica, uma vez que eles podem agir como catalisadores das reações químicas que ocorrem durante as etapas de transformação da MO em petróleo (Brooks, 1952; Yang e Horsfield, 2016).

Analisando a fração de argilominerais de amostras da Formação Irati na mesma região da Pedreira Amaral Machado, Santos Neto (1993) notou a presença de minerais interestratificados illita/esmectita com grandes porcentagens de esmectita (> 95%). Tais teores podem sugerir que a formação não atingiu temperaturas suficientes para a ocorrência da ilitização, devido ao seu baixo grau de soterramento. Santos Neto (1993) ainda destaca que a presença de esmectitas trioctaédricas também pode estar associada à presença de material vulcânico, como reportado previamente por alguns autores (Papke, 1970; Regis, 1978), fato este que pode ser corroborado pelas evidências de quedas de cinzas vulcânicas durante o Permiano na Bacia do Paraná.

Os parâmetros obtidos através da pirólise *Rock-Eval* também podem indicar a maturidade térmica da MO (a partir dos valores de T_{MAX}), além do potencial gerador e o tipo de querogênio encontrado na geradora (a partir do S₂, IH e IO). Os valores estabelecidos como escala para qualificar a MO com relação

ao potencial gerador (S2), tipo de hidrocarboneto propenso a ser produzido (IH) e maturidade térmica (T_{MAX}) foram sugeridos por Espitalié *et al.* (1986) e estão destacados na tabela 1.

Tabela 1. Escalas para diferentes parâmetros de avaliação qualitativa da matéria orgânica (Espitalié *et al.*, 1986).

Potencial gerador da MO - S2 (mg HC/g rocha)	
Baixo	< 2
Moderado	2 - 5
Bom	5 - 10
Excelente	> 10
Tipo de hidrocarboneto - IH (mg HC/g COT)	
potencial gerador de gás	< 200
potencial gerador de gás e condensado	200 - 300
potencial gerador de óleo	> 300
Maturidade térmica - T_{MAX} (°C)	
Imatura	< 440
Matura	440 - 470
Senil	> 470

Análises isotópicas de carbono também podem gerar informações importantes sobre a MO e o meio onde elas se depositaram, auxiliando na interpretação de estudos paleoambientais (Yamamoto *et al.* 2010). De acordo com o esquema de Hayes *et al.* (1989), modificado por Araújo (2001; Figura 4), o sumário das variações isotópicas do carbono considera o CO_2 como reagente inicial e as fases carbonática ($CaCO_3$) e orgânica (COT) das rochas sedimentares como produto final. Portanto, as alterações isotópicas entre os carbonos orgânico e inorgânico são relacionadas diretamente ao fracionamento isotópico que resultam nos valores de $\delta^{13}C$ da fase mineral carbonática e da matéria orgânica autóctone (Hayes *et al.*, 1989).

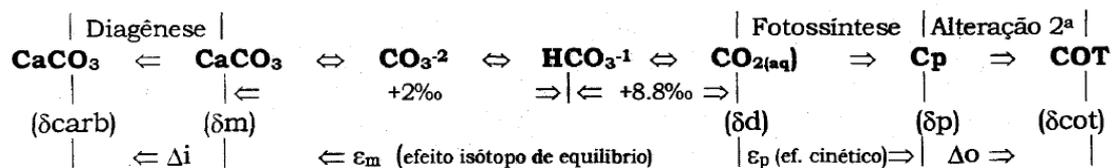


Figura 4. Sumário das variações isotópicas do carbono de acordo com Hayes *et al.* (1989), modificado de Araújo (2001).

Ainda de acordo com Hayes *et al.* (1989), o fracionamento isotópico da MO primária depende diretamente da concentração de CO_2 na água, que pode, por sua vez, ser afetada pela taxa de crescimento fitoplanctônico. Peters *et al.* (2005) explicam que a remoção de CO_2 rico em ^{12}C da água devido ao aumento da produtividade primária em um paleoambiente deposicional, pode aumentar a concentração de íons de carbonato até a precipitação de carbonato de cálcio rico em ^{13}C . Assim, os carbonatos de ambientes marinhos têm valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos (ricos em ^{13}C) em períodos de alta produtividade orgânica.

Tyson (1995) descreve que para dados de ambientes modernos, posicionados em latitudes médias, o valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ da MO marinha situa-se em -19‰ e o da terrestre corresponde a -26‰. Entretanto, a composição isotópica da MO marinha fitoplanctônica apresenta dois patamares no tempo geológico: do Cambriano ao Mioceno, representado por $\delta^{13}\text{C}$ entre -26‰ e -35‰; e do Mioceno ao Holoceno, caracterizado por $\delta^{13}\text{C}$ entre -24‰ e -20‰ (Lewan, 1986). Essa mudança tem sido atribuída à variação da concentração de CO_2 na atmosfera durante o tempo geológico (Hayes *et al.*, 1989). Schildowski *et al.* (1984) citam, ainda, que ambientes hipersalinos, como acredita-se ser o caso de alguns períodos da deposição na Formação Irati, contém MO rica em ^{13}C . De

acordo com Sofer (1984), um óleo pode, ainda, tornar-se mais enriquecido em ^{13}C com a evolução térmica.

Devido aos fatores anteriormente pontuados, como variações com relação à idade, latitude, salinidade e maturidade térmica, as razões de isótopos de carbono precisam ser usadas com precaução para interpretação do *input* orgânico, devendo ser, preferencialmente, combinadas ao uso de biomarcadores.

Somadas às avaliações geoquímicas tradicionais já apresentadas, o presente trabalho investigou em detalhe biomarcadores saturados e aromáticos como base de interpretação das mudanças no paleoambiente deposicional da Formação Irati e, por isso, eles serão melhor discutidos nos próximos tópicos.

4.1. Biomarcadores

Os biomarcadores, ou marcadores moleculares, são fósseis geoquímicos presentes em óleos e extratos oleosos, cujos esqueletos moleculares originados de organismos vivos foram preservados após os processos de sedimentação, soterramento e transformação da MO em óleo (Peters *et al.*, 2005).

Tendo em consideração que esses compostos carregam informações de suas origens biológicas e que diferentes ambientes deposicionais são caracterizados por diferentes assembleias de organismos, é possível estabelecer uma relação produto/precursor e reconstruir, através dos diferentes biomarcadores presentes nos óleos e extratos orgânicos de rochas geradoras, o ambiente onde esses organismos viviam (Waples e Machihara, 1991; Holba *et al.*, 2003).

Os biomarcadores mais comumente estudados são os saturados, seguidos pelos aromáticos. As avaliações envolvendo compostos biomarcadores são realizadas através da medida de suas concentrações ou de valores de razões diagnósticas calculadas, geralmente, a partir da área entre compostos ou grupo de compostos presentes no óleo ou em extratos orgânicos de rochas geradoras.

4.1.1. Biomarcadores saturados

Os biomarcadores saturados possuem apenas ligações simples entre seus átomos de carbono e hidrogênio e podem ser divididos em alcanos lineares, alcanos ramificados e cicloalcanos (Tissot e Welte, 1984).

4.1.1.1. Alcanos lineares

Os alcanos lineares (ou *n*-alcanos) não possuem ramificações e sua fórmula geral é C_nH_{2n+2} . A Figura 5 apresenta, como exemplos, o nC_{17} e nC_{18} , de fórmulas moleculares $C_{17}H_{36}$ e $C_{18}H_{38}$, respectivamente. Esses compostos são comumente analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC).

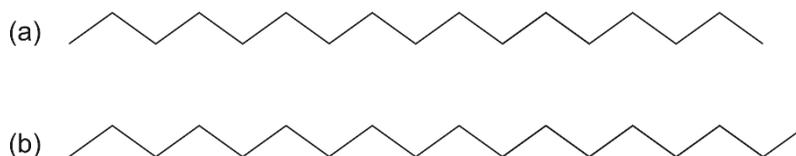


Figura 5. Estrutura química dos *n*-alcanos nC_{17} (a) e nC_{18} (b).

Os *n*-alcanos podem ser encontrados com baixos e altos pesos moleculares, de forma que uma maior abundância relativa de *n*-alcanos variando

de nC_{15} a nC_{19} indica origem de fitoplanctons e algas bentônicas, enquanto a predominância dos alcanos lineares de cadeia longa com predominância ímpar-par (nC_{25} a nC_{37}) é geralmente atribuídas a vegetais superiores ou algas de ambientes lacustres de água doce (Scalan e Smith, 1970; Tissot e Welte, 1984). Dessa forma, a razão entre n -alcanos terrígenos/aquáticos (*terrigenous/aquatic ratio*; TAR) é sugerida por Bourbonniere e Meyers (1996) para indicar o *input* orgânico, de forma que altos valores de TAR $[(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})/(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})]$ sugerem MO de origem terrestre. Pode-se, ainda, relacionar a predominância de n -alcanos com predominância par-ímpar a ambientes anóxicos carbonáticos ou evaporíticos (Tissot e Welte, 1984). Entretanto, uma vez que os alcanos lineares são sensíveis à maturidade, esses parâmetros devem ser usados com cautela na avaliação do *input* orgânico.

4.1.1.2. Isoalcanos

Os isoalcanos são hidrocarbonetos ramificados, que possuem fórmula geral C_nH_{2n+2} , assim como os n -alcanos, e também podem ser detectados por CG-DIC. Dentre os isoalcanos, destacam-se os isoprenóides pristano (Pr; iC_{19}) e fitano (F; iC_{20}). Sua origem principal estaria associada à degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$; Figura 6), constituinte da clorofila encontrado em organismos fototróficos e em algumas bactérias (Brooks *et al.*, 1969).

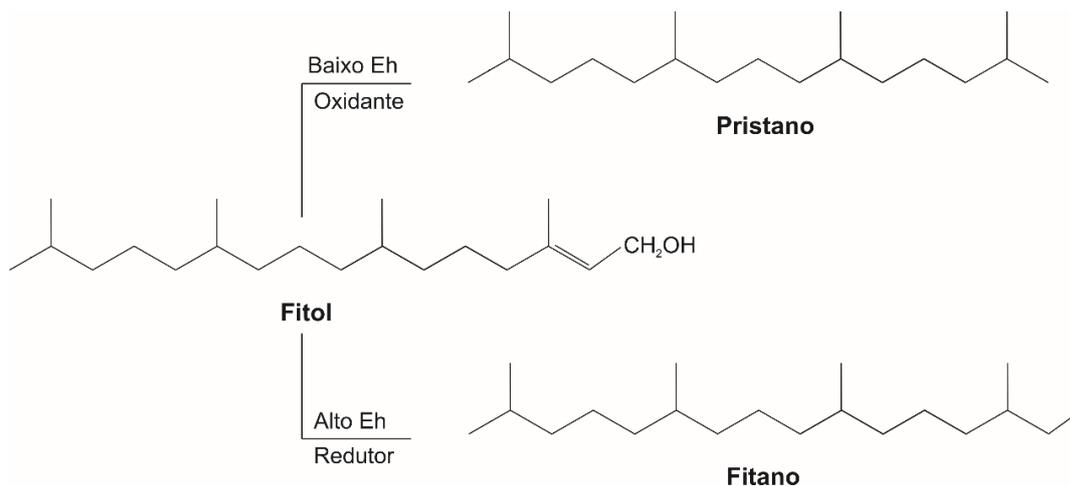


Figura 6. Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol (Modificado de Peters *et al.*, 2005). Eh = potencial redox.

Didyk *et al.* (1978) sugeriram o uso da razão entre os isoprenóides pristano e fitano (Pr/F) para avaliar as condições de oxi-redução do ambiente deposicional. Segundo esses autores, a formação do pristano estaria associada a condições oxidantes, enquanto a do fitano estaria associada a condições redutoras. Sendo assim, a razão $\text{Pr/F} < 1$ indicaria deposição de MO sob condições anóxicas, particularmente quando acompanhada por altos conteúdos de S; em contrapartida, valores de $\text{Pr/F} > 1$ indicariam deposição sob condições óxidas. Peters *et al.* (2005) pontuam, no entanto, que essa razão também deve ser utilizada com cautela, visto que vários fatores (*input* orgânico, maturação e salinidade) limitam seu uso quando não combinada a outros parâmetros orgânicos e inorgânicos. Além disso, outras origens para esses compostos são citadas na literatura, como a partir de lipídeos de arqueobactérias metanogênicas ou halofílicas (Volkman e Maxwell, 1986).

As razões pristano/ $n\text{C}_{17}$ (Pr/ $n\text{C}_{17}$) e fitano/ $n\text{C}_{18}$ (F/ $n\text{C}_{18}$) podem, ainda, ser usadas como indicativo de evolução térmica em extratos oleosos de rochas geradoras, uma vez que seus valores diminuem com a maturidade térmica à

medida que mais *n*-alcanos são gerados a partir do craqueamento do querogênio (Tissot *et al.*, 1971).

4.1.1.3. Cicloalcanos

Os hidrocarbonetos cíclicos podem possuir múltiplos anéis e têm fórmula molecular geral C_nH_{2n} (Peters *et al.* 2005). Entre eles, os esteranos e terpanos constituem os dois subgrupos de biomarcadores mais comumente utilizados nos estudos geoquímicos e podem ser identificados através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM), por meio do monitoramento seletivo dos íons-fragmentos m/z 217 e 191, respectivamente.

Os esteranos são originados dos esteróis, importantes componentes da membrana de organismos eucariontes (Peters *et al.*, 2005). Os principais esteranos normais são compostos do tipo colestano (C_{27}), ergostano (C_{28}) e estigmastano (C_{29}) (Figura 7). A distribuição relativa dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} em diagramas ternários foi sugerida para diferenciar ambientes deposicionais (Figura 8; Huang e Meinschein, 1979). Enquanto a predominância dos C_{27} esteranos indicaria maior contribuição de fitoplâncton marinho, a predominância dos C_{28} e C_{29} esteranos estaria relacionada a uma maior contribuição de algas lacustres e vegetais superiores, respectivamente.

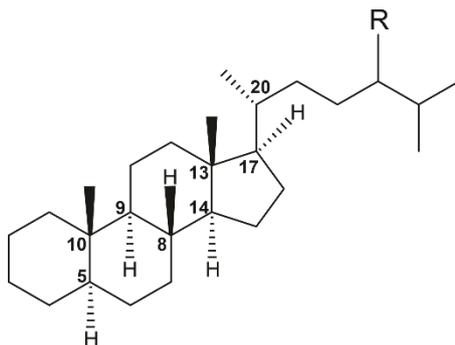


Figura 7. Estrutura química do esteróide regular com configuração 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20R. R=H (colestanos); R=CH₃ (ergostanos); R=C₂H₅ (stigmastanos).

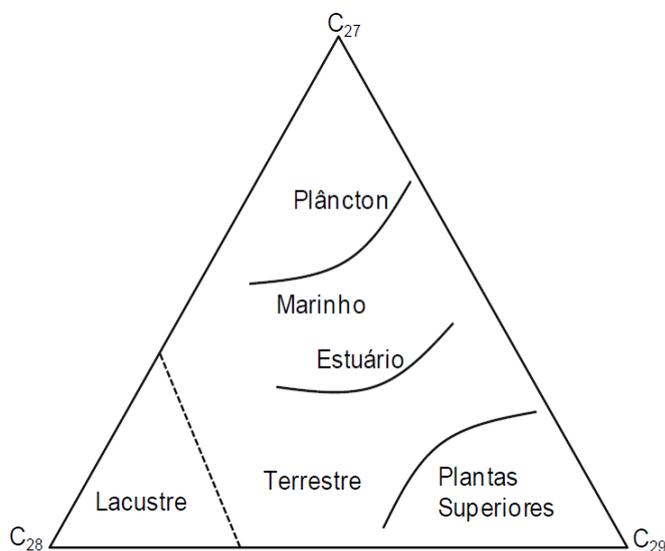


Figura 8. Diagrama ternário com a porcentagem relativa dos esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉, comumente utilizado para avaliação do *input* de matéria orgânica e ambiente deposicional (modificado de Waples e Machihara, 1991).

A configuração biológica inicial dos esteróis 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20R ($\alpha\alpha\alpha$ 20R) sofre isomerização com o aumento da temperatura e é convertida para uma mistura das configurações $\alpha\alpha\alpha$ 20R, $\alpha\alpha\alpha$ 20S, $\alpha\beta\beta$ 20R e $\alpha\beta\beta$ 20S (Seifert e Moldowan, 1979; Peters *et al.*, 2005). Assim, razões baseadas na isomerização desses compostos, como C₂₉ 20S/(20S + 20R), C₂₉ $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$),

são usadas para a avaliação do nível de maturidade térmica de óleos e extratos oleosos (Seifert e Moldowan, 1986).

Comumente encontrada em óleos e extratos oleosos está, também, a família dos esteranos rearranjados, mais conhecidos como C₂₇-C₂₉ diasteranos (Figura 9), que pode ser monitorada através dos íons-fragmentos *m/z* 217 ou 259. A conversão dos esteróis em diasterenos pode ser catalisada por argilominerais como a montmorillonita e a illita, dependendo das condições do paleoambiente deposicional (Rubinstein *et al.*, 1975). Assim, a razão diasteranos/esteranos (Dia27/Est) pode ser usada para indicar rochas ricas em argilominerais e, também, evolução térmica, uma vez que os diasteranos são mais estáveis em relação aos esteranos regulares e, portanto, mais resistentes ao craqueamento térmico (Waples e Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005).

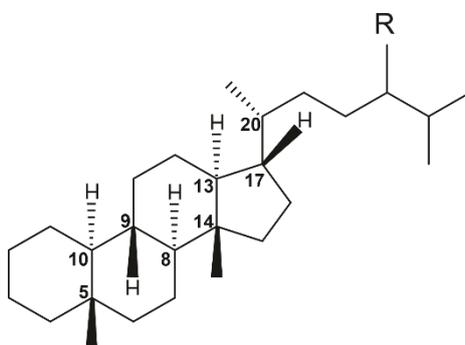


Figura 9. Estrutura química do diasteranos com configuração 13 α (H),17 β (H), 20R. R=H (C₂₇ diasteranos); R=CH₃ (C₂₈ diasteranos); R=C₂H₅ (C₂₉ diasteranos).

Os terpanos também fazem parte dos biomarcadores mais comumente estudados na geoquímica orgânica (Figura 10). Os terpanos tricíclicos (TT) podem ser originários de membranas celulares procarióticas (Ourisson *et al.*, 1982). Investigando a distribuição desses compostos em diferentes ambientes deposicionais, Aquino Neto *et al.* (1983) mostraram que o C₂₃TT é dominante em

óleos com contribuição marinha, enquanto os homólogos C₁₉TT e C₂₀TT são mais abundantes em óleos terrestres.

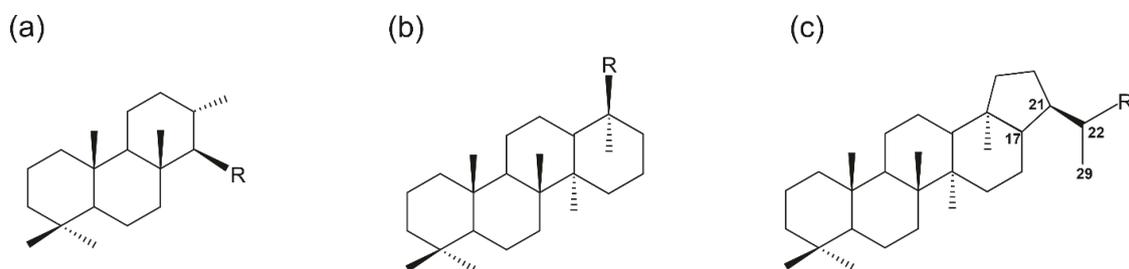


Figura 10. Estrutura química dos terpanos tricíclicos (a), tetracíclicos (b) e pentacíclicos (c).

Por serem geralmente mais resistentes à degradação bacteriana em reservatório quando comparados aos demais compostos da mesma família, os terpanos tricíclicos (Figura 10a) têm sido utilizados como parâmetro geoquímico de correlação entre óleos intensamente biodegradados e rochas geradoras (Seifert *et al.*, 1984; Seifert e Moldowan, 1986), através de razões entre as abundâncias relativas entre estes e os terpanos pentacíclicos (Peters *et al.*, 2005). Santos *et al.* (2020), utilizando as razões C₂₁/C₂₃TT *versus* (C₂₀+C₂₁)/(C₂₃+C₂₄)TT, correlacionou óleos severamente degradados da Formação Pirambóia com extratos oleosos da Formação Irati, associando altos valores dessas razões a ambientes mais oxidantes e com maior contribuição continental.

Os terpanos tetracíclicos (TET; Figura 10b), por sua vez, formam séries homologas curtas, compreendendo moléculas de 24 a 27 átomos de carbono (C₂₄TET a C₂₇TET; Aquino Neto *et al.*, 1983). Os valores da razão isotópica do C₂₄TET ($\delta^{13}\text{C}$ -25,5‰) sugerem uma origem a partir de hopanóides ou precursores terrestres (Grice *et al.*, 2001). Entretanto, sua presença também é

reportada em óleo e rochas geradoras depositadas em ambientes marinhos carbonáticos e evaporíticos (Aquino Neto *et al.*, 1983; Connan *et al.*, 1986). Levando-se em consideração que a razão do C₂₄TET/C₃₀ hopano aumenta com a maturidade térmica de óleos e extratos oleosos (Aquino Neto *et al.*, 1983; Peters *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2015), ela deve ser usada com cautela na interpretação do *input* orgânico no paleoambiente deposicional em amostras com diferentes níveis de maturidade.

Os terpanos pentacíclicos (Figura 10c), também conhecidos como hopanos, contêm de 29 a 35 átomos de carbono (C₂₉H a C₃₅H) e são derivados de reações de redução e desidratação do bacteriohopanotetrol, presente em membranas celulares de organismos procariontes (bactérias e cianobactérias), que ocorreram durante a diagênese (Waples e Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Os hopanos com mais de 30 átomos de carbono são comumente chamados de homohopanos (Peters *et al.*, 2005).

A razão de hopanos/esteranos (Hop/Est) pode ser adotada para caracterizar a contribuição orgânica em paleoambientes de deposição, uma vez que altos valores da razão (Hop/Est \geq 5) têm sido encontrados em ambientes não-marinhos ou com contribuição significativa de vegetais superiores e/ou bactérias, enquanto baixos valores são típicos de MO com contribuição planctônica (Tissot e Welte, 1984; Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2005).

Mudanças na estereoquímica dos isômeros dos hopanos permitem que esses compostos sejam usados, também, na avaliação de maturidade térmica de óleos e extratos oleosos (Peters *et al.*, 2005; Killips e Killips, 2005). As mudanças no posicionamento dos hidrogênios ligados aos carbonos 17 e 21 admitem as configurações: 17 β ,21 β -; 17 α ,21 β -; e 17 β ,21 α (H). Durante a

deposição e maturação da MO, o isômero $\beta\beta$, presente nos organismos vivos, torna-se instável, adotando as configurações mais estáveis $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ (Killops e Killops, 2005). Compostos com a configuração $\beta\alpha$ também são chamados de moretanos. Assim, Mackenzie *et al.* (1980) e Seifert e Moldowan (1980) adotaram a razão $17\beta,21\alpha(\text{H})$ -moretanos/ $17\alpha,21\beta(\text{H})$ -hopanos (Moretano/ C_{30}H) para avaliar o grau de maturidade de óleos, percebendo que ela diminui com a maturidade termal, de 0,8 em óleos imaturos para até 0,05 em óleos maduros. Considerando, ainda, que os precursores biológicos dos hopanos carregam uma configuração 22R, que é convertida gradualmente com o aumento da temperatura em uma mistura de 22R e 22S durante a diagênese, Seifert e Moldowan (1980) propuseram a razão $22\text{S}/(22\text{S} + 22\text{R})$, baseada na isomerização dos C_{31} a C_{35} homohopanos, para inferir o grau de maturação de óleos e extratos oleosos.

Alguns compostos com estruturas semelhantes às dos hopanos são observados em óleos e rochas geradoras. Entre eles destacam-se o $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm) e o $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (Figura 11). Esses compostos também têm sido usados como indicadores de evolução térmica (Peters *et al.*, 2005), tendo em vista que com o aumento da maturidade térmica, nota-se uma diminuição gradual da abundância do Tm em relação ao Ts. No entanto, razões baseadas nesses compostos devem ser usadas com precaução, uma vez que eles também podem sofrer influência do *input* orgânico (vegetais superiores; Henz *et al.* 1987), do tipo de rocha (siliciclástica ou carbonática; Mckirdy *et al.*, 1983) e da salinidade (Rullkötter e Marzi, 1988).

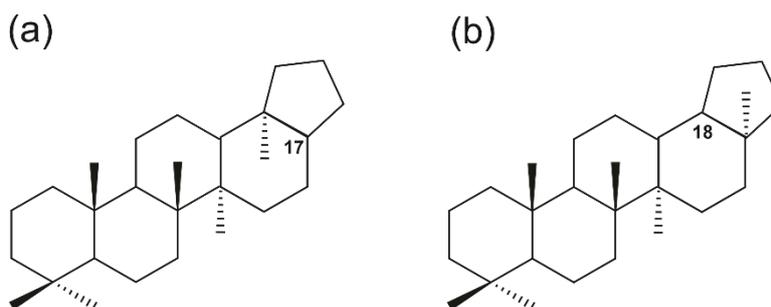


Figura 11. Estrutura química dos terpanos (a) 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e (b) 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts).

Entre os não-hopanóides destaca-se o gamacerano (Figura 12). Este composto tem sido encontrado em óleos e extratos oleosos indicando deposição orgânica em coluna d'água estratificada em ambientes deposicionais marinhos ou não-marinhos, comumente resultando em condições de fundo hipersalinas (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). Dessa forma, a razão gamacerano/C₃₀ hopano tem sido adotada como indicadora de águas estratificadas, salinidade e/ou anoxia em paleoambientes deposicionais (Mello *et al.*, 1988; Reis *et al.*, 2018).

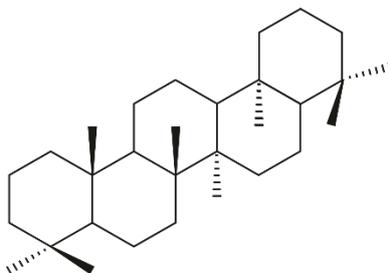


Figura 12. Estrutura química do gamacerano.

Outra família de biomarcadores indicadora de salinidade é a dos carotenoides alifáticos (Figura 13), monitorados pelo íons-fragmento m/z 125 em análises da fração saturada. Esses compostos são produzidos, principalmente, por organismos fotossintéticos e são preservados nos sedimentos sob condições altamente redutoras, sendo comumente associados a condições anóxicas, lacustres salinas ou marinhas restritas onde houve *bloom* algal na superfície da

coluna d'água (Hall e Douglas, 1983; Jiang e Fowler, 1986; Fu *et al.*, 1990; Mello *et al.*, 1993; Summons *et al.*, 2008). O β -carotano (Figura 13a) é o mais comum entre eles, mas outros carotenoides, como o lexano (Figura 13b), também têm sido reportados (Jiang e Fowler, 1986; Schoell *et al.*, 1994; Martins *et al.*, 2020b).

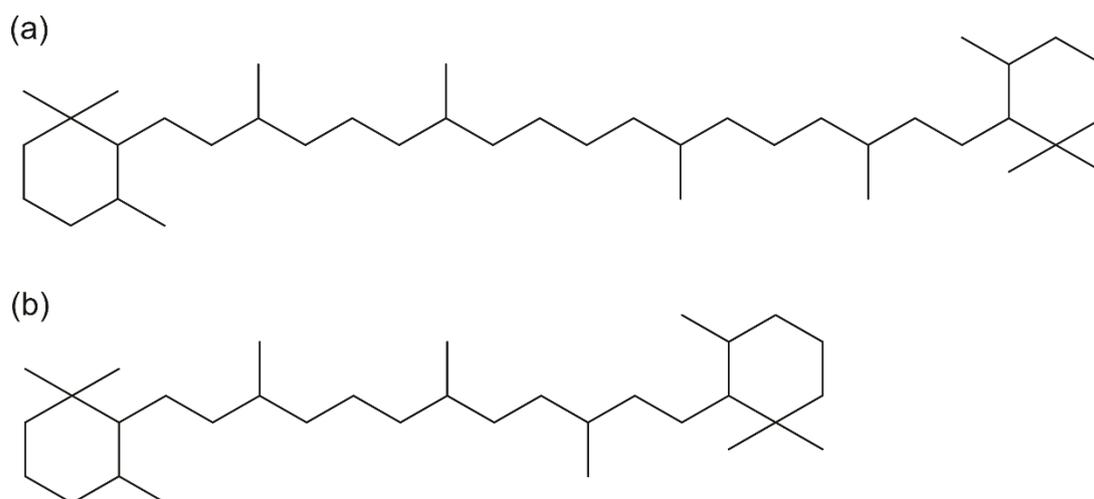


Figura 13. Estruturas químicas dos carotenoides β -carotano (a) e lexano (b).

Também associados às condições físico-químicas ambientais e ao *input* orgânico estão os C_{30} 18 α (H), 21R e 21S poliprenóides tetracíclicos (TPP; Figura 14), monitorados pelo íon-fragmento m/z 259 em análises da fração saturada. Sua presença em óleos e extratos oleosos pode refletir a predominância de organismos precursores não-marinhos, como as algas de água doce (Holba *et al.*, 2000; Holba *et al.*, 2003; Araújo *et al.*, 2018). Assim, a razão entre o TPP e os diasteranos C_{27} foi proposta por Silva *et al.* (2011), com base em Holba *et al.* (2000), onde altos valores refletem predominância de contribuição continental ou de influxo de água doce no paleoambiente deposicional.

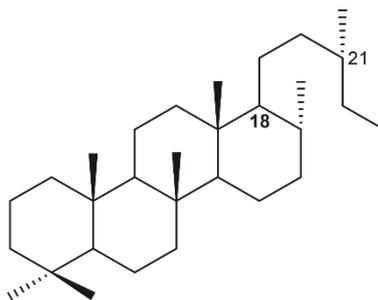


Figura 14. Estrutura química dos C_{30} 18 α (H), 21R e 21S poliprenóides tetracíclicos.

Finalmente, os C_{30} a C_{32} lanostanos (Figura 15), também monitorados pelo íon-fragmento m/z 259, pertencem a uma família de compostos pouco usada na avaliação de paleoambientes deposicionais. Eles têm o lanosterol como precursor e têm sido reportados em sedimentos salinos, imaturos e ricos em enxofre (Chen *et al.*, 1989; Peng *et al.*, 1998; Parfenova, 2011; Lu *et al.*, 2011).

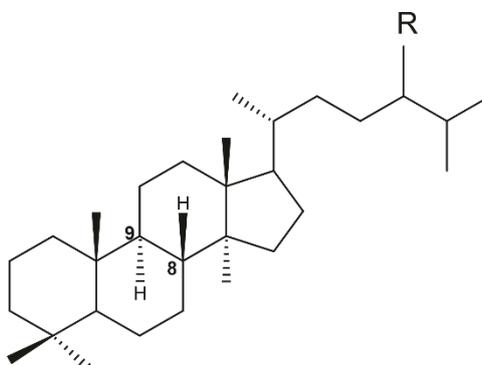


Figura 15. Estrutura química dos lanostanos de configuração 8 β (H),9 α (H). R=H (C_{30} lanostano); R=CH₃ (C_{31} lanostano); R=C₂H₅ (C_{32} lanostano).

4.1.2. Biomarcadores aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são constituídos por anéis aromáticos e também são usados como biomarcadores, fornecendo informações valiosas sobre o *input* e maturidade térmica da MO, e sobre as condições físico-químicas

ambientais, sendo frequentemente utilizados em correlações óleo/óleo e óleo/rocha geradora (Peters *et al.*, 2005).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) possuem dois ou mais anéis aromáticos condensados, substituídos ou não por cadeias alifáticas (Peters *et al.*, 2005). Entre as famílias de HPAs mais comumente detectadas em óleos e extratos oleosos estão a dos naftalenos e seus homólogos metilados (Figura 16a-c), constituídos por dois anéis aromáticos fundidos, e a dos fenantrenos e seus homólogos metilados (Figura 16d-h), constituídos por 3 anéis aromáticos fundidos.

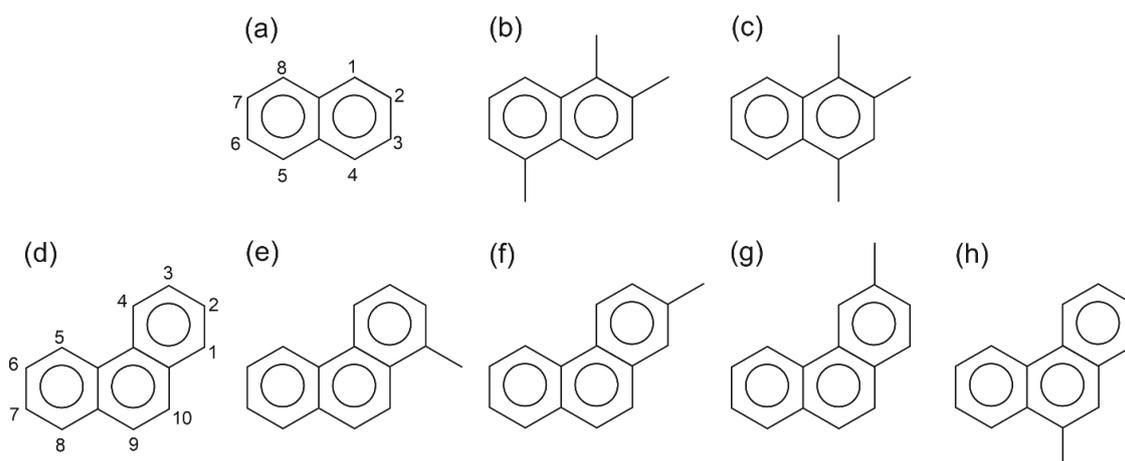


Figura 16. Estruturas químicas do naftaleno (a), e seus homólogos trimetilados 1,2,5-trimetilnaftalenos (b), 1,2,4-trimetilnaftalenos (c), fenantreno (d), e seus homólogos metilados 1-metilfenantreno (e), 2-metilfenantreno (f), 3-metilfenantreno (g) e 9-metilfenantreno (h).

Entre os alquil naftalenos, a família dos trimetilnaftalenos (TMN; Figuras 16b e c), monitorada pelo íon-fragmento m/z 170 da fração aromática, tem sido usada para fornecer informações quanto à origem da MO, uma vez que altas concentrações de 1,2,5-TMN foram reportadas em óleos com grande contribuição de vegetais superiores (Strachan *et al.*, 1986). Dessa forma, o

parâmetro TDE-1 (1,2,5-TMN/1,2,4-TMN) foi proposto para diferenciar amostras de carvão de ambientes marinhos, lacustres e deltaicos, embora outra possível origem para esse composto seja a partir de cianobactérias (Grice *et al.*, 2001).

As famílias dos fenantrenos (*phenanthrene*; P) e metilfenantrenos (*methylphenanthrene*; MP), monitoradas através dos íons-fragmentos m/z 178 e 192, respectivamente, são mais utilizadas como indicadoras de maturidade termal, através do índice de metilfenantreno (*methylphenanthrene index*; MPI-1), calculado por: $MPI-1 = 1,89(2MP + 3MP)/[P + 1,26(1MP + 9MP)]$. Essa razão pode ser comparada à reflectância da vitrinita, medindo o índice de maturidade da MO em óleos e extratos oleosos (Radke *et al.*, 1982). Entretanto deve ser usada com cautela, pois mostra-se ineficaz em amostras com MO de diferentes origens (Cassani *et al.*, 1988; Peters *et al.*, 2005).

O 1,1,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno (THP), monitorado a partir do íon-fragmento m/z 223 em análises da fração aromática, é um biomarcador diaromático (Figura 17) que pode indicar condições ambientais hipersalinas, uma vez que uma de suas possíveis origens é o tetrahimanol, composto proveniente, principalmente, de organismos da classe de ciliados anaeróbicos que vivem na interface de águas estratificadas (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995; Peters *et al.*, 2005). Sugere-se, ainda, que esses compostos possam se originar a partir da aromatização de terpanos tricíclicos monoaromáticos (Azevedo *et al.*, 1994).

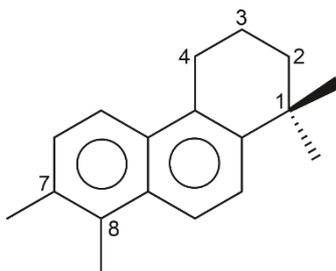


Figura 17. Estrutura química do 1,1,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno.

Outros HPAs que vêm ganhando notoriedade nos últimos anos (Grice *et al.*, 2005, 2015; Hautevelle *et al.*, 2006; Romero-Sarmiento *et al.*, 2011; Martins *et al.*, 2020c) são os cadalenos (m/z 183), reteno (m/z 219) e simonellite (m/z 237) (Figura 18a-c). Esses biomarcadores podem ser usados na caracterização do *input* orgânico, já que os cadalenos estão associados a vegetais superiores, enquanto reteno e simonellite têm como precursores resinas de coníferas (Alexander *et al.*, 1994; Simoneit, 1986; Püttmann e Villar, 1987; Alexander *et al.*, 1988; Peters *et al.*, 2005). O hidrocarboneto diaromático tricíclico sempervirano (m/z 237; Figura 18d) também deriva de uma família restrita de coníferas (Otto e Wilde, 2001; Cox *et al.*, 2007) e sua presença em óleos e extratos oleosos, a exemplo do que ocorre com reteno, cadaleno e simonellite, remete à contribuição terrestre no paleoambiente deposicional (Romero-Sarmiento *et al.*, 2011).

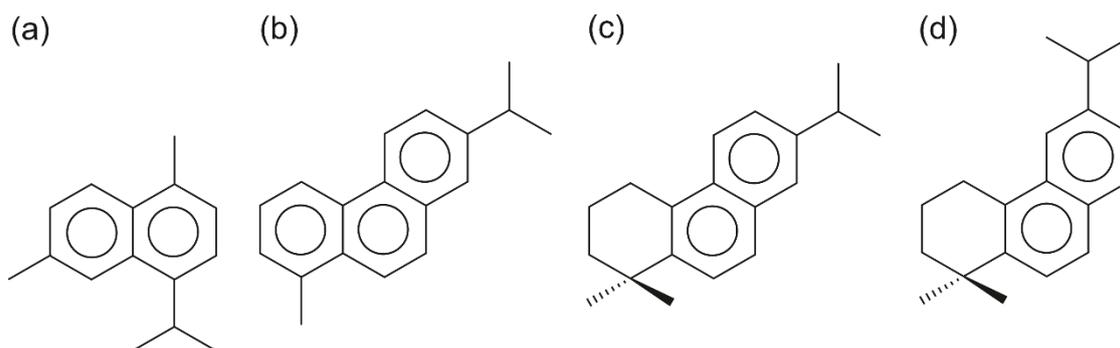


Figura 18. Estruturas químicas do cadaleno (a), retno (b), simonellite (c) e sempervirano (d).

Os C_{32} a C_{35} benzohopanos (Figura 19), monitorados através do íon-fragmento m/z 191 em análises da fração aromática, são uma família de hidrocarbonetos monoaromáticos provavelmente formados pela ciclização seguida de aromatização de cadeias laterais de hopanóides estendidos (Hussler *et al.*, 1984). Esses biomarcadores têm sido reportados em óleos de origem carbonática e evaporítica e, por isso, sua aplicação na geoquímica ajuda a inferir as condições físico-químicas paleoambientais (Hussler *et al.*, 1984; He e Lu, 1990; Oba *et al.*, 2009).

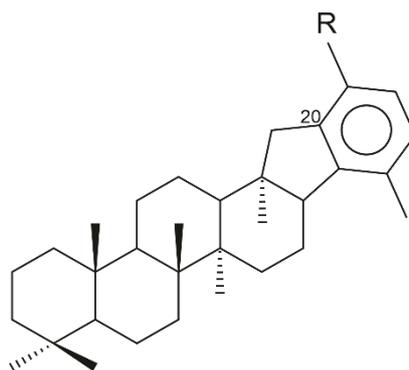


Figura 19. Estrutura química dos benzohopanos ciclizados no carbono 20. R=H (C_{32} benzohopano); R=CH₃ (C_{33} benzohopano); R=C₂H₅ (C_{34} benzohopano); R=C₃H₇ (C_{35} benzohopano).

Os C_{10} a C_{31} aril isoprenóides (Figura 20; Sousa Júnior *et al.*, 2013), monitorados através dos íons-fragmentos m/z 133 e 134 em análises da fração

aromática, têm origem a partir do isorenierateno (Summons e Powell, 1986; Grice *et al.*, 2005; Tulipani *et al.*, 2015). Este, por sua vez, é um pigmento fotossintético existente em bactérias verdes sulfurosas (*Chlorobiaceae*), que são organismos fototróficos anaeróbicos (Schaeffer *et al.*, 1997; Clifford *et al.*, 1997; Sousa Júnior *et al.*, 2013). Portanto, a presença desses compostos em óleos e extratos oleosos remete a presença de uma zona fótica euxínica durante a deposição da MO. Além disso, quando a razão entre os aril isoprenóides C_{13-17}/C_{18-22} (*Aryl isoprenoids ratio*; RAI) é < 1 , sugere-se que houve persistência na zona fótica durante a deposição da MO (Schwark e Frimmel, 2004; Martinez *et al.*, 2018).

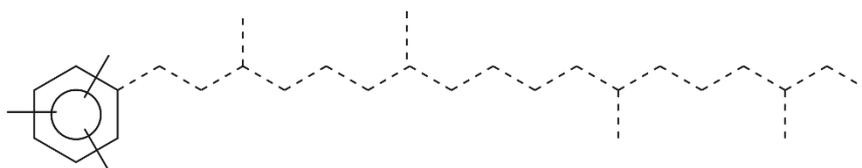


Figura 20. Estrutura química dos aril isoprenóides.

Os metiltrimetiltridecil cromans (MTTCs; Figura 21) são monitorados pelos íons-fragmentos m/z 121, 135 e 149 da fração aromática, onde são detectados os 8-Me-MTTC, 5,8- e 7,8-diMe-MTTC, e 5,7,8-triMe-MTTC, respectivamente. Esses compostos são possivelmente formados a partir da biossíntese de organismos fitoplanctônicos (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993), de reações diagenéticas de condensação entre o fitol e os alquilfenóis (Li *et al.*, 1995), ou da ciclização dos alquilfenóis (Barakat e Rullkötter, 1997). Eles têm sido usados como indicadores do influxo de água doce e de condições de salinidade no paleoambiente deposicional (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 2011; Tulipani *et al.*, 2013; Tulipani *et al.*, 2015). A razão croman (RC) é baseada na

distribuição dos MTTCs, de forma que altos valores de 5,7,8-triMe-MTTC/total MTTCs têm sido reportados em ambientes com alto influxo de água doce e baixa salinidade (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993; Schwark *et al.*, 1998; Martins *et al.*, 2019, 2020b).

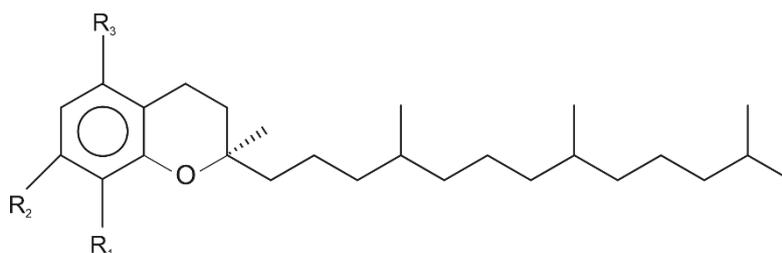


Figura 21. Estrutura química dos metiltrimetiltridecil cromans. $R_1=CH_3$, $R_2=H$, $R_3=H$ (8-metil croman); $R_1=CH_3$, $R_2=H$, $R_3=CH_3$ (5,8-dimetil croman); $R_1=CH_3$, $R_2=CH_3$, $R_3=H$ (7,8-dimetil croman); $R_1=CH_3$, $R_2=CH_3$, $R_3=CH_3$ (5,7,8-trimetil croman).

Finalmente, os esteróides triarômicos (*triromatic steroids* – TAS), monitorados através do íon-fragmento m/z 231 em análises da fração aromática, são formados pela aromatização do anel C de esteranos regulares durante os processos de diagênese e catagênese (Figura 22). Por isso, a distribuição dos compostos C_{26} TAS, C_{27} TAS e C_{28} TAS (R e S), a exemplo do que ocorre nos esteranos regulares, pode ser usada para diferenciar o *input* orgânico em paleoambientes deposicionais (Peters *et al.*, 2005). A razão entre os TAS C_{28} e C_{26} também pode ser usada para indicar *input* orgânico, já que o C_{28} TAS estaria associado a uma maior contribuição continental, enquanto o C_{26} TAS pode ser relacionado a ambientes marinhos (Mackenzie *et al.*, 1982). Devido ao fato de apresentarem maior estabilidade à degradação por microorganismos, esses compostos são indicados em estudos de correlação entre óleos biodegradados e rochas geradoras (Mackenzie, 1984) e foram adotados por Santos *et al.* (2020) com esse propósito.

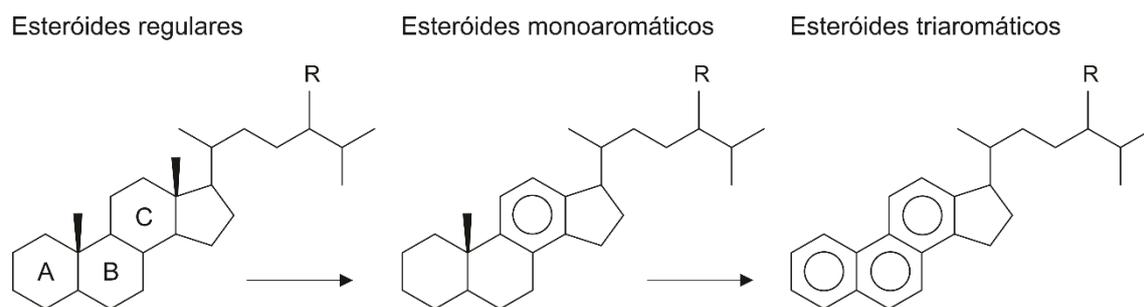


Figura 22. Aromatização de esteróides regulares em esteróides monoaromáticos e triaromáticos. Nos triaromáticos, R=H (C_{26} TAS); R=CH₃ (C_{27} TAS); R=C₂H₅ (C_{28} TAS).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Amostragem

Um total de 20 amostras de folhelhos betuminosos da Formação Irati foram coletadas em afloramentos em duas regiões da Bacia do Paraná (Figura 1), sendo sete amostras em uma pedreira na área da Mineradora Amaral Machado, próximo à cidade de Saltinho (1, Figuras 1 e 23; Estado de São Paulo), e as outras 13 em dois afloramentos a 700 metros distantes um do outro, representando duas camadas ricas em MO: a camada de folhelho inferior e a superior (designados por afloramentos SM Inferior e SM Superior), na pedreira da Unidade de Industrialização de Xisto da Petrobras (SIX), cidade de São Mateus do Sul (2, Figuras 1 e 24; Estado do Paraná). Adicionalmente quatro amostras foram coletadas no afloramento da Amaral Machado, acima do horizonte de folhelhos negros, com o objetivo de se entender as condições atuantes no final da deposição da Formação Irati. Essas amostras representam folhelhos cinza escuros que são interpretados aqui como pertencentes à Formação Serra Alta. A Tabela 2 apresenta o código das amostras e suas alturas em relação à base dos afloramentos. Embora os folhelhos SM Inferior e Superior tenham sido coletados de dois afloramentos na pedreira SIX de São Mateus do Sul (SM), esses horizontes são estratigraficamente sobrepostos e separados por uma camada de carbonato de cinco metros (Alferes *et al.*, 2011). As amostras do afloramento da Amaral Machado, por sua vez, são intercaladas com finas camadas de carbonato (Figura 23).



Figura 23. Afloramento da pedreira Amaral Machado, próximo à cidade de Saltinho (SP), onde foram coletadas sete amostras da Formação Irati na camada inferior (AMa 1, 5, 7, 11, 17, 23 e 24) e quatro amostras da Formação Serra Alta na camada superior (AMa 25, 26, 28 e 29). Fotografia cedida pelo professor Severiano Ribeiro.



Figura 24. Afloramentos da pedreira da SIX, em São Mateus do Sul (PR), onde foram coletadas seis amostras da Formação Irati na camada de folhelho inferior (SM 2.1 a 2.6; esquerda) e sete amostras na camada de folhelho superior (SM 3.1 a 3.7; direita). Fotografia cedida pelo professor Severiano Ribeiro.

Tabela 2. Códigos e alturas das amostras coletadas (da base para o topo) nos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul.

Afloramento	Formação	Amostras	Altura (m)
Amaral Machado	Serra Alta	AMa 29	24,5
		AMa 28	23,5
		AMa 26	16,3
		AMa 25	15,3
	Irati	AMa 24	13,7
		AMa 23	12,5
		AMa 17	8,4
		AMa 11	5,4
		AMa 7	3,4
		AMa 5	1,9
		AMa 1	0,1
São Mateus do Sul	Irati	SM 3.7	6,0
		SM 3.6	5,0
		SM 3.5	4,0
		Superior SM 3.4	3,0
		SM 3.3	2,0
		SM 3.2	1,0
		SM 3.1	0,0
		SM 2.6	2,5
		SM 2.5	2,0
		Inferior SM 2.4	1,5
		SM 2.3	1,0
SM 2.2	0,5		
SM 2.1	0,0		

5.2. COT, enxofre e pirólise *Rock-Eval*

As análises de COT, enxofre (S) e a pirólise *Rock-Eval* foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), na Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os valores de COT (%) e S (%) foram determinados usando 0,1 g de amostra de rocha pulverizada (< 80 *mesh*) em um equipamento LECO 628CN com detector de infravermelho não dispersivo, e os resultados estão expressos como porcentagem de massa em relação à massa total da amostra analisada. Antes dessas análises, as amostras foram tratadas com a adição,

gota a gota de HCl 1 mol/L até o fim da reação para a remoção dos carbonatos. As amostras foram lavadas e secas em estufa a 80°C.

As análises de pirólise *Rock-Eval* foram realizadas a partir de 0,1 g de cada amostra no analisador *Rock-Eval 6* (Vinci Technologies), sob temperaturas crescentes entre 300 e 650°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, onde foram determinados os valores de S1, S2, S3 e T_{MAX}. O índice de hidrogênio (IH) e o índice de oxigênio (IO) das amostras foram obtidos a partir das razões S2/COT e S3/COT, respectivamente.

5.3. Extração e separação

Os extratos orgânicos foram obtidos a partir de 90 a 150 g das amostras trituradas em um sistema Soxhlet por 48 horas, com diclorometano como solvente (300 mL), que posteriormente foi evaporado a temperatura ambiente. O extrato orgânico foi separado em três frações por cromatografia líquida em sílica gel, em colunas de vidro com 10 mm de diâmetro e 25 cm de comprimento. Para esse fracionamento, 40 mg do extrato oleoso de cada amostra foram separados em frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (NSO), usando as fases móveis hexano (30 mL), hexano:diclorometano 8:2 v/v (30 mL), e diclorometano:metanol 9:1 v/v (30 mL), respectivamente (Martins *et al.*, 2014). Os extratos orgânicos dos folhelhos da Formação Serra Alta foram pré-tratados com cobre coloidal para a remoção de cristais de enxofre (Blumer, 1957) precipitados após extração com diclorometano.

5.4. Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas com a utilização de 5 g de pó de rocha total (< 270 *mesh*), através de um difratômetro D2 Phaser (Bruker AXS), utilizando radiação CuK α (30 kV / 10 mA), com padrões de 0,02° 2 θ e tempo de coleta de 2 s por etapa, de 5 a 70° 2 θ . Após a aquisição dos difratogramas, a análise qualitativa foi realizada no software Diffrac.EVA 4.0, que possibilita a identificação de substâncias cristalinas por meio da comparação do difratograma com os padrões difratométricos de fase individuais fornecidos pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD). O software DIFFRACplus TOPAS versão 4.2 (Bruker AXS), que é baseado no processo Rietveld para refinamento de fase, foi usado para obter os resultados em termos quantitativos.

5.5. Composição de isótopos estáveis de carbono

A análise da composição isotópica de carbono estável foi realizada no laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). O extrato orgânico total das amostras (1 mg) foi analisado através de um espectrômetro de massa Thermo Finnigan (Delta V Advantage), e o $\delta^{13}\text{C}$ (‰) foi relatado em relação ao padrão *PDB internacional* (*Peedee Formation Belemnite americana*, do Cretáceo Superior, Carolina do Sul, EUA). Os gases usados foram He como transportador, O₂ para combustão e CO₂ como padrão. O software Isodat 2.5 foi utilizado para aquisição e tratamento dos dados.

5.6. Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama

Os extratos orgânicos totais dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta foram analisados por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama para a avaliação dos *n*-alcanos e dos isoprenóides pristano e fitano. As razões Pr/F, Pr/*n*C₁₇, Pr/*n*C₁₈ e TAR foram calculadas a partir da área dos picos desses compostos. A análise foi realizada em um cromatógrafo de gás Agilent 6890N, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm). Foi injetado 1 μL de cada amostra diluída em *n*-hexano na concentração de 0,02 mg/μL. O He foi usado como gás de arraste no modo *splitless* a um fluxo constante de 2,2 mL min⁻¹. O programa de temperatura do forno foi inicialmente mantido em 40°C por um min, depois aquecido a 6°C min⁻¹ até 310°C, seguido por um período isotérmico de 16 min. As temperaturas do injetor e do detector foram 290 e 320°C, respectivamente.

5.7. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa

As frações saturadas e aromáticas dos extratos orgânicos dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta foram analisadas em um cromatógrafo de gás Agilent 7890A, equipado com uma coluna HP-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm de espessura de filme) acoplado a um Agilent 5975C - Detector seletivo de massa MSD. O He foi usado como gás de arraste em fluxo constante de 1 mL min⁻¹, com injeção sem divisão de fluxo (*splitless*). O espectrômetro de massas foi operado em varredura completa (*full scan*; 50-550 Da) e com monitoramento de íons selecionados (SIM).

Para a fração saturada, o programa de temperatura do forno foi inicialmente mantido a 60°C durante 2 min e, em seguida, aquecido a 22°C

min⁻¹ até 200°C, mantido por 3 min e aquecido novamente a 3°C min⁻¹ até 300°C, seguido de um período isotérmico de 25 min (baseado no procedimento descrito anteriormente por Martins *et al.*, 2017). Foi injetado 1 µL de cada amostra diluída em *n*-hexano na concentração de 0,01 mg/µL. Os carotenóides alifáticos; os terpanos tricíclicos, tetracíclicos, pentacíclicos e o gamacerano; os esteranos regulares; e os poliprenóides tetracíclicos foram examinados através dos íons-fragmentos *m/z* 125, 191, 217 e 259, respectivamente, no modo de análise SIM.

A temperatura inicial do forno para as frações aromáticas foi de 80°C e ele foi aquecido a 2°C min⁻¹ até 300°C, mantido por 20 min, depois aquecido novamente a 10°C min⁻¹ até 310°C, e mantido por 1 min (com base em Nytoft *et al.*, 2016). Foi injetado 1 µL de cada amostra diluída em diclorometano na concentração de 0,01 mg/µL. Os aril isoprenóides; trimetilnaftalenos; cadaleno; benzohopanos; reteno; C₁₈ 1,1,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno; esteróides triaromáticos; simonellite e sempervirano foram examinados usando os íons-fragmentos *m/z* 133, 170, 183, 191, 219, 223, 231 e 237, respectivamente, no modo de análise SIM. Em adição, os metiltrimetiltridecil cromans foram analisados no modo *fullscan*. As temperaturas do injetor e da linha de transferência foram de 300°C para ambos os métodos. As razões de biomarcadores foram calculadas com base nas áreas dos picos dos cromatogramas de íons selecionados, e os compostos foram tentativamente identificados com base na interpretação de seus respectivos espectros de massas e tempos de retenção em comparação com os da literatura, bem como em comparação aos tempos de retenção de amostras conhecidas da Formação Pirambóia anteriormente estudadas (Martins *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2020).

5.8. Análise de componente principal e cluster hierárquico

A análise estatística multivariada dos dados geoquímicos foi realizada utilizando o software R (R Core Team, 2013) para processamento de dados. Para a análise de componentes principais (*principal component analysis*; PCA) foram utilizados 10 parâmetros geoquímicos, incluindo COT, S₂, $\delta^{13}\text{C}$, razão de poliprenóides tetracíclicos (TPP/Dia27), hopano/esterano (Hop/Est), C₂₉/C₂₇ esteranos (C₂₉/C₂₇ Est), gamacerano/C₃₀ hopano (Gam/C₃₀H), β -carotano/C₃₀ hopano ($\beta\text{C}/\text{C}_{30}\text{H}$), e as porcentagens de enxofre e pirita. Portanto, o PCA foi realizado a partir de uma matriz de correlação 24x10 (24 amostras x 10 parâmetros), onde autovalores e autovetores foram extraídos dos dados originais para a construção das novas variáveis ou componentes principais, que são combinações lineares de todas as variáveis independentes. Para a análise de agrupamento hierárquico (*hierarchical cluster analysis*; HCA), foi utilizado o método de agrupamento Ward.D e a distância métrica de Canberra.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Avaliação geoquímica clássica

6.1.1. COT e pirólise *Rock-Eval*

O conjunto de amostras estudado consiste em folhelhos betuminosos da Formação Irati com alto conteúdo de COT (3,8 a 25,4%), e altos valores de S2 (13,7 a 135,8 mg HC/g rocha) e IH (366 a 716 mg HC/g COT; Tabela 3), apontando um excelente potencial para a geração de óleo, embora os valores de T_{MAX} , inferiores a 440°C, sugiram MO termicamente imatura (Figura 25; Tissot e Welte, 1984; Espitalié *et al.*, 1986). Esses resultados podem ser relacionados aos estudos de Reis *et al.* (2018) que, utilizando amostras de poço, classificaram as duas camadas de folhelhos ricos em MO da Formação Irati nas unidades quimioestratigráficas E, que corresponde ao afloramento SM Inferior do presente estudo, e H, correspondente aos afloramentos de SM Superior e Amaral Machado (Martins *et al.*, 2020b).

Por outro lado, os folhelhos da Formação Serra Alta (AMa 25, 26, 28 e 29), localizados no topo do afloramento da Amaral Machado, contêm valores de COT consideravelmente baixos (< 0,5%), bem como baixos valores de S2 (< 0,5 mg HC/g rocha) e IH (< 90 mg HC/g COT; Tabela 3; Figura 25), relativos a folhelhos não-betuminosos com baixo potencial gerador.

Tabela 3. COT, conteúdo de enxofre (S) e dados de pirólise *Rock-Eval*, usados para a interpretação dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta.

Amostras	COT (%)	S (%)	S1 (mg HC/ g rocha)	S2 (mg HC/ g rocha)	S3 (mg HC/ g rocha)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg CO ₂ / g COT)	T _{MAX} (°C)
AMa 29	0,07	0,40	0,02	0,27	0,20	64	2,86	431
AMa 28	0,05	0,43	0,01	0,17	0,17	53	3,40	432
AMa 26	1,48	1,32	0,02	0,35	0,20	73	0,14	427
AMa 25	0,40	0,96	0,02	0,44	0,21	88	0,53	427
AMa 24	7,18	1,34	1,83	48,31	0,16	716	0,02	439
AMa 23	6,40	5,59	3,66	32,89	0,28	552	0,04	428
AMa 17	5,99	4,57	2,27	29,01	0,19	569	0,03	424
AMa 11	6,38	4,95	3,86	33,73	0,16	620	0,03	421
AMa 7	5,52	4,81	3,94	26,73	0,35	564	0,06	418
AMa 5	4,30	4,50	2,59	13,71	0,20	406	0,05	402
AMa 1	3,83	2,60	4,19	17,37	0,12	534	0,03	397
SM 3.7	23,17	3,43	7,53	102,60	1,08	443	0,05	422
SM 3.6	14,99	4,07	5,61	78,50	0,48	524	0,03	424
SM 3.5	15,37	3,79	6,34	109,49	0,40	712	0,03	423
SM 3.4	12,66	2,72	5,92	88,35	0,32	698	0,03	424
SM 3.3	7,23	3,48	3,45	45,39	0,28	628	0,04	424
SM 3.2	11,89	4,85	5,26	76,16	0,37	641	0,03	425
SM 3.1	9,50	4,91	3,74	59,47	0,37	626	0,04	422
SM 2.6	5,48	5,10	2,48	20,07	0,19	366	0,03	424
SM 2.5	25,38	4,49	9,01	135,80	0,61	535	0,02	428
SM 2.4	22,60	6,87	7,24	114,61	0,49	507	0,02	425
SM 2.3	11,67	8,89	4,67	65,11	0,26	558	0,02	424
SM 2.2	9,10	8,20	4,54	52,77	0,23	580	0,03	421
SM 2.1	6,27	5,33	3,71	33,80	0,21	539	0,03	420

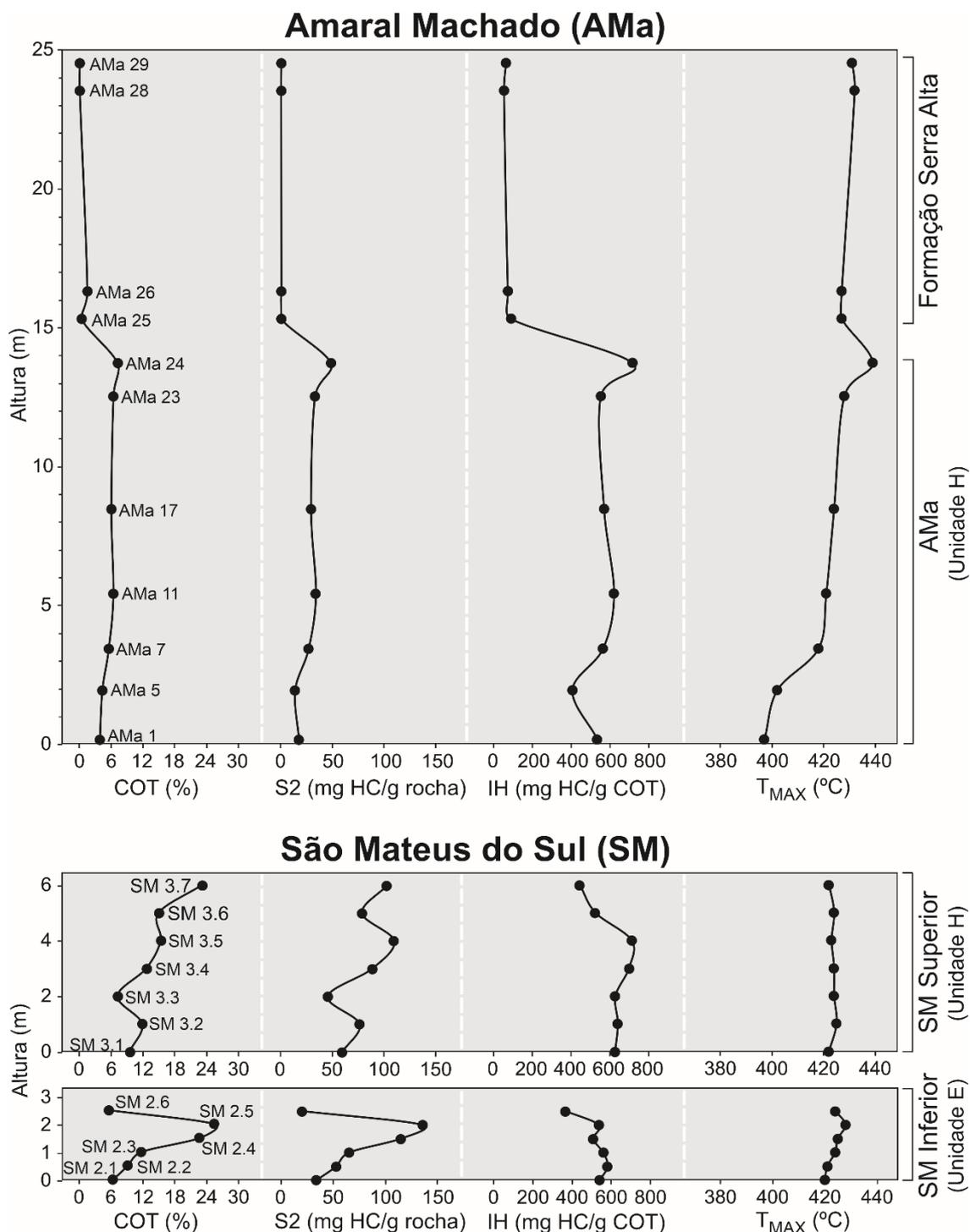


Figura 25. Dados de COT e pirólise *Rock-Eval* para os folhelhos das formações Irati e Serra Alta. A classificação das unidades E e H foram baseadas em Reis *et al.* (2018).

De acordo com o diagrama do tipo Van Krevelen (Espitalié *et al.*, 1986; Figura 26), os folhelhos betuminosos da Formação Irati contêm querogênios dos tipos I e II, provavelmente formados a partir de uma mistura de MO autóctone

(fitoplânctons, zooplânctons e bactérias), que podem representar fácies lacustres ou marinhas (Tissot e Welte, 1984; Martins *et al.*, 2020a). Em contraste, os folhelhos da Formação Serra Alta, no topo do afloramento da Amaral Machado, contêm querogênio do tipo III, formado por plantas e detritos terrestres, que caracterizam um contexto de deposição típico de tratos de sistemas de mar alto (Araújo, 2001; Martins *et al.*, 2020a).

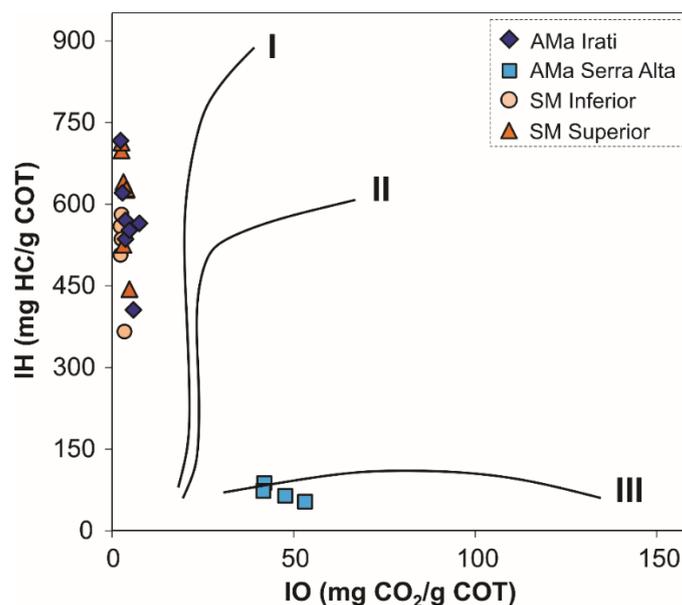


Figura 26. Diagrama do tipo Van Krevelen mostrando a distribuição das amostras em relação ao *input* orgânico, com querogênios dos tipos I, II e III.

6.1.2. Maturidade termal

Com o intuito de melhor caracterizar a maturidade das amostras a nível molecular, os parâmetros $C_{29} 20S/(20S + 20R)$, $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, e $C_{31} 22S/(22R + 22S)$ foram avaliados, tendo como base a isomerização dos C_{29} esteranos e dos C_{31} homohopanos (Figura 27; procedimentos de cálculo no Apêndice A). Geralmente, os valores de equilíbrio para esses parâmetros variam de 0,52 a 0,55, 0,67 a 0,71, e 0,57 a 0,62, respectivamente (Seifert e Moldowan, 1980, 1986). No presente estudo foi observado que a maioria das amostras encontra-

se abaixo desses valores, com exceção das amostras AMa 1 e 5, que são mais evoluídas termicamente que as demais, apresentando valores dentro ou acima do range de equilíbrio para a razão $C_{31} 22S/(22R + 22S)$. A distribuição dos biomarcadores saturados dos folhelhos da Formação Irati nos cromatogramas dos íons-fragmentos m/z 191 e 217 encontra-se nas figuras 28 e 29, respectivamente. Os valores de todos os parâmetros calculados utilizando os biomarcadores saturados encontram-se na Tabela 4.

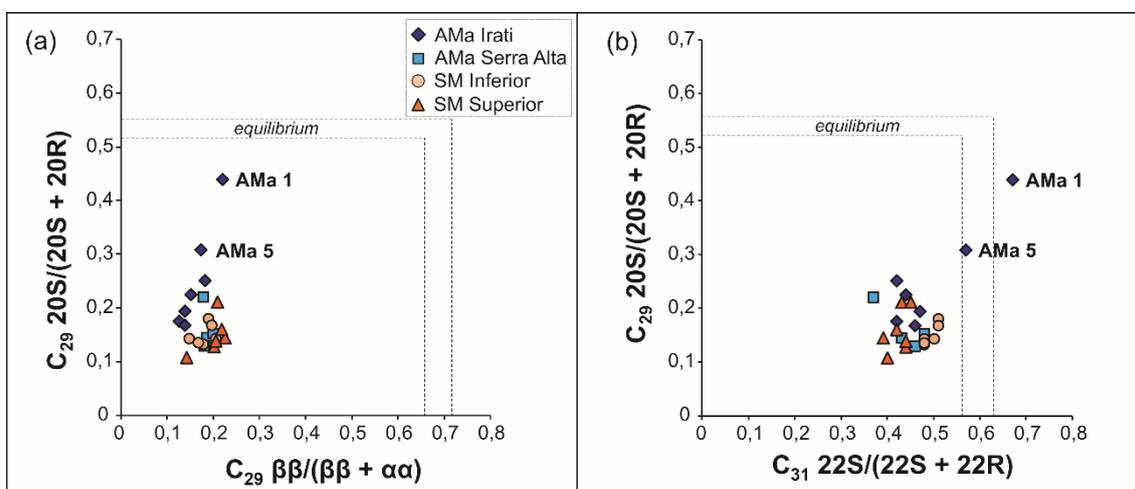


Figura 27. Gráficos de maturidade térmica de (a) $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ versus $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ e (b) $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ versus $C_{31} 22S/(22R + 22S)$.

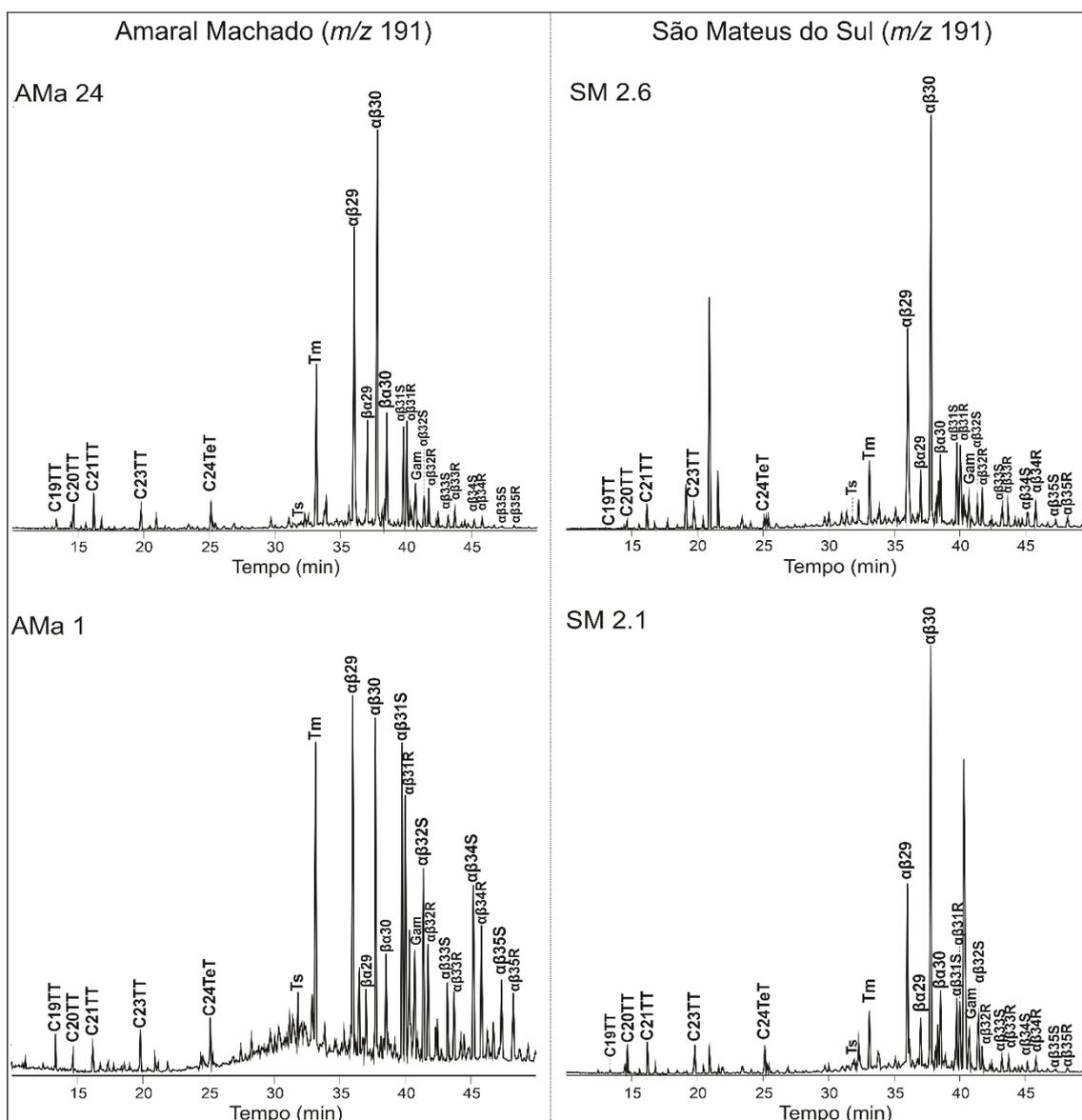


Figura 28. Distribuição dos biomarcadores saturados dos folhelhos da Formação Irati a partir do monitoramento seletivo do íon-fragmento m/z 191 em amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos saturados, encontra-se no Apêndice B.

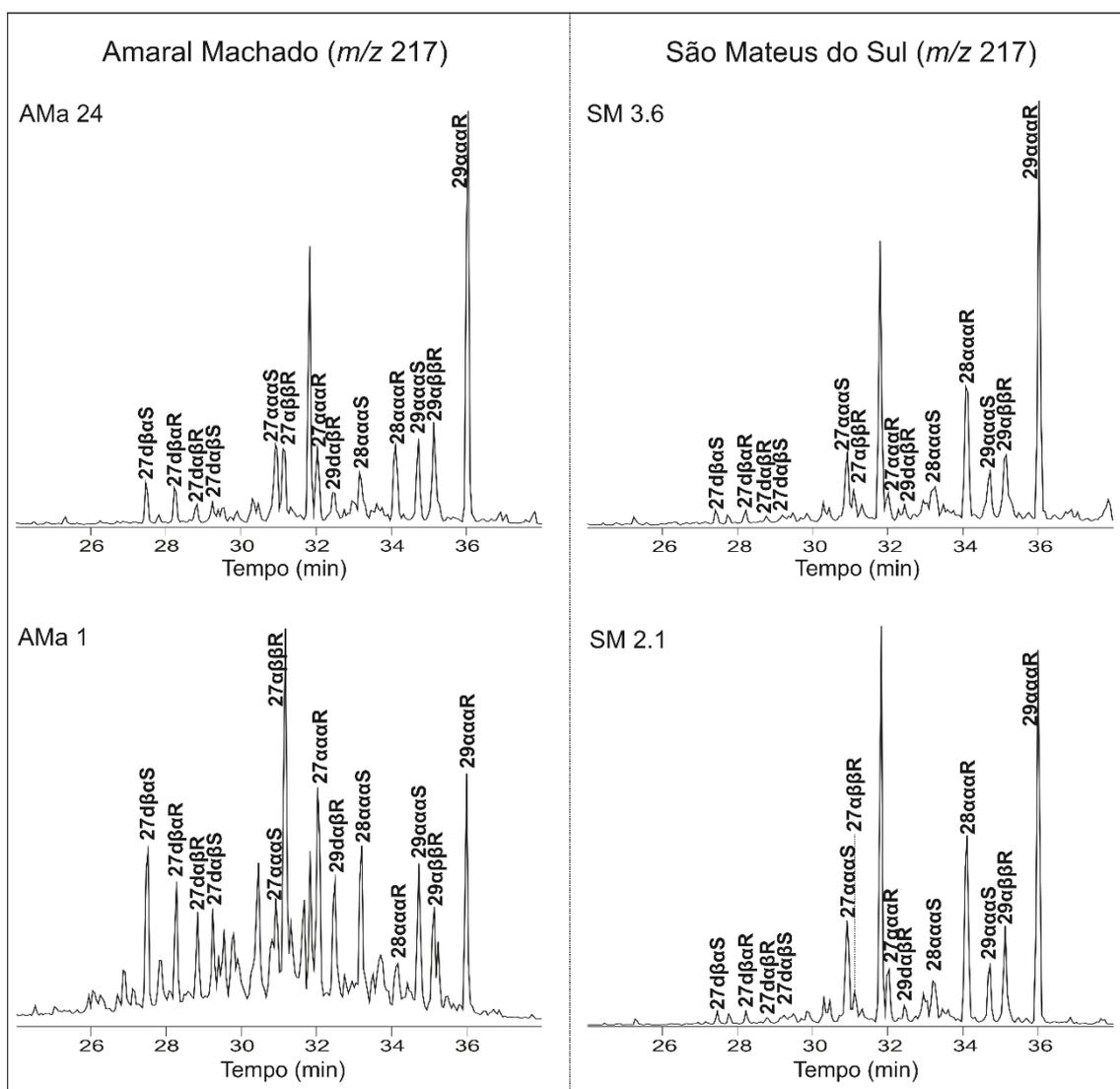


Figura 29. Distribuição dos biomarcadores saturados dos folhelhos da Formação Irati a partir do monitoramento seletivo do íon-fragmento m/z 217 em amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos saturados, encontra-se no Apêndice B.

Tabela 4. Valores dos parâmetros calculados para os folhelhos da Formação Irati e Serra Alta, baseados nos biomarcadores saturados.

Amostras	$C_{29} 20S/$ (20S+20R)	$C_{29} \beta\beta/$ ($\beta\beta+\alpha\alpha$)	$C_{31} 22S/$ (22R+22S)	Dia27/ Est	Ts/ (Ts+Tm)	Moretano/ $C_{30}H$	TAR	Pr/ nC_{17}	F/ nC_{18}	P/F	$C_{21}/$ $C_{23}TT$	$(C_{20}+C_{21})/$ $(C_{23}+C_{24})TT$	$C_{24}TET/$ $C_{30}H$	TPP/ Dia27	Hop/ Est	$C_{29}/$ $C_{27} Est$	Gam/ $C_{30}H$	Lex/ $C_{30}H$	$\beta C/$ $C_{30}H$
AMa 29	0,15	0,2	0,48	0,17	0,04	0,67	n.d	0,57	0,18	0,83	0,74	0,76	0,04	1,23	12,37	2,65	0,01	0,00	0,00
AMa 28	0,13	0,18	0,46	0,25	0,06	0,63	2,92	0,63	0,19	0,63	1,17	0,79	0,03	1,06	10,42	2,48	0,01	0,00	0,00
AMa 26	0,14	0,19	0,43	0,36	0,11	0,35	4,27	0,35	0,16	1,82	1,53	0,92	0,05	1,45	12,21	2,09	0,01	0,00	0,00
AMa 25	0,22	0,18	0,37	0,16	0,11	0,33	5,51	0,35	0,15	1,38	0,88	0,72	0,07	2,04	10,35	2,05	0,01	0,00	0,00
AMa 24	0,17	0,14	0,46	0,15	0,06	0,17	0,99	3,84	2,27	2,31	1,57	1,66	0,04	4,02	5,47	1,45	0,02	0,00	0,01
AMa 23	0,19	0,14	0,47	0,21	0,05	0,26	0,5	5,08	3,27	2,12	1,38	1,46	0,07	2,16	9,32	1,67	0,03	0,00	0,02
AMa 17	0,17	0,13	0,42	0,19	0,16	0,13	0,21	4,39	5,46	2,01	0,65	0,88	0,06	0,06	7,56	1,51	0,89	0,00	0,02
AMa 11	0,23	0,15	0,44	0,31	0,14	0,1	0,05	3,9	6,19	1,88	0,43	0,58	0,06	0,07	3,31	1,05	0,92	0,00	0,03
AMa 7	0,35	0,18	0,42	0,59	0,1	0,2	0,32	2,89	5,78	1,24	0,35	0,49	0,09	0,04	2,53	1,03	0,96	0,02	0,05
AMa 5	0,31	0,17	0,57	0,76	0,13	0,27	0,33	2,51	6,77	0,93	0,19	0,27	0,07	0,03	2,24	0,86	0,53	0,01	0,05
AMa 1	0,44	0,22	0,67	1,05	0,15	0,2	0,33	2,81	9,48	0,54	0,40	0,55	0,13	0,02	2,07	0,95	0,28	0,01	0,05
SM 3.7	0,11	0,14	0,4	0,2	0,24	0,08	1,13	8,03	13,96	0,82	1,51	1,14	0,02	0,13	1,26	0,93	0,49	0,00	0,02
SM 3.6	0,16	0,22	0,42	0,05	0,21	0,07	0,98	8,34	11,11	1,91	1,42	1,28	0,02	3,9	11,08	1,46	0,5	0,02	0,06
SM 3.5	0,14	0,21	0,44	0,04	0,18	0,09	1,32	8,52	12	1,92	1,35	1,26	0,02	4,64	9,64	1,6	0,59	0,02	0,08
SM 3.4	0,21	0,21	0,45	0,02	0,24	0,13	1,22	8,17	11,28	1,95	1,14	1,20	0,04	4,93	6,17	1,76	0,68	0,01	0,13
SM 3.3	0,21	0,21	0,43	0,02	0,26	0,12	1,54	8,16	11,71	2,03	0,97	1,23	0,04	4,18	5,04	1,59	0,88	0,05	0,13
SM 3.2	0,13	0,2	0,44	0,02	0,29	0,07	1,48	5,9	9,67	2,13	1,08	1,14	0,04	1,8	4,49	1,46	1,21	0,06	0,14
SM 3.1	0,14	0,23	0,39	0,03	0,31	0,1	0,56	3,8	7,22	1,82	0,87	1,20	0,05	1,5	2,76	1,38	1,36	0,12	0,13
SM 2.6	0,17	0,2	0,51	0,08	0,24	0,15	1,63	6,87	11,04	1,29	0,58	0,10	0,02	3,06	7,2	1,42	0,04	0,02	0,04
SM 2.5	0,18	0,19	0,51	0,05	0,22	0,19	0,66	3,96	7,14	1,16	0,90	0,18	0,05	1,43	4,63	1,37	0,27	0,02	0,01
SM 2.4	0,14	0,15	0,5	0,04	0,29	0,12	0,14	3,29	6,37	1,4	0,76	0,40	0,03	1,43	2,99	1,12	0,43	0,04	0,05
SM 2.3	0,14	0,17	0,48	0,03	0,27	0,13	0,13	4,29	8,51	1,26	0,77	0,57	0,05	1,25	2,21	1,17	0,8	0,07	0,09
SM 2.2	0,14	0,21	0,48	0,03	0,34	0,11	0,15	4,41	8,69	1,24	0,76	0,61	0,04	1,86	1,96	1,14	0,77	0,09	0,13
SM 2.1	0,13	0,18	0,48	0,03	0,36	0,15	0,18	5,46	9,48	1,09	0,89	0,82	0,06	1,32	1,46	1,16	0,99	0,15	0,17

Embora as amostras AMa 1 e 5 apresentem maior maturidade térmica de acordo com os parâmetros baseados em isomeria mostrados na Figura 27, elas têm, contraditoriamente, os menores valores de T_{MAX} (397 e 402 °C, respectivamente). Entretanto, foi observada uma maior concentração de argilominerais, especialmente montmorillonita, nessas amostras (Martins *et al.*, 2020c; difratogramas de raios-x na Figura 30; percentual mineral na Tabela 5). Rochas ricas em argilominerais podem influenciar os experimentos de pirólise (Horsfield *et al.*, 1983; Yang e Horsfield, 2016); segundo Dembicki (1992), a montmorillonita pode agir como um catalisador, diminuindo a temperatura necessária para o craqueamento do querogênio na pirólise *Rock-Eval* e, conseqüentemente, os valores de T_{MAX} . Corroborando essa discussão, é possível observar, nos pirogramas de amostras representativas da Amarel Machado (Figura 31), um “ombro” nos picos S2 nas amostras da base, principalmente nas amostras AMa 1 e 5. Esse “ombro” pode ser a causa dos menores valores de T_{MAX} nessas amostras, como anteriormente discutido por Martins *et al.* (2020c).

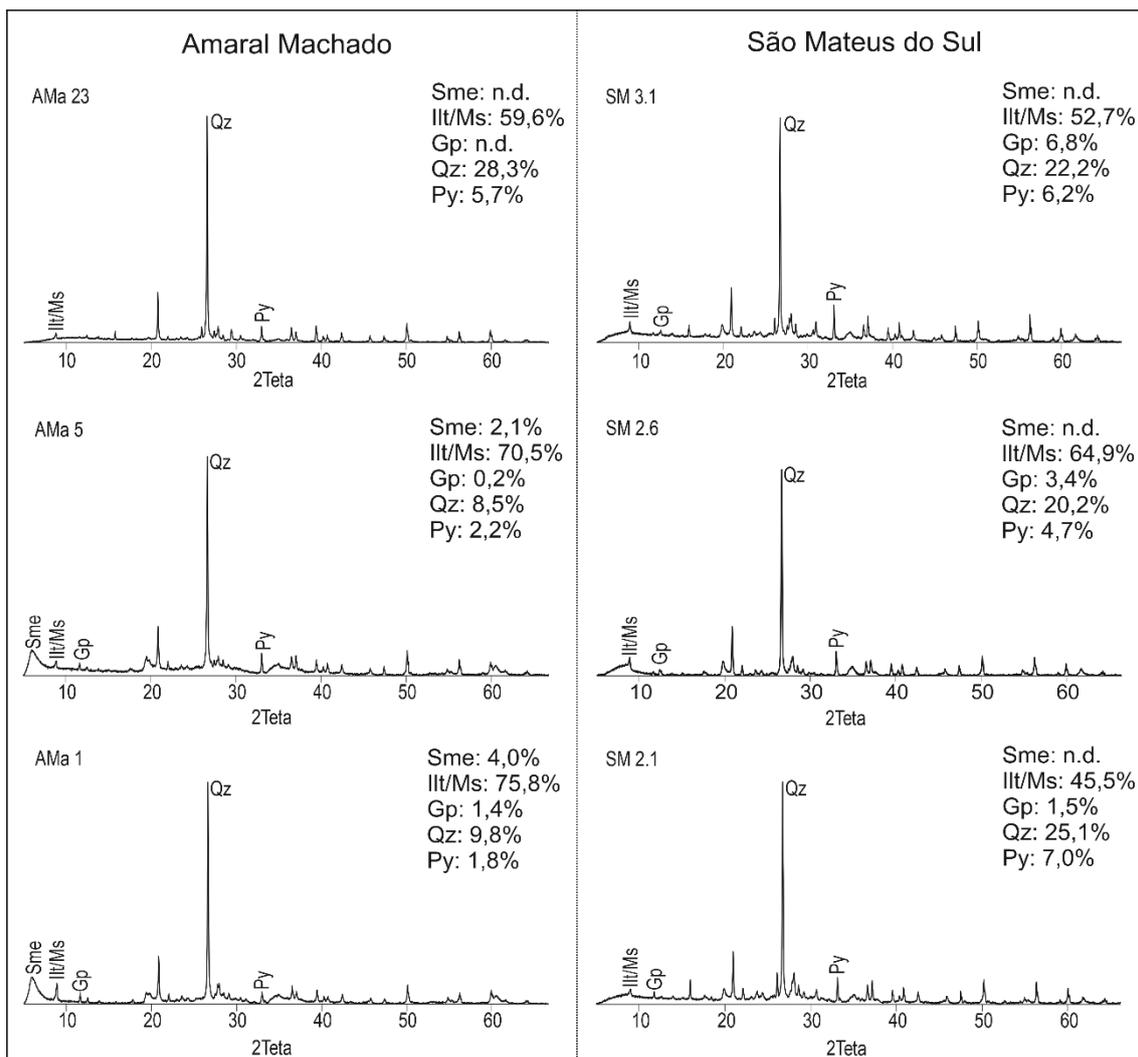


Figura 30. Difratoformas de raios-X dos folhelhos da Formação Irati, mostrando as diferenças mineralógicas entre amostras da Amaral Machado e São Mateus do Sul. Sme=Esmeclita; Ill=Illita; Ms=Moscovita; Gp=Gipsita; Qz=Quartzo; Py=Pirita.

Tabela 5. Percentuais de minerais da análise de raios-X de rocha total dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta (amostras AMa 25, 26, 28 e 29).

Samples	Mineral (%)					
	Quartzo	Albita	Pirita	Illita/Muscovita	Esmectita	Gipsita
AMa 29	19,0	8,1	0,3	71,2	n.d.	n.d.
AMa 28	22,0	5,5	0,2	71,1	n.d.	n.d.
AMa 26	18,6	6,0	0,8	63,2	n.d.	n.d.
AMa 25	27,0	6,4	0,3	65,1	n.d.	n.d.
AMa 24	28,6	6,9	1,2	72,2	n.d.	n.d.
AMa 23	28,4	2,1	5,7	59,7	n.d.	n.d.
AMa 17	13,6	4,9	3,3	65,7	6,3	0,7
AMa 11	12,5	4,8	3,3	69,4	n.d.	4,8
AMa 7	8,9	13,0	2,9	44,6	1,1	0,6
AMa 5	8,5	15,6	2,2	70,5	2,1	0,2
AMa 1	9,8	5,9	1,8	75,8	4,0	1,4
SM 3.7	14,0	6,9	4,6	74,5	n.d.	n.d.
SM 3.6	11,8	9,5	5,9	72,7	n.d.	n.d.
SM 3.5	28,2	9,3	4,8	53,6	n.d.	n.d.
SM 3.4	27,6	10,9	3,4	55,6	n.d.	n.d.
SM 3.3	11,4	10,3	4,4	73,8	n.d.	n.d.
SM 3.2	27,6	8,4	5,0	57,5	n.d.	n.d.
SM 3.1	22,4	8,4	6,3	52,5	n.d.	6,8
SM 2.6	20,2	6,8	4,7	64,9	n.d.	3,4
SM 2.5	21,7	10,6	5,4	59,2	n.d.	2,6
SM 2.4	28,2	12,4	10,2	49,2	n.d.	n.d.
SM 2.3	13,0	8,6	6,6	71,9	n.d.	n.d.
SM 2.2	13,4	7,8	7,8	64,1	n.d.	5,5
SM 2.1	25,4	12,7	7,1	44,8	n.d.	1,6

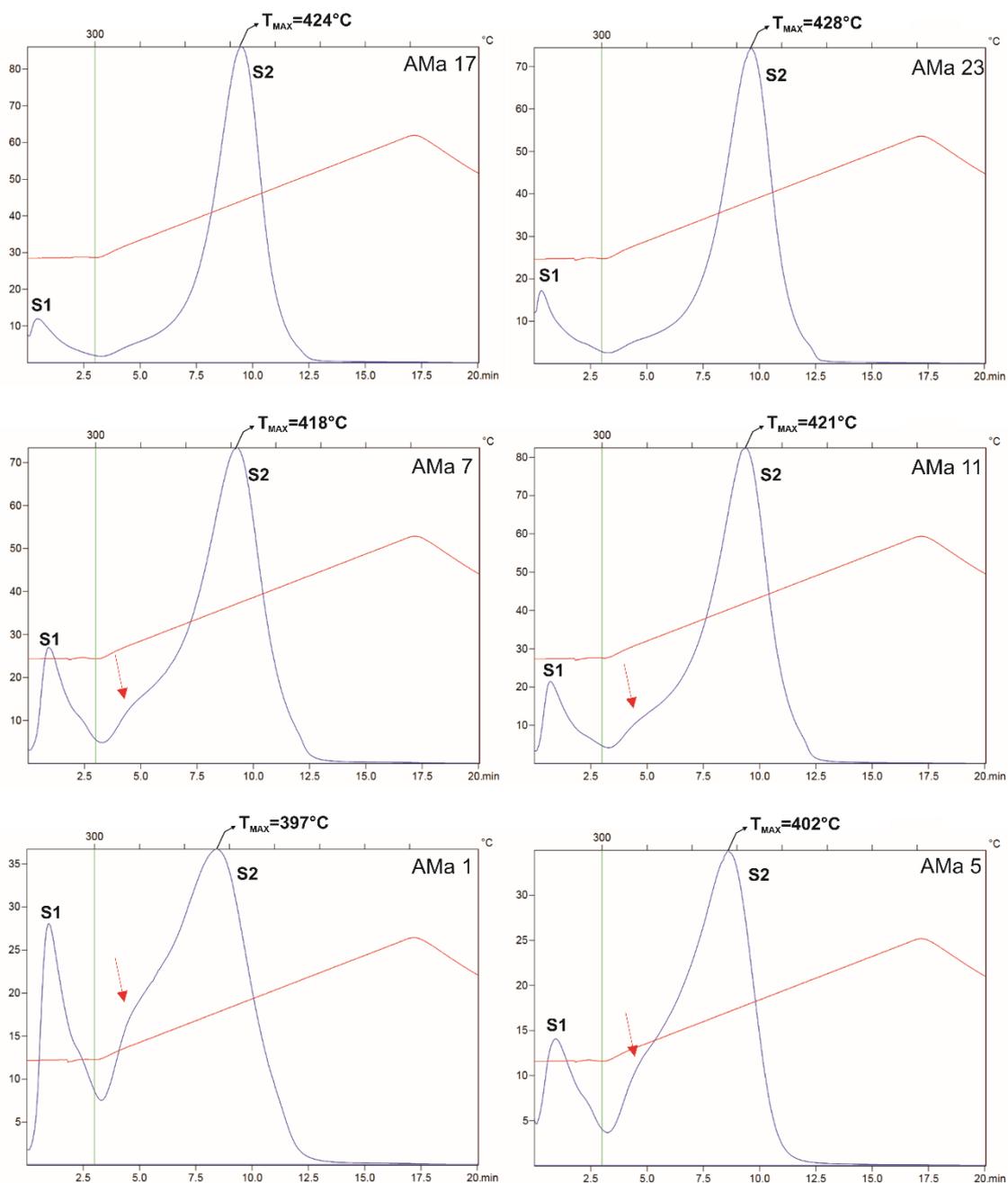


Figura 31. Pirogramas de amostras representativas da Amaral Machado com destaque para os “ombros” nos picos S2 nas amostras da base, principalmente AMa 1 e 5.

Os maiores valores da razão Dia27/Est para as amostras AMa 1, 5 e 7 (0,59 - 1,05) em relação às demais amostras (0,02 - 0,36; Figura 29; Tabela 4) corroboram tanto a maior concentração de argilominerais observada na base do afloramento quanto sua maior evolução térmica, uma vez que os diasteranos são termicamente mais estáveis em relação aos esteranos regulares (Waples e

Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Martins *et al.* (2020c), usando o índice de diasteranos, obteve resultados similares para as amostras da Formação Irati no afloramento da Amaral Machado.

Além disso, estudos realizados por Seifert (2013) no poço FP-12 (Anhembi, SP), mostraram a presença de um *sill* de diabásio de 2,4 m abaixo das amostras que corresponderiam à base do afloramento da Amaral Machado. Portanto, a soma de efeitos ígneos de rochas intrusivas junto à presença de argilominerais é a explicação mais plausível para o aparente paradoxo dos indicadores de maturidade termal observados nessas amostras.

Outra razão baseada em biomarcadores saturados, calculada a fim de se inferir a maturidade térmica das amostras, é a razão $T_s/(T_s + T_m)$, que costuma aumentar proporcionalmente com a maturação das rochas pelo fato do T_s ser termicamente mais estável que o T_m (Seifert e Moldowan, 1978). No entanto, no presente trabalho, os maiores valores foram observados nas amostras de São Mateus do Sul (Figura 28; Tabela 4) que, pelos demais índices de maturidade avaliados, são mais imaturas que as amostras da Amaral Machado. Assim, esse parâmetro mostrou-se, de fato, afetado pelo *input* orgânico ou pelo ambiente deposicional como já indicado em trabalhos anteriores (Henz *et al.* 1987; Rullkötter e Marzi, 1988).

Outra razão que deve ser usada com cautela é a do Moretano/ $C_{30}H$. Os moretanos ($\beta\alpha_{30}$; Figura 28) são termicamente menos estáveis que os hopanos e, por isso, a razão entre eles costuma diminuir conforme a maturidade termal aumenta (Mackenzie *et al.*, 1980; Seifert e Moldowan, 1980). Entretanto, alguns autores relataram o aumento da razão relacionado ao aumento do *input* de MO terrestre e da salinidade (Rullkötter e Marzi, 1988; Isaksen e Bohacs, 1995). Essa

observação também pode ser feita para as amostras estudadas no presente trabalho, que apresentam baixos valores para a razão (Tabela 4) sugerindo, erroneamente, que todas as amostras são maduras. É interessante notar, ainda, que a razão aumenta consideravelmente no topo do afloramento da Amaral Machado, fato que muito possivelmente tem mais relação com o *input* continental do que de fato com o aumento da maturidade em direção ao topo do afloramento. Sugere-se, ainda, que a idade da rocha (Permiano) também possa ter influência nesses baixos valores, já que os valores de referência (0,8 – 0,15) foram sugeridos para rochas do Terciário, e Grantham (1986) sugeriu que rochas mais antigas apresentam valores mais baixos para a razão, em torno de 0,1.

A imaturidade caracterizada na maior parte das amostras analisadas é uma vantagem para a investigação paleoambiental proposta nesse trabalho, a partir de biomarcadores saturados e aromáticos, já que muitos, principalmente os últimos, são termicamente instáveis, tais como os MTTCs (Jiang *et al.*, 2019).

6.1.3. Paleoambiente deposicional

O paleoambiente deposicional e o *input* de MO dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta foram investigados usando valores de $\delta^{13}\text{C}$, parâmetros de biomarcadores saturados, incluindo as razões TAR, $\text{C}_{21}/\text{C}_{23}\text{TT}$, $(\text{C}_{20}+\text{C}_{21})/(\text{C}_{23}+\text{C}_{24})\text{TT}$, $\text{C}_{24}\text{TET}/\text{C}_{30}\text{H}$, $\text{TPP}/\text{Dia}27$, Hop/Est , $\text{C}_{29}/\text{C}_{27}\text{Est}$, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$, $\text{F}/n\text{C}_{18}$, Pr/F , $\text{Gam}/\text{C}_{30}\text{H}$, $\text{Lex}/\text{C}_{30}\text{H}$ e $\beta\text{C}/\text{C}_{30}\text{H}$, e sua composição mineralógica.

As análises dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 32) sugerem um aumento do *input* continental em direção ao topo dos três afloramentos, uma vez que esses valores diminuem de aproximadamente -22 a -28‰, na Amaral Machado, e de -22 a -25‰, nos afloramentos de São Mateus do Sul. Meyers (1994) observou que os

valores de $\delta^{13}\text{C}$ diminuem de algas marinhas (-16 a -23‰) para algas de água doce (-26 a -30‰). Araújo (2001) sugeriu que valores de $\delta^{13}\text{C}$ menos negativos (-22 a -25‰) nos folhelhos da Formação Irati estariam associados com a presença de MO amorfa autóctone, depositada num contexto de trato de sistemas transgressivo, enquanto valores mais negativos (~ -27‰) seriam oriundos de MO continental alóctone, depositada num contexto de trato de sistemas de mar alto.

Os valores da razão TAR (Figura 32), que compara *n*-alcanos ímpares de maior peso molecular e oriundos de MO terrestre com *n*-alcanos ímpares de baixo peso molecular relacionados a MO marinha (Bourbonniere e Meyers, 1996), sugerem interpretação semelhante à dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, aumentando de 0,3 a 2,9 na Amaral Machado e de 0,2 a 1,1 em São Mateus do Sul, corroborando o aumento do *input* terrestre em direção ao topo dos afloramentos estudados, que é acentuado nas amostras da Formação Serra Alta.

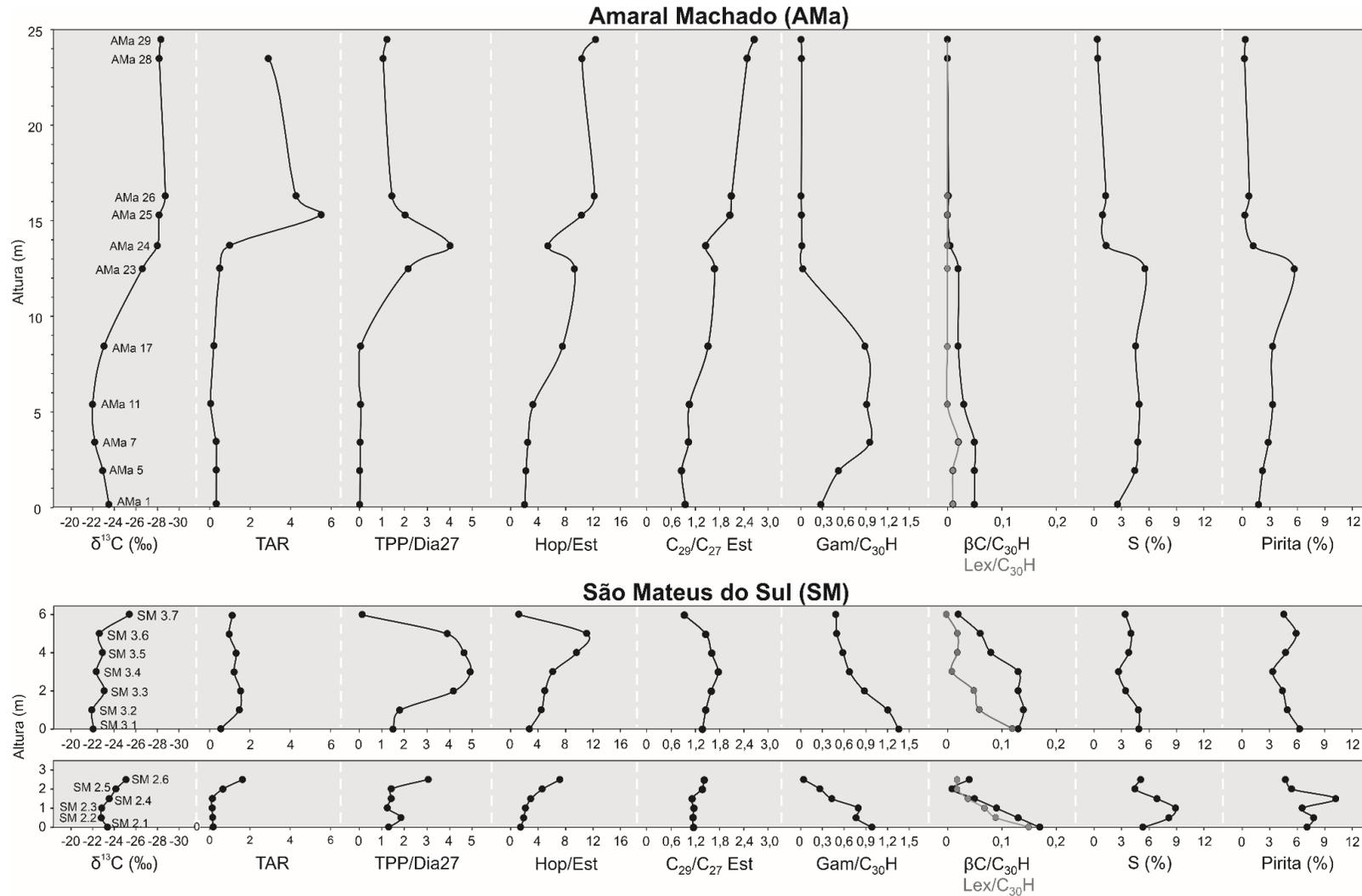


Figura 32. $\delta^{13}\text{C}$, TAR, TPP/Dia27, Hop/Est, $\text{C}_{29}/\text{C}_{27}$ Est (como indicativos de *input* de matéria orgânica), Gam/ C_{30}H , $\beta\text{C}/\text{C}_{30}\text{H}$, Lex/ C_{30}H e porcentagens de S e pirita (como indicativos de condições físico-químicas) mostrando o comportamento do paleoambiente deposicional dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta.

As razões $C_{21}/C_{23}TT$ e $(C_{20}+C_{21})/(C_{23}+C_{24})TT$, baseadas nos terpanos tricíclicos, também têm sido usadas para inferir a origem da contribuição orgânica em paleoambientes deposicionais, de forma que quanto maiores forem seus valores, maior a contribuição de MO terrestre (Zhang e Huang, 2005; Chang *et al.*, 2013; Cheng *et al.*, 2016). Dessa forma, Santos *et al.* (2020) associaram baixos valores dessas razões em óleos da Formação Pirambóia e extratos oleosos da Formação Irati a ambientes mais redutores e com maior contribuição marinha. O gráfico da Figura 33 apresenta a distribuição das amostras estudadas no presente trabalho de acordo com as razões acima mencionadas, sugerindo que as amostras AMa 23 e 24 têm a maior contribuição continental, seguidas das amostras de SM superior. Embora os demais parâmetros analisados (Figuras 26 e 32) sugiram a maior contribuição terrestre na Formação Serra Alta, deve-se considerar que a menor abundância relativa dos terpanos tricíclicos em relação aos pentacíclicos (Figura 28) e que a baixa concentração de MO nesses folhelhos podem estar influenciando os valores das razões entre terpanos tricíclicos nessas amostras.

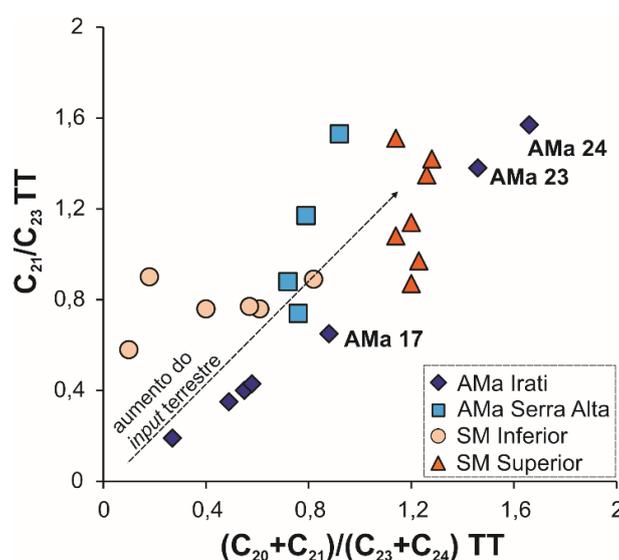


Figura 33. Distribuição das amostras em relação ao *input* orgânico com base no gráfico $C_{21}/C_{23}TT$ versus $(C_{20}+C_{21})/(C_{23}+C_{24})TT$.

O C₂₄ terpano tetracíclico também pode ser relacionado a precursores terrestres (Grice *et al.*, 2001). Entretanto, sua abundância relativa nas amostras estudadas, analisada através dos valores da razão C₂₄TET/C₃₀H, foi maior nas amostras da base da Amaral Machado (Tabela 4) e, portanto, nesse caso parece não se relacionar ao *input* orgânico terrestre. Alguns autores reportam que o aumento dos valores da razão tem relação direta com o aumento da maturidade térmica de óleos e extratos oleosos (Aquino Neto *et al.*, 1983; Peters *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2015). A maior evolução térmica das amostras AMa 1, 5 e 7 (Figura 27) suporta essa interpretação.

Os isômeros C₃₀ 18 α (H) 21R e 21S dos poliprenóides tetracíclicos (TPPs) foram detectados em todas as amostras da Formação Irati (cromatograma do íon-fragmento *m/z* 259; Figura 34), e o aumento na razão TPP/Dia27 (Figura 32; parâmetros de cálculo no Apêndice A) em direção ao topo dos afloramentos pode refletir um aumento de organismos não-marinhos, como algas de água doce-salobras, no ambiente deposicional (Holba *et al.*, 2000, 2003; Araújo *et al.*, 2018). Os valores dessa razão comportam-se semelhantemente aqueles do $\delta^{13}\text{C}$ e do TAR (Figura 32; amostras do topo dos afloramentos AMa 23 e 24, SM 2.6, 3.3 a 3.6 com altos valores de TPP/Dia27, TAR e $\delta^{13}\text{C}$), corroborando o influxo de água doce no paleoambiente deposicional, exceto pela amostra SM 3.7, onde o baixo valor de TPP/Dia27 poderia caracterizar um novo episódio de subida do nível do mar e a perda do influxo de água doce. Seguindo esse raciocínio, a razão TPP/Dia27 pode ser aplicada para reconstituir incursões de água doce em paleoambientes deposicionais.

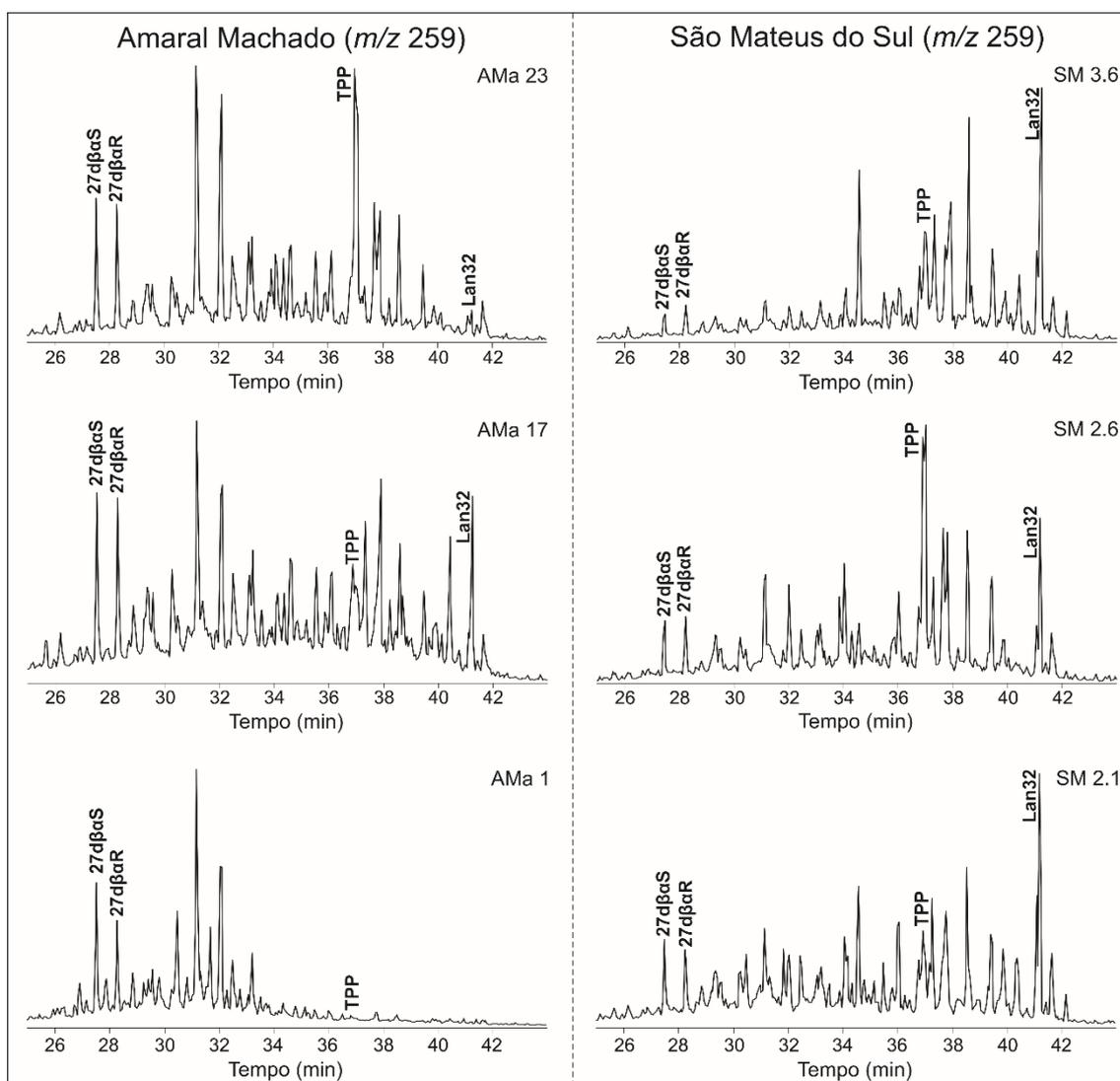


Figura 34. Distribuição dos C_{27} diasteranos, TPP, e C_{32} lanostano nos cromatogramas do íon-fragmento m/z 259 de amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos saturados, encontra-se no Apêndice B.

Junto ao $\delta^{13}C$, TAR e TPP/Dia27, os valores de Hop/Est aumentam em direção ao topo dos afloramentos (Figura 32), corroborando a crescente contribuição continental à MO nos folhelhos da Formação Irati, uma vez que baixos valores de Hop/Est são típicos de MO marinha com maior contribuição planctônica e/ou de algas bentônicas, enquanto altos valores de Hop/Est são mais comuns em MO de origem continental (Moldowan *et al.*, 1985). Além disso,

Reis *et al.* (2018) reportaram altos valores da razão Hop/Est junto a uma grande proporção de grãos de polens em direção ao topo das camadas de folhelho ricas em MO (unidades E e H), indicando a influência continental durante sua deposição. Novamente, a amostra SM 3.7 se comporta diferente das demais, mostrando um baixo valor para a razão, o que denota seu caráter mais marinho.

O aumento da razão C_{29}/C_{27} Est em direção ao topo dos afloramentos (Figura 32) também suporta o *input* de água doce no Golfo do Irati, levando ao aumento da contribuição de plantas superiores ou algas verdes. A origem dos C_{29} esteranos tem sido atribuída a plantas terrestres ou à algas verdes, suas ancestrais, enquanto a MO derivada de plânctons seria mais rica em C_{27} esteranos, tendo as algas vermelhas como fonte (Huang e Meinschein, 1979; Hoffmann *et al.*, 1984; Volkman *et al.*, 1994; Schwark e Empt, 2006; Kodner *et al.*, 2008).

Dessa forma, uma maior contribuição marinha é proposta para as amostras basais dos afloramentos, principalmente as amostras AMa 1, 5, 7, 11 e 17, da Amaral Machado, que possuem valores de $\delta^{13}C$ mais positivos e baixos valores $C_{21}/C_{23}TT$ e $(C_{20}+C_{21})/(C_{23}+C_{24})TT$ (Figura 33), TPP/Dia27, Hop/Est, e C_{29}/C_{27} Est (Figura 32) que também são baixos para a amostra SM 3.7, do topo de São Mateus do Sul. Entretanto, quando os valores dos parâmetros analisados aumentam, é assumido um maior *input* de água doce e MO terrestre no paleoambiente deposicional (Figura 32).

É interessante notar que as razões $C_{21}/C_{23}TT$ e TPP/Dia27 não separam as amostras da Formação Serra Alta da maioria das amostras de São Mateus do Sul (Figura 33). Muitos fatores podem influenciar essa resposta, como o baixo conteúdo orgânico dos folhelhos da Formação Serra Alta e, conseqüentemente,

sua baixa concentração de biomarcadores. Outra possibilidade seria a contribuição de vários tipos de MO, como maior *input* de algas de água doce e bactérias para as amostras de São Mateus do Sul (Correa da Silva e Cornford, 1985) em comparação às amostras da Formação Serra Alta que, por sua vez, contêm abundância de fitoclastos superior a 50% (Martins *et al.*, 2020a).

O tipo de MO é vinculado às condições físico-químicas paleoambientais, que podem ser ilustradas pelo gráfico Pr/nC_{17} versus F/nC_{18} (Figura 35; Peters *et al.*, 1999), onde as amostras da base dos afloramentos foram depositadas sob condições redutoras e têm MO marinha algal (tipo II), enquanto as amostras do topo dos afloramentos, especialmente AMa 23 e AMa 24, com MO mista (tipos II/III), parecem ter sido depositadas em ambiente mais oxidante, apesar de terem altos valores de COT. Nesse caso, o aparente aumento das condições oxidantes também pode ser presumivelmente ligado ao maior influxo de água doce, gerando estratificação da coluna d'água e preservação da MO depositada. É interessante notar que as amostras da Formação Serra Alta têm valores de Pr/nC_{17} e $F/nC_{18} < 1$ (Tabela 4), como pode ser observado pela abundância relativa desses compostos no cromatograma representativo da amostra AMa 26 (Figura 36), resultando em valores logarítmicos negativos. Isso se deve à maior abundância de *n*-alcanos nessas amostras, fato que também é compatível com a maior contribuição de MO continental (Mello *et al.*, 1988).

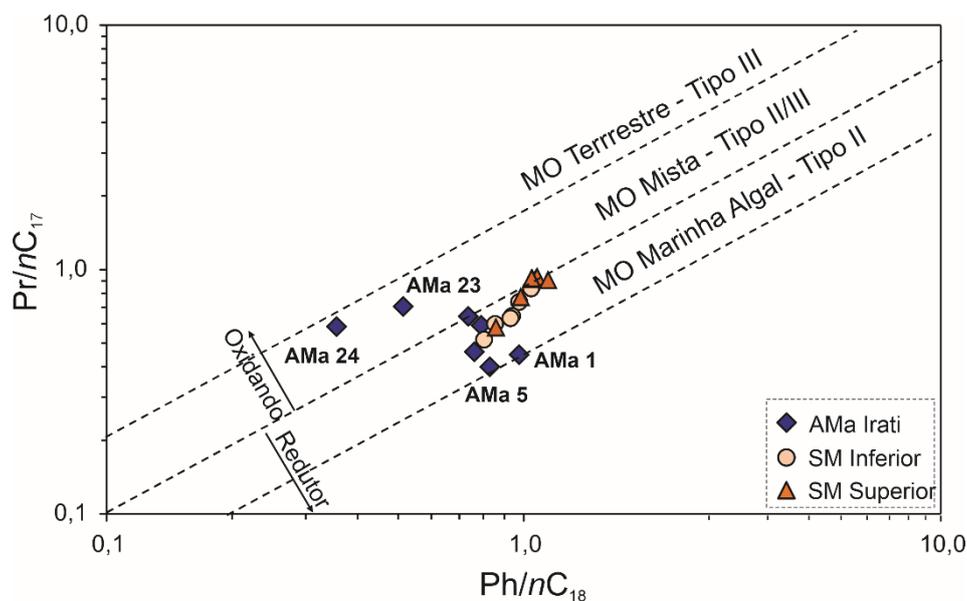


Figura 35. Gráfico de Pr/nC_{17} versus F/nC_{18} mostrando a classificação das amostras da Formação Irati de acordo com o tipo da matéria orgânica e as condições de oxidação do ambiente deposicional.

Além disso, Martins *et al.* (2020b) mostraram que razões de $Pr/F < 1$ nas amostras basais da Amaral Machado (Tabela 4) apontam para um ambiente redutor e hipersalino. Os cromatogramas representativos do CG-DIC podem ser observados na Figura 36, onde é visível uma maior abundância do fitano para amostra AMa 1, enquanto nas demais amostras há maior abundância relativa do pristano.

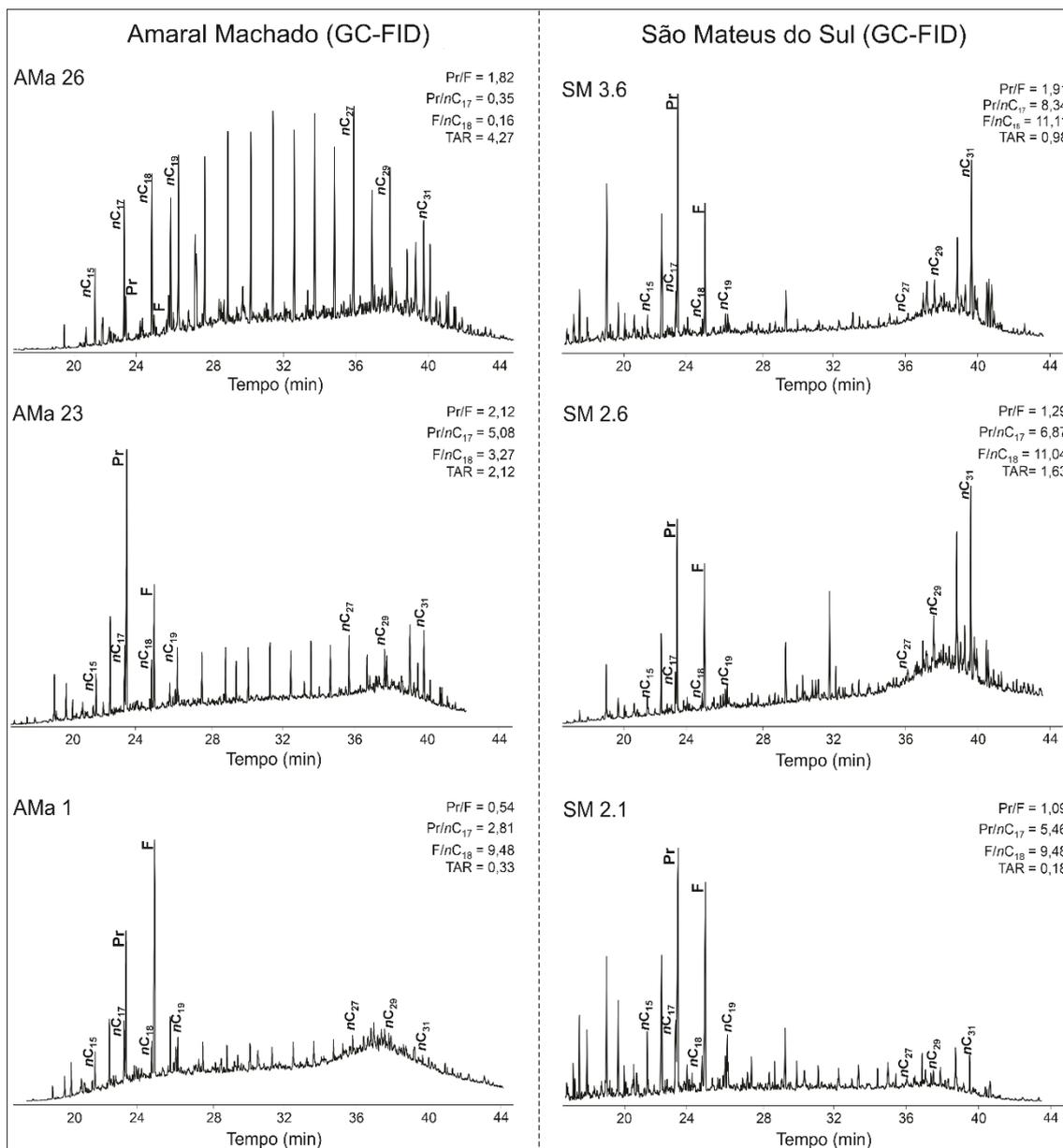


Figura 36. Cromatogramas (CG-DIC) de amostras representativas de folhelhos das formações Irati e Serra Alta. Pr: pristano; F: Fitano; nC₁₅, nC₁₇, nC₁₉, nC₂₇, nC₂₉ e nC₃₁: alcanos normais.

As respostas de Gam/C₃₀H e β C/C₃₀H (Jiang e Fowler, 1986; Mello *et al.*, 1988; ten Haven *et al.*, 1988; Sinninghe Damsté *et al.*, 1995) mostram a mesma tendência de variação dos parâmetros anteriormente apresentados, geralmente com valores diminuindo em direção ao topo dos afloramentos (Figura 32). Isso sugere uma diminuição na salinidade como resultado da entrada de água doce no paleoambiente deposicional dos folhelhos betuminosos.

O lexano (espectro de massas na Figura 37; Chene Fowler, 1986; Apêndice D), identificado pela primeira vez nos folhelhos da Formação Irati por Martins *et al.* (2020b), também foi detectado com alta abundância relativa em amostras basais dos afloramentos estudados no presente trabalho. A razão lexano/hopano (Lex/C₃₀H) segue a mesma tendência da razão β C/C₃₀H (Figura 32), diminuindo em direção ao topo dos afloramentos e podendo ser usada como indicadora de condições de salinidade em paleoambientes deposicionais, como observado em Martins *et al.* (2020b).

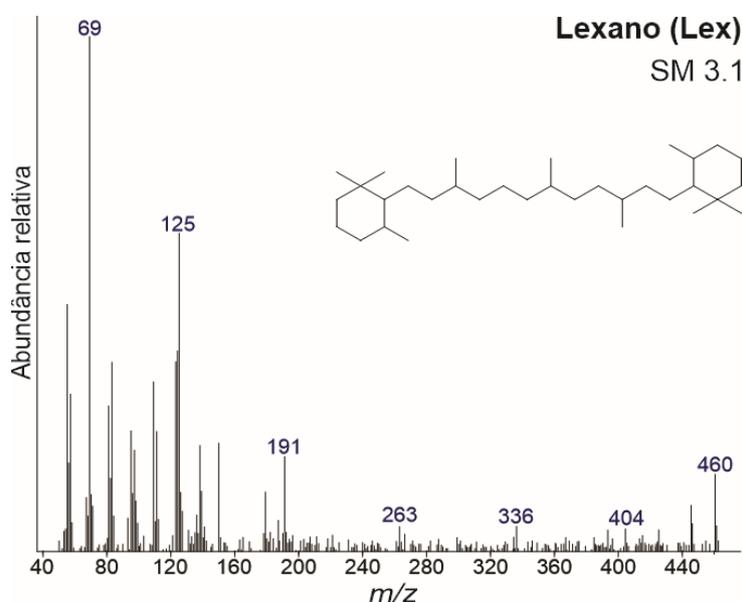


Figura 37. Espectro de massas do lexano, obtido da amostra SM 3.1.

A estratificação da coluna d'água e a diferença de salinidade são as prováveis causas das condições redutoras verificadas nas amostras da base dos afloramentos através dos parâmetros redox-sensitivos, como as porcentagens de enxofre e pirita (Figura 32; Lyons e Severmann, 2006; Goldberg e Humayun, 2016). A marcante presença de pirita nos folhelhos de São Mateus do Sul, particularmente em SM Inferior (4,7 - 10,2%; Tabela 5), foi previamente demonstrada por Correa da Silva e Cornford (1985), que relacionaram esses

altos valores a condições extremamente redutoras. Entretanto, no topo do afloramento de São Mateus do Sul (amostras SM 3.5, 3.6 e 3.7; Figura 32), embora a salinidade diminua (ver as razões $\text{Gam}/\text{C}_{30}\text{H}$ e $\beta\text{C}/\text{C}_{30}\text{H}$), as condições redutoras permanecem, como observado pelos altos valores de S (3,4 - 4%) e de pirita (4,6 - 5,9%). Isso é consistente com a estratificação da coluna d'água durante a deposição dos folhelhos betuminosos com altos valores de COT (Martins *et al.*, 2020b). Por outro lado, os folhelhos da Formação Serra Alta mostram porcentagens de S e pirita muito baixas (Tabelas 3 e 5), além de baixos valores de $\text{Gam}/\text{C}_{30}\text{H}$ (Figura 32), o que sugere ausência de estratificação do corpo d'água (Tulipani *et al.*, 2015). Essa interpretação é consistente com a alta abundância de C_{30} poliprenóides tetracíclicos (maior razão TPP/Dia27) e menores valores de $\delta^{13}\text{C}$, sugerindo uma entrada significativa de água doce durante a deposição dessas amostras. As condições deposicionais óxicas/desóxicas durante a deposição desses folhelhos também são consistentes com seus baixos conteúdos de COT (< 0,5 %).

Além da pirita, outros minerais podem refletir características específicas do paleoambiente durante a deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati (Holanda *et al.*, 2019). A precipitação química da gipsita (Gp), por exemplo, ocorre em ambientes salinos com pouca circulação de água (Droste, 1961; Warren, 1999), e sua ocorrência nas amostras basais da Amaral Machado (Tabela 5) e ausência nas amostras do topo do afloramento (Figura 30 e Tabela 5) é consistente com o ambiente hipersalino onde foram depositadas.

O quartzo, por sua vez, tem maiores porcentagens nos afloramentos de São Mateus do Sul, refletindo seu caráter mais siliciclástico em relação ao afloramento da Amaral Machado. Esse comportamento ocorre porque,

paleogeograficamente, São Mateus do Sul estava localizada em porções mais profundas da Bacia do Paraná, com *input* siliciclástico, enquanto a região da Amaral Machado localizava-se num ambiente árido e restrito, na borda na bacia, com pouco ou nenhum *input* siliciclástico, fazendo parte de uma rampa carbonática interna (Faure e Cole, 1999; Araújo *et al.*, 2001), motivo pelo qual os folhelhos betuminosos nesse afloramento são intercalados com camadas de carbonatos, refletindo a alternância entre períodos com maior ou menor umidade.

Finalmente, o C₃₂ lanostano (Lan32; espectro de massas na Figura 38; Chen *et al.*, 1989; Apêndice E) foi detectado pela primeira vez nos folhelhos da Formação Irati no presente trabalho (cromatograma do íon-fragmento *m/z* 259 na Figura 34). Chen *et al.* (1989) identificaram, pela primeira vez, os C₃₀-C₃₂ lanostanos em sedimentos terciários salinos na China. Esses compostos também foram reportados em óleos com baixa maturidade (Peng *et al.*, 1998), em MO imatura derivada de lagos hipersalinos (Parfenova, 2011) e em óleos ricos em enxofre (Lu *et al.*, 2011). Embora o lanosterol seja o precursor mais provável para o lanostano (Birgel e Peckmann, 2008), uma correlação direta entre C₃₂ lanostano e seu precursor biológico não pode ser feita nesse trabalho, uma vez que o lanosterol pode ser sintetizado por plantas, animais, fungos, dinoflagelados, esponjas e bactérias metanotróficas (Peckmann *et al.*, 2004; Lamb *et al.*, 2007). Ainda assim, como nos trabalhos anteriores, a presença do lanostano nos folhelhos da Formação Irati caracterizam: (I) extratos orgânicos imaturos, uma vez que não foram detectados nas amostras mais maduras AMA 1 e 5; (II) deposição sob condições altamente salinas, uma vez que têm menores abundâncias relativas em amostras com características de maior influxo de água

doce e não foram detectados nos folhelhos da Formação Serra Alta; e (III) ambientes ricos em enxofre.

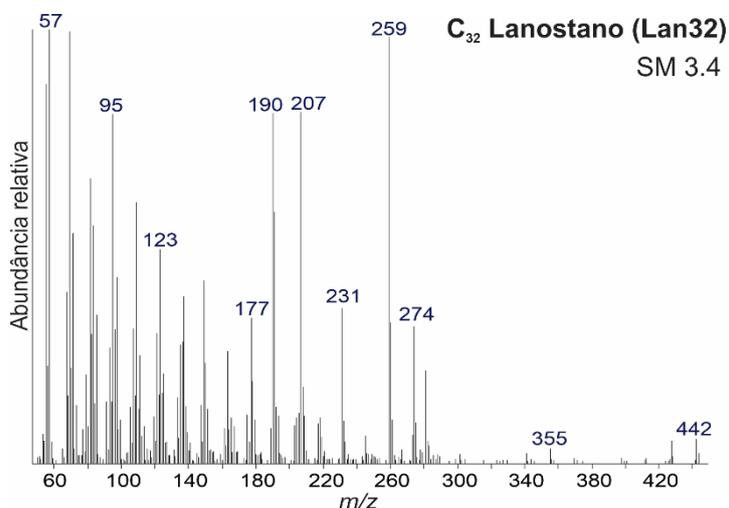


Figura 38. Espectro de massas do lanostano, obtido da amostra SM 3.4.

6.1.4. Análise estatística multivariada

Levando-se em consideração os parâmetros geoquímicos convencionais usados para analisar o conteúdo orgânico, a salinidade e as condições físico-químicas que atuaram no momento da deposição dos folhelhos das formações Irati e Serra Alta, uma análise de componentes principais foi realizada. Atendendo ao fato de que as variáveis utilizadas têm diferentes escalas e unidades de medidas, utilizou-se uma matriz de correlação de 24x10, através da função “*prcomp*”, padronizando as variáveis de interesse (Syms, 2008). Assim, foi possível descrever padrões nos dados multivariados de forma a exibir, graficamente, agrupamentos de amostras com características geoquímicas similares.

Optou-se por retirar alguns parâmetros da análise por eles apresentarem baixa contribuição na variação dos dados (terpanos tricíclicos), serem mais sensíveis à maturidade (*n*-alcanos e isoprenóides) ou simplesmente pelo fato de

que a inserção desses parâmetros faria com que as variáveis deixassem de ser independentes, requisito essencial para uma análise multivariada de dados. Dessa forma, os parâmetros inseridos na análise de componentes principais foram: COT, S₂, $\delta^{13}\text{C}$, TPP/Dia₂₇, Hop/Est, C₂₉/C₂₇ Est, Gam/C₃₀H, $\beta\text{C}/\text{C}_{30}\text{H}$, S e pirita (Tabelas 3, 4 e 5). Os componentes principais 1 e 2 (*principal component*; PC1 e PC2) explicaram 72,7% da variação total dos dados (Figura 39).

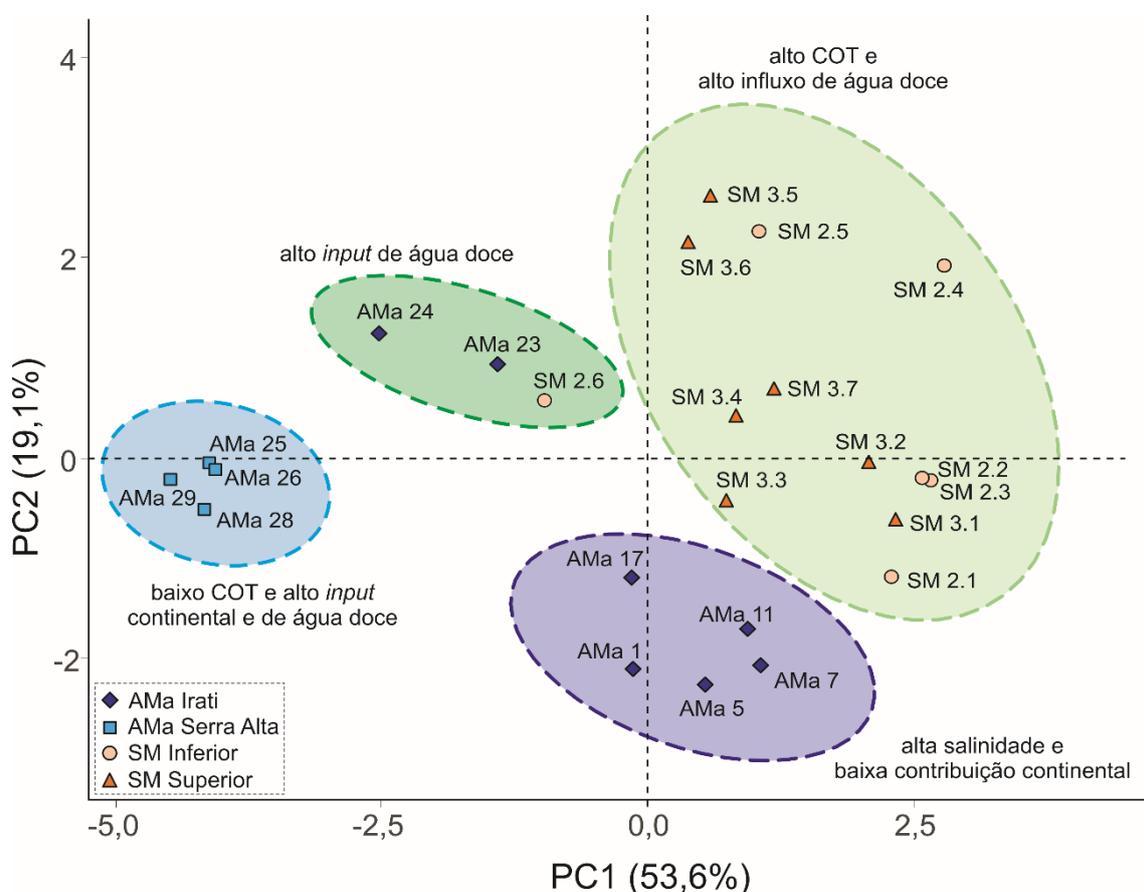


Figura 39. Gráfico da análise de componentes principais, com os componentes principais 1 e 2 (PC1 e PC2) agrupando as amostras em quatro grupos, com base em suas características geoquímicas.

Os componentes foram divididos em quatro grupos (Figura 39), que representam: (I) os folhelhos da Formação Serra Alta (AMa 25, 26, 28 e 29), com baixos valores de COT e maior contribuição continental e de água doce; (II) as

amostras da base da Formação Irati no afloramento da Amaral Machado (AMa 1, 5, 7, 11 e 17), com maior salinidade e pronunciadas características marinhas; (III) as amostras do topo da Formação Irati (AMa 23 e 24) mais a amostra SM 2.6, com menor salinidade e maior contribuição continental e de água doce; e (IV) as demais amostras do afloramento de São Mateus do Sul (SM 2.1 à 2.5 e 3.1 à 3.7), que apresentam os maiores valores de COT e grande influxo de água doce.

As elipses foram traçadas usando o software R com um grau de confiança de 95%. O PC1 explicou 53,6% da variação dos dados, sendo influenciado principalmente pelos parâmetros $\delta^{13}\text{C}$, $\text{C}_{29}/\text{C}_{27}$ Est, pelas porcentagens de pirita e de enxofre, Hop/Est e Gam/ C_{30}H , enquanto o PC2 explicou 19,1% da variação dos dados, onde os parâmetros TPP/Dia27, S2 e COT tiveram maior contribuição na separação entre as amostras da base da Formação Irati na Amaral Machado e as amostras do topo da Formação Irati na Amaral Machado junto com a amostra SM 2.6 (Figura 40).

A fim de confirmar a caracterização das amostras em termos de quantidade e qualidade de MO e melhor compreender as mudanças no paleoambiente deposicional em cada afloramento, um HCA foi realizado usando o método Ward.D e a distância métrica Canberra (Figura 41). Para isso, retirou-se as variáveis mais suscetíveis às condições físico-químicas do ambiente, como salinidade e oxi-redução, que foram as razões Gam/ C_{30}H , βCl e as porcentagens de S e de pirita. O HCA fornece um dendograma de árvore que classifica objetos com base em suas semelhanças (Johnson, 1967).

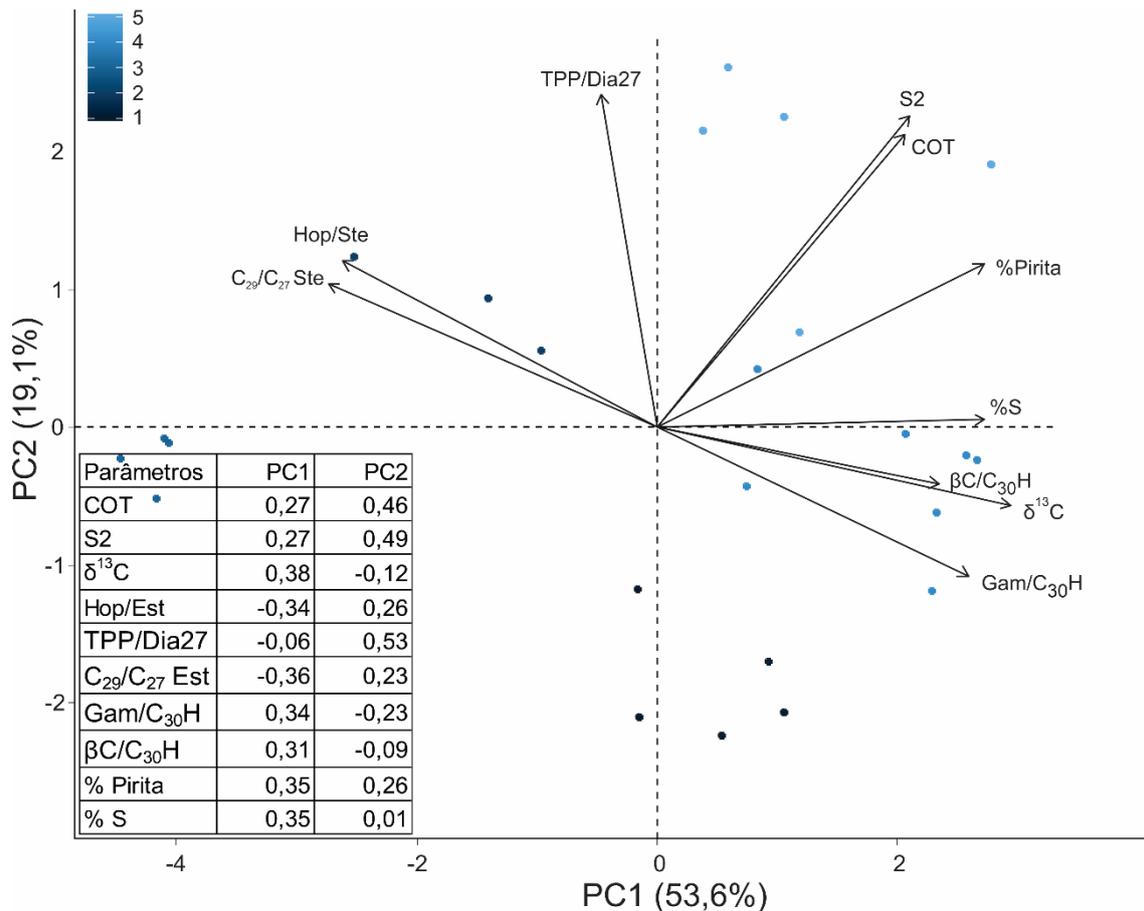


Figura 40. Gráfico de escores com variáveis discriminantes e pesos dos dois componentes principais mais significativas para matriz de 24x10.

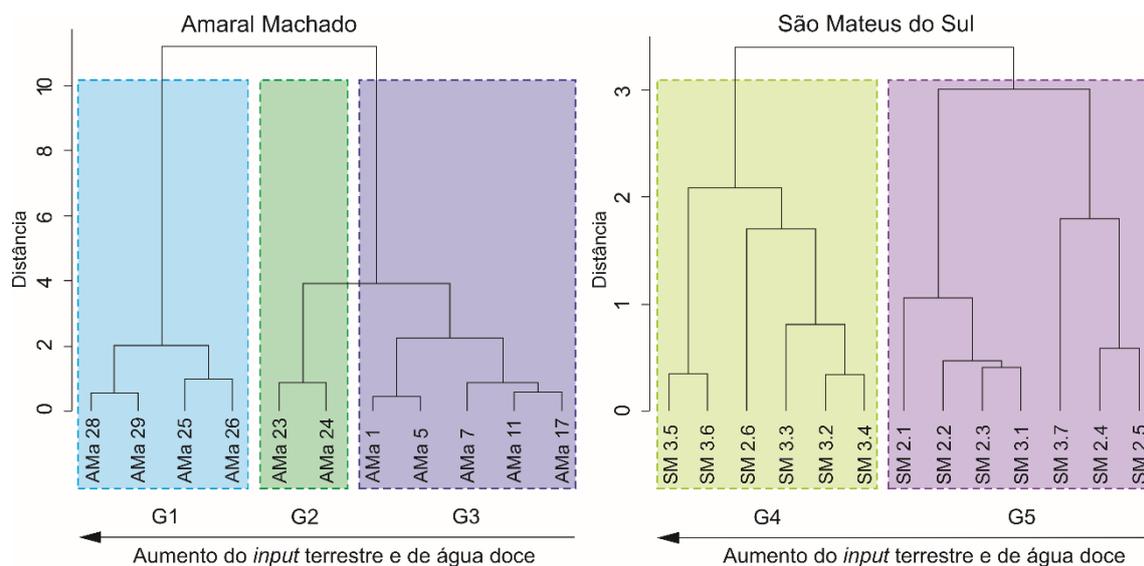


Figura 41. Análise hierárquica de cluster agrupando as amostras em cinco grupos, onde os grupos G1, G3 e G4 são caracterizados por alta contribuição terrestre, enquanto os grupos G2 e G5 têm características de maior contribuição marinha.

A exemplo do que ocorre no gráfico de plano bidimensional do PCA na Figura 39, o HCA mostra que as pronunciadas características geoquímicas marinhas observadas nas amostras basais da Formação Irati na Amaral Machado (grupo G3, amostras AMa 1, 5, 7, 11 e 17) se transformam em características mais terrestres/continentais em direção ao topo (grupo G2, amostras AMa 23 e 24), atingindo condições desóxicas/óxicas nos folhelhos de baixo COT da Formação Serra Alta (grupo G1, amostras AMa 25, 26, 28 e 29) devido a episódios de influxo de água doce no Golfo do Irati (Figura 41; Goldberg e Humayun, 2016; Martins *et al.*, 2020b). Os folhelhos betuminosos da Formação Irati em São Mateus do Sul também têm características mais marinhas na base dos afloramentos (grupo G5; amostras SM 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 3.1 e 3.7), mudando para uma configuração deposicional sob maior influência de água doce e, conseqüentemente, com maior contribuição continental em direção ao topo dos afloramentos (grupo G4; amostras SM 2.6, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6). Dentro do grupo G5, as amostras SM 2.4, 2.5 e 3.7 estão em um subgrupo, o que reflete suas características transicionais.

6.2. Análises geoquímicas através de biomarcadores aromáticos

Embora frequentemente usados para avaliar a maturidade térmica de rochas geradoras de petróleo, os biomarcadores aromáticos têm sido pouco empregados no estudo do conteúdo orgânico e das características físico-químicas da Formação Irati (Afonso *et al.*, 1994; Osorio *et al.*, 2017; Martins *et al.*, 2020a, 2020b, 2020c). No presente estudo, foram detectados importantes biomarcadores aromáticos e utilizadas razões diagnósticas para se caracterizar a MO dos folhelhos betuminosos da Formação Irati. Esses biomarcadores

incluem os esteroides triaromáticos, trimetilnaftalenos, simonellite e sempervirano. Além disso, a detecção de uma série de benzohopanos (C₃₂ a C₃₅) e de aril isoprenóides fornece mais evidências do paleoambiente deposicional restrito e hipersalino existente durante a deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati, de acordo com suas maiores quantidades de enxofre, pirita, gamacerano, lexano, β -carotano e a presença do C₃₂ lanostano. Esses biomarcadores aromáticos não foram detectados (ou detectados em baixíssima abundância) nos folhelhos de baixo COT da Formação Serra Alta, o que está de acordo com sua deposição em condições disóxicas/óxicas. Os valores de todos os parâmetros calculados utilizando biomarcadores aromáticos encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6. Razões entre biomarcadores aromáticos usadas para caracterização dos folhelhos da Formação Irati.

Amostras	C ₂₈ / C ₂₆ TAS	TDE-1	(Sim + Semp)/ C ₂₆ TAS	C ₃₂₋₃₃ /C ₃₂₋₃₅ benzohopanos	MPI-1	RC	δ/α MTTC	RAI
AMa 24	3,01	37,12	0,53	0,87	0,86	0,67	13,68	0,20
AMa 23	3,83	38,81	0,55	0,86	0,82	0,80	31,36	0,11
AMa 17	3,35	35,87	0,54	0,82	1,07	0,74	19,10	0,16
AMa 11	1,97	31,04	0,30	0,77	0,94	0,83	37,26	0,17
AMa 7	1,66	32,20	0,18	0,61	0,71	0,38	1,36	0,12
AMa 5	1,67	26,06	0,16	0,39	0,94	0,47	1,61	0,24
AMa 1	1,98	28,36	0,10	0,26	0,92	0,45	1,90	0,14
SM 3.7	2,16	16,27	0,09	0,81	0,68	0,93	478,38	0,32
SM 3.6	2,66	13,53	0,93	0,78	0,56	n.d.	n.d.	0,12
SM 3.5	2,63	12,67	0,74	0,80	0,60	0,92	323,82	0,27
SM 3.4	3,57	10,16	0,83	0,77	0,65	n.d.	n.d.	0,27
SM 3.3	4,18	9,39	0,87	0,75	0,55	n.d.	n.n.	0,16
SM 3.2	2,09	n.d.	0,93	0,81	0,37	n.d.	n.d.	0,06
SM 3.1	1,29	7,96	0,44	0,79	0,58	0,83	30,33	0,42
SM 2.6	2,50	19,71	0,59	0,71	n.d.	0,66	6,63	0,12
SM 2.5	2,33	8,45	0,75	0,69	0,31	n.d.	n.d.	0,24
SM 2.4	1,50	9,20	0,56	0,76	0,68	0,80	15,19	0,28
SM 2.3	1,47	8,67	0,49	0,77	0,70	0,76	8,06	0,28
SM 2.2	1,34	8,24	0,38	0,77	0,57	n.d.	n.d.	0,28
SM 2.1	1,38	8,54	0,43	0,81	0,74	0,50	1,86	0,34

A distribuição dos esteróides triarômicos (26S e R, 27S e R, 28S e R TAS; cromatograma do íon-fragmento m/z 231, Figura 42) normalmente se assemelha à distribuição dos esteranos regulares com relação ao *input* de MO, o que significa que o C₂₆ TAS (26S e R TAS) poderia estar relacionado a ambientes marinhos, enquanto o C₂₈ TAS estaria associado a uma maior contribuição terrestre (Mackenzie *et al.*, 1982).

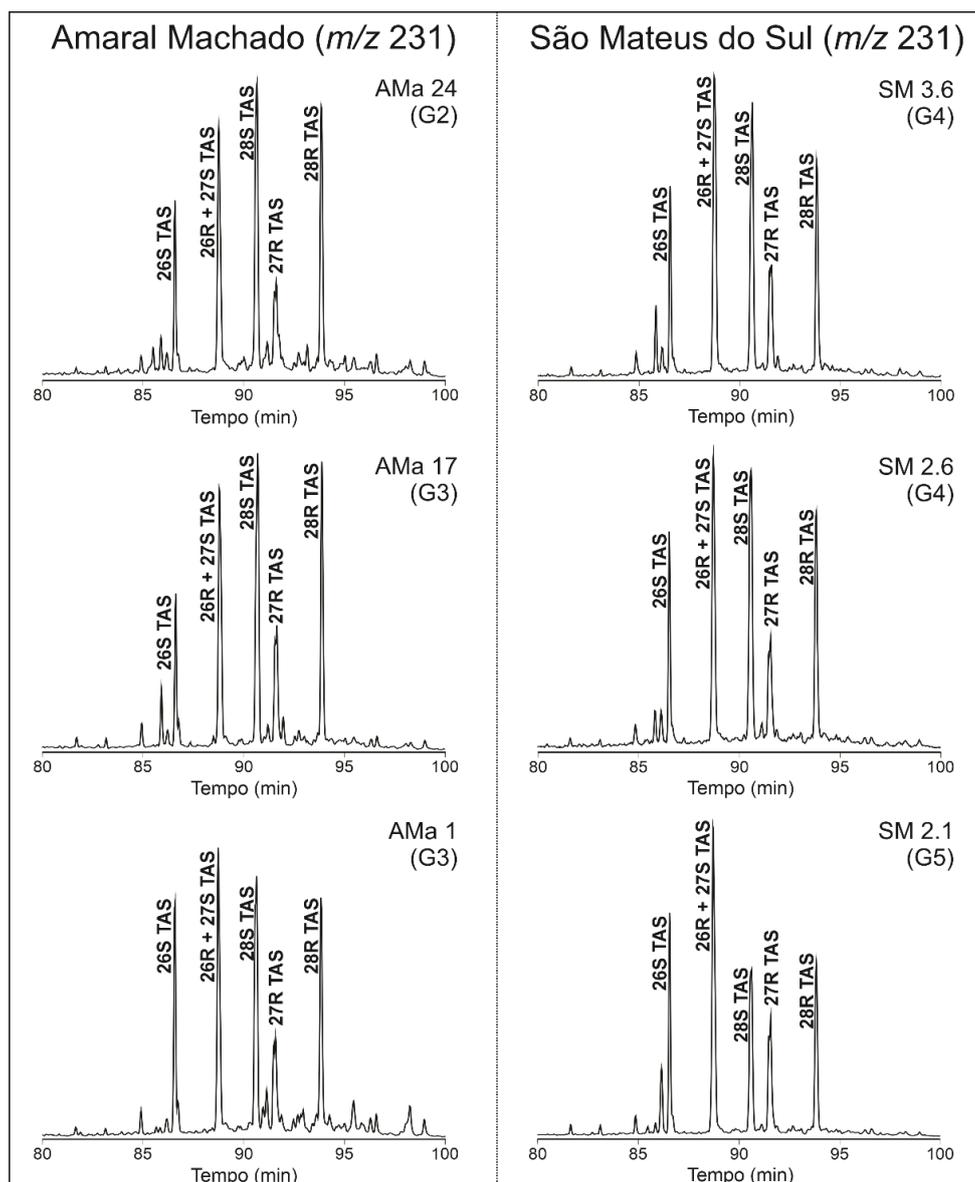


Figura 42. Distribuição dos esteróides triarômicos no cromatograma do íon-fragmento m/z 231 em amostras representativas da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.

Esta associação com o *input* orgânico também pode ser feita através dos compostos da família dos trimetilnaftalenos (TMNs; cromatograma do íon-fragmento m/z 170, Figura 43). Strachan *et al.* (1986) propôs a razão TDE-1 (1,2,5-TMN/1,2,4-TMN) para diferenciar amostras de carvão de ambientes marinhos, lacustres e deltaicos. De acordo com seu estudo, as concentrações relativas de 1,2,5-TMN foram maiores em óleos derivados do Cretáceo ou de rochas mais jovens, dominadas por grande entrada de vegetais superiores. Grice *et al.* (2001), entretanto, propôs hopanóides cianobacterianos como possíveis precursores para o 1,2,5-TMN em torbanitos do Permiano e Carbonífero (carvão de *boghead*), que são anteriores à evolução das angiospermas.

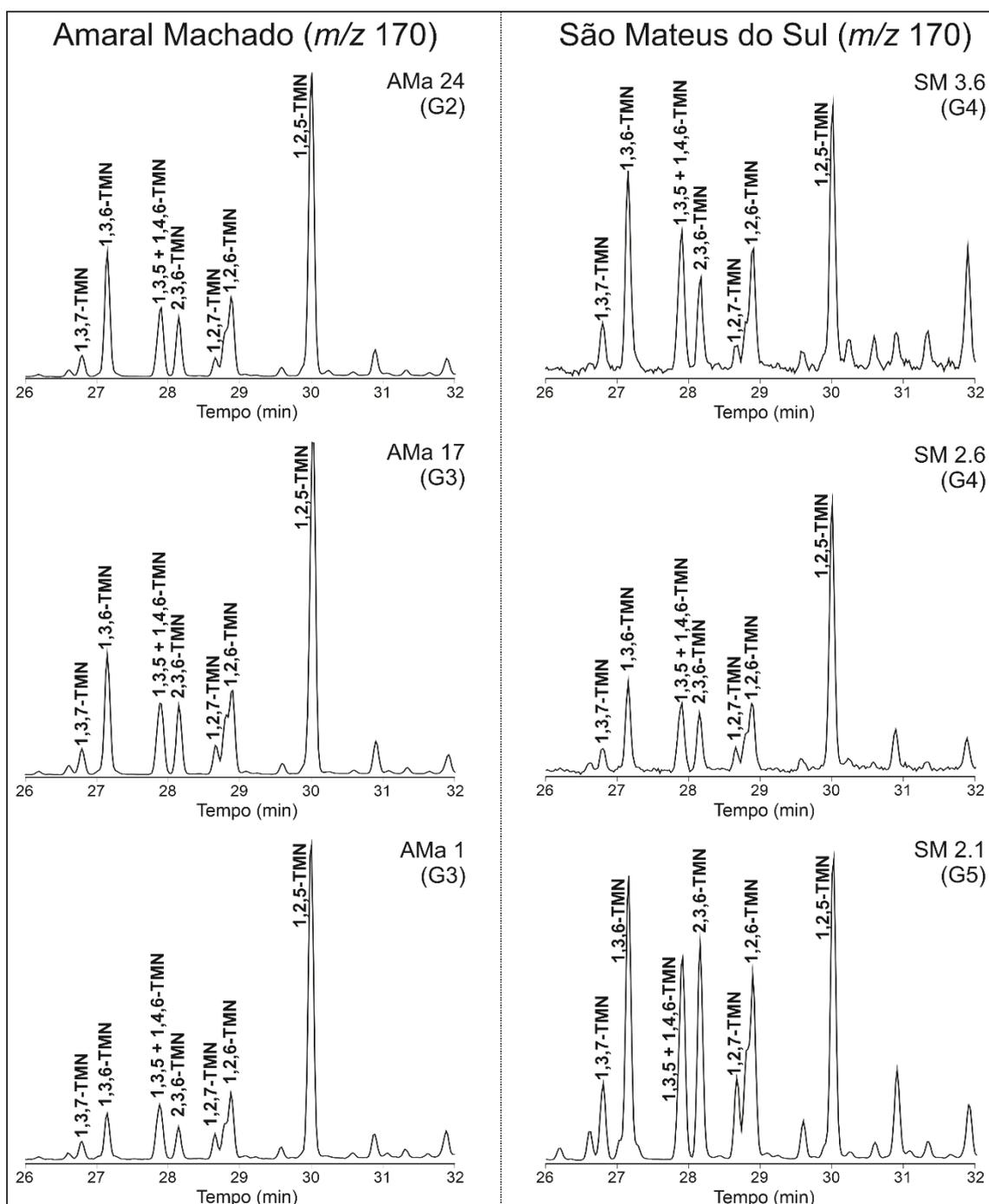


Figura 43. Distribuição dos trimetilnaftalenos no cromatograma do íon-fragmento m/z 170 em amostras representativas da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.

O gráfico de TDE-1 *versus* C_{28}/C_{26} TAS (Figura 44) mostra valores mais altos de C_{28}/C_{26} TAS para as amostras com maior contribuição terrestre, com base em análises geoquímicas clássicas (G2 e G4). No entanto, as amostras do

afloramento da Amaral Machado (G2 e G3) apresentam valores de TDE-1 mais elevados do que as dos afloramentos de São Mateus do Sul (G4 e G5), o que pode sugerir que os vegetais superiores não são os únicos precursores do 1,2,5-TMN nessas amostras, reforçando a origem cianobacteriana sugerida por Grice *et al.* (2001). O fato de os folhelhos negros da Amaral Machado serem intercalados com carbonatos cujos tapetes microbianos foram formados por cianobactérias (Warren *et al.*, 2017) reforça essa sugestão.

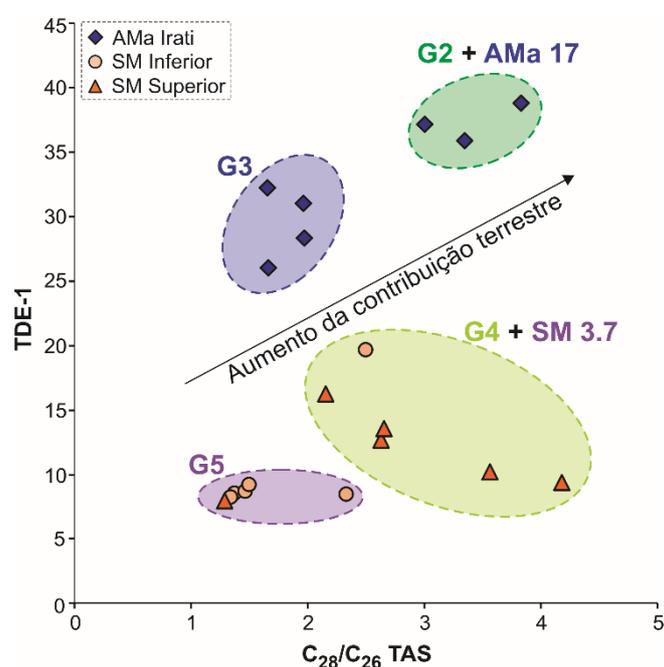


Figura 44. Gráfico de TDE-1 *versus* C₂₈/C₂₆ TAS mostrando valores mais altos, em cada afloramento, para as amostras com maior contribuição terrestre interpretadas com base em análises geoquímicas convencionais (amostras G2 e G4).

Além dos trimetilnaftalenos, o simonellite (Sim) e o sempvirano (Semp); espectro de massas na Figura 45; Wakeham *et al.*, 1980; Apêndice F) também foram detectados em todas as amostras da Formação Irati (cromatograma do íon-fragmento *m/z* 237; Figura 46), assim como os cadalenos, cujo aumento em direção ao topo dos afloramentos aponta para uma maior contribuição terrígena, como já sugerido e mostrado por Martins *et al.* (2020c).

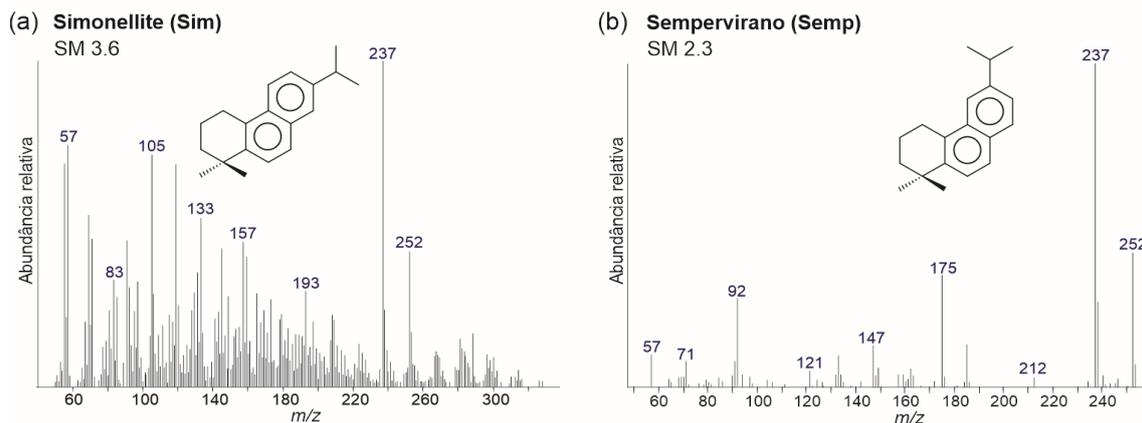


Figura 45. Espectros de massas do simonellite (a) e do sempervirano (b), obtidos das amostras SM 3.6 e SM 2.3, respectivamente.

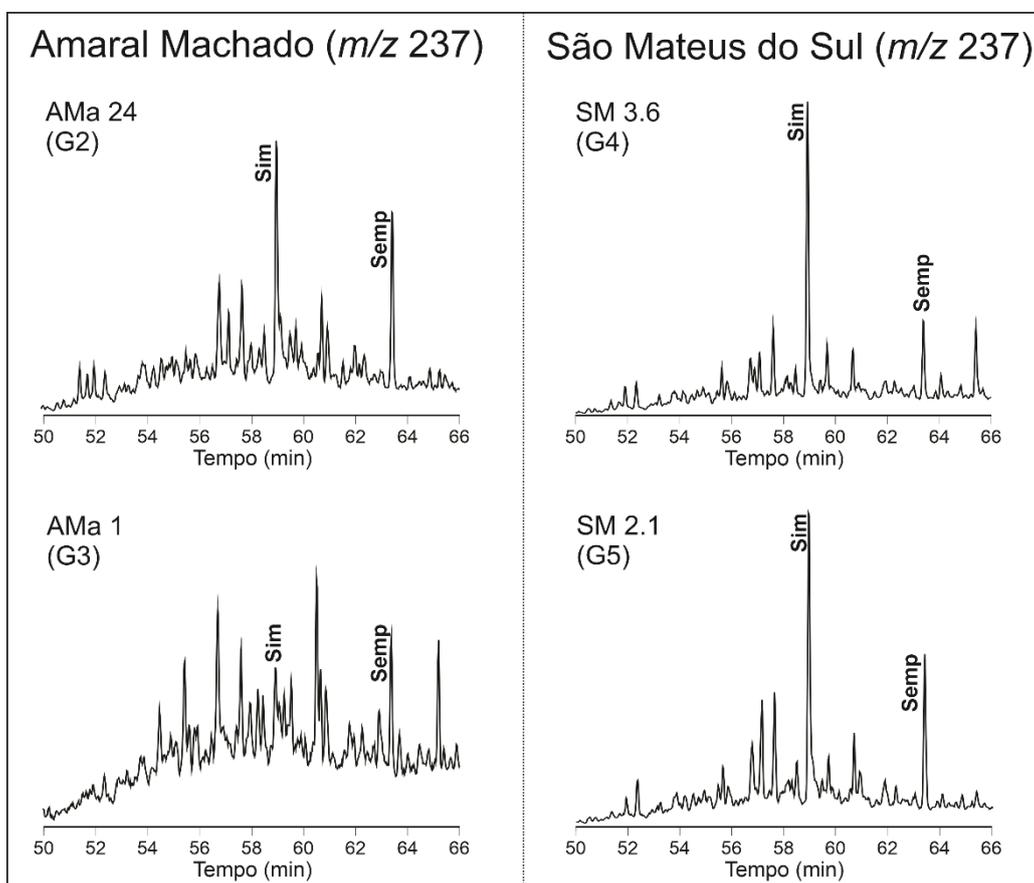


Figura 46. Cromatogramas do íon-fragmento m/z 237 mostrando a abundância relativa do simonellite e do sempervirano em amostras representativas da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.

Esses biomarcadores apresentam maiores abundâncias relativas nas amostras com maior contribuição terrestre (G2 e G4), conforme observado no gráfico da razão proposta no presente trabalho $(Sim + Semp)/C_{26} TAS$ versus $C_{28}/C_{26} TAS$ (Figura 47), enquanto os grupos com características mais marinhas (G3 e G5) apresentam valores menores para essas razões. A abundância do simonellite e do sempervirano também pode sugerir uma maior contribuição de vegetais superiores, uma vez que eles têm resinas de coníferas como precursores (Simoneit e Didyk, 1986; Alexander *et al.*, 1988; Otto e Wilde, 2001; Cox *et al.*, 2007).

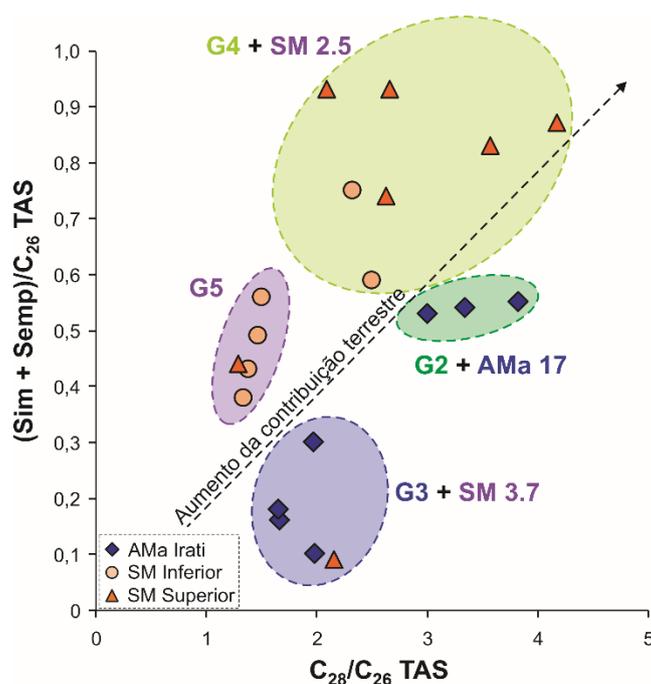


Figura 47. Gráfico $(Sim + Semp)/C_{26} TAS$ versus $C_{28}/C_{26} TAS$ mostrando aumento da contribuição terrestre em direção às amostras dos grupos G2 e G4.

Observou-se, ainda, que as amostras SM Superior (G4) apresentam maiores valores para a razão $(Sim + Semp)/C_{26} TAS$ em comparação às amostras do topo da Amaral Machado (G2; Figuras 46 e 47). Esse comportamento pode estar associado à paleogeografia dos afloramentos, uma

vez que a região dos afloramentos de São Mateus do Sul apresentava profundidades maiores no momento da deposição desses folhelhos (mar profundo restrito; Araújo *et al.*, 2001; Martins *et al.*, 2020b) do que a região do afloramento da Amaral Machado, que era mais restrita e árida (mar raso restrito; Faure e Cole, 1999; Araújo *et al.*, 2001). Por esse motivo, embora a região da Amaral Machado fosse mais rasa e proximal e apresentasse contribuição de restos vegetais (fitoclastos), em São Mateus do Sul havia maior umidade e melhores condições para a proliferação de plantas superiores, caracterizadas principalmente por coníferas, dominantes na Bacia do Paraná durante o início do Permiano (Ricardi-Branco *et al.*, 2013).

Uma família de biomarcadores monoaromáticos relacionados aos hopanoides também foi detectada, pela primeira vez, nos extratos orgânicos da Formação Irati: os benzohopanos ciclizados em C₂₀ (C₃₂-C₃₅; espectro de massas na Figura 48, Hussler *et al.*, 1984; Apêndice G). Esses compostos são particularmente abundantes em ambientes carbonáticos e evaporíticos e sugere-se que sua formação tenha como precursor o bacteriohopanopoliol (Hussler *et al.*, 1984; He e Lu, 1990; Oba *et al.*, 2009). No presente trabalho, a presença de homólogos de benzohopanos está de acordo com as condições hipersalinas inferidas nas águas estratificadas do ambiente deposicional dos folhelhos betuminosos da Formação Irati.

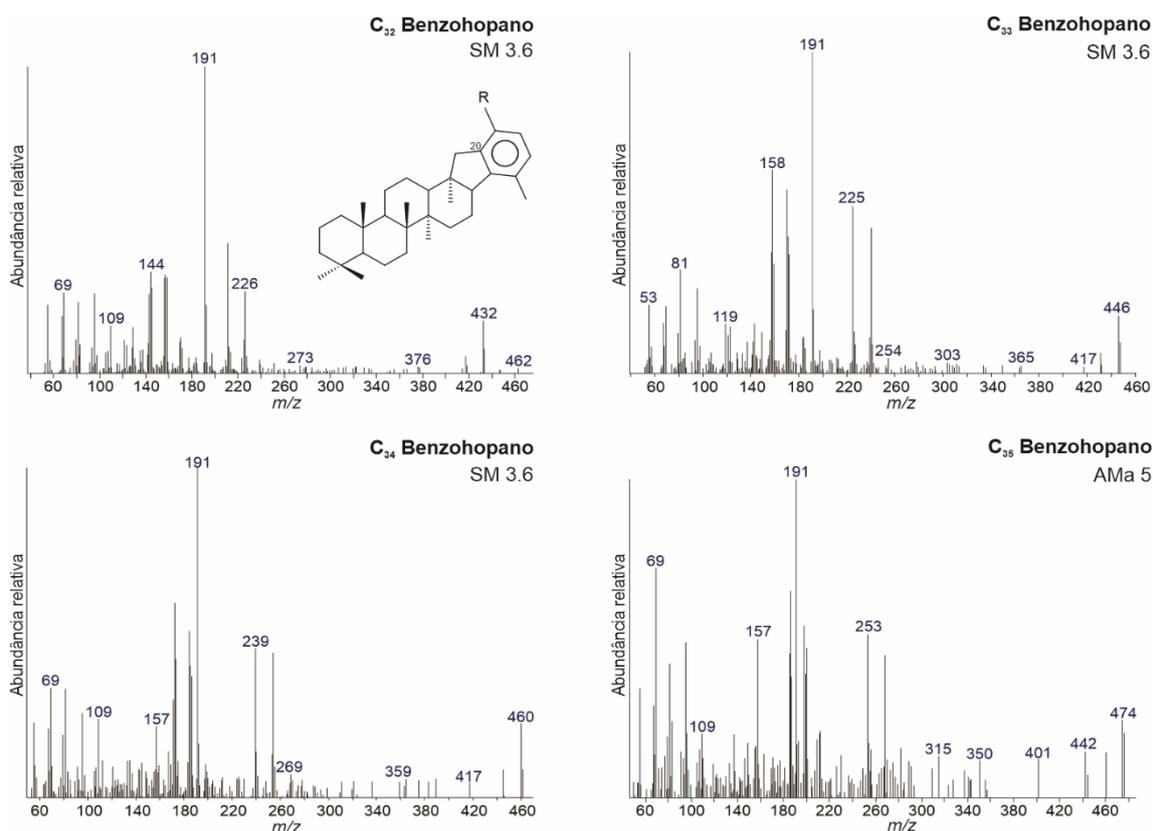


Figura 48. Espectros de massas dos C₃₂, C₃₃, C₃₄ (amostra SM 3.6) e C₃₅ (amostra AMa 5) benzohopanos.

A distribuição dos benzohopanos varia entre as amostras (cromatograma do íon-fragmento m/z 191 na Figura 49), e essa variação pode estar relacionada a diferentes graus de maturidade (Nytoft *et al.*, 2016). Nas amostras AMa 1 e 5, por exemplo, as abundâncias relativas dos C₃₂ e C₃₃ benzohopanos são notavelmente mais baixas do que em outras amostras. Portanto, a razão C₃₂₋₃₃/C₃₂₋₃₅ benzohopanos é proposta neste trabalho como um indicador de maturação, uma vez que há correlação entre essa razão e os parâmetros de maturidade C₂₉ $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, C₂₉ 20S/(20S + 20R) e C₃₁ 22S/(22S + 22R), onde as amostras AMa 1, 5 e 7 são mais maduras e têm os valores mais baixos para C₃₂₋₃₃/C₃₂₋₃₅ benzohopanos (Figura 50).

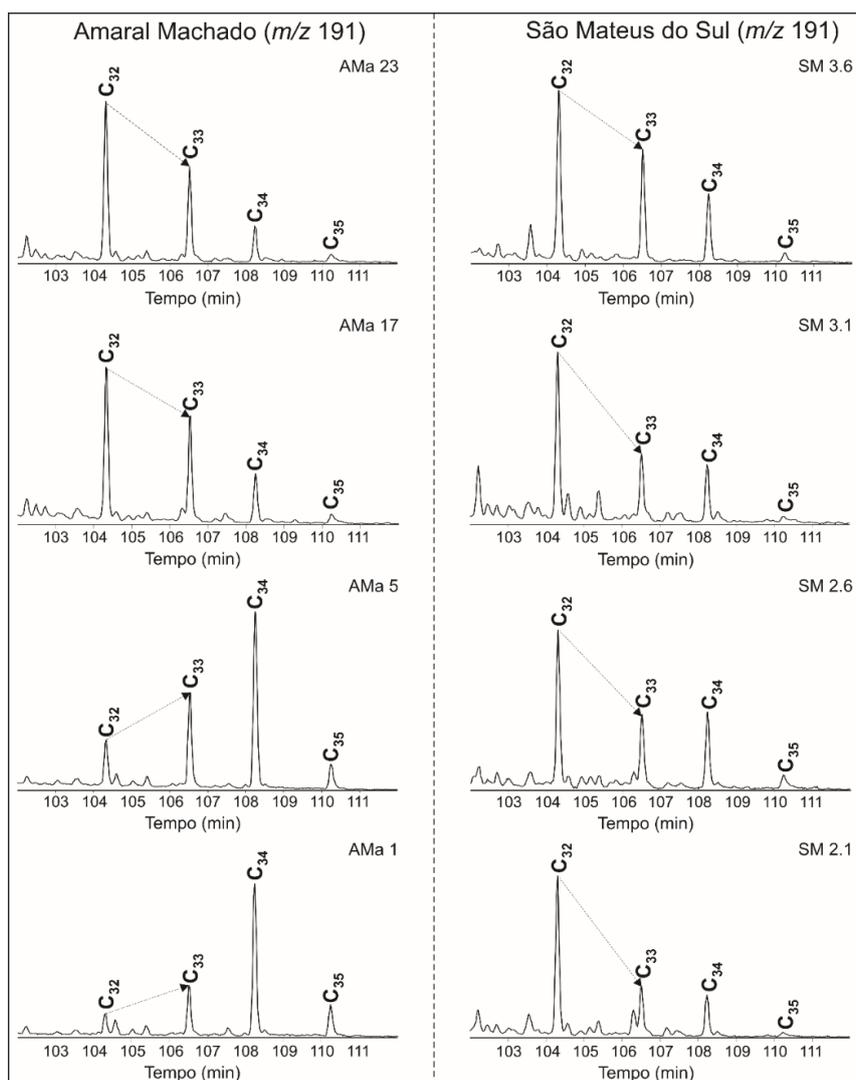


Figura 49. Cromatogramas do íon-fragmento m/z 191 mostrando a distribuição dos C_{32} - C_{35} benzohopanos em amostras dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.

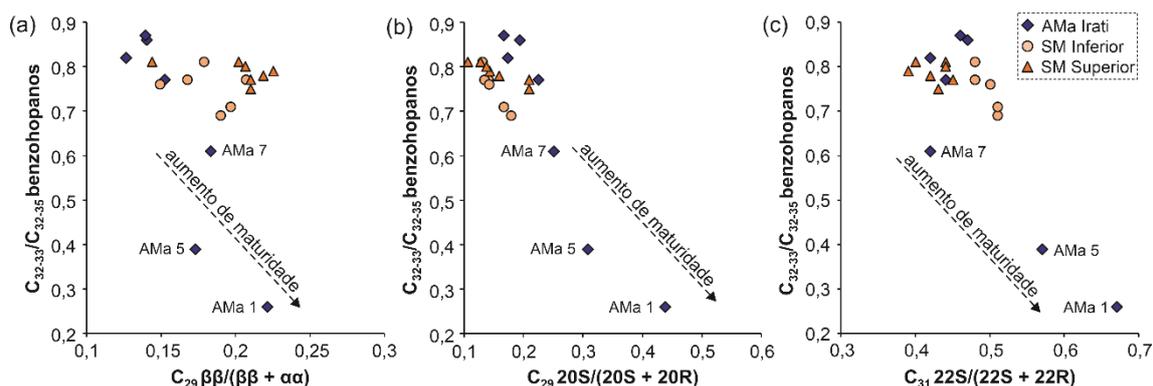


Figura 50. Gráficos (a) C_{32-33}/C_{32-35} benzohopanos versus $C_{29} \beta/(\beta + \alpha)$, (b) $C_{29} 20S/(20S + 20R)$, e (c) $C_{31} 22S/(22S + 22R)$ mostrando as amostras AMa 1, 5 e 7 mais evoluídas termicamente que as demais.

A fim de se validar a maior maturidade das amostras da base da Amaral Machado utilizando também os biomarcadores aromáticos, o parâmetro MPI-1 foi calculado, com base no fenantreno e nos metilfenantrenos (Radke *et al.*, 1982). A razão apresenta valores mais altos, de forma geral, para todas as amostras da Amaral Machado em relação às amostras de São Mateus do Sul (Tabela 6), sendo ineficaz, portanto, na caracterização da maturidade desses folhelhos, provavelmente em decorrência da sensibilidade desses biomarcadores a diferentes origens orgânicas, como advertido previamente por Cassani *et al.* (1988) e Peters *et al.* (2005).

A família dos MTTCs (sobreposição dos cromatogramas reconstruídos dos íons-fragmentos m/z 121, 135 e 149 na Figura 51 e espectros de massas na Figura 52; Sinninghe Damsté *et al.*, 1987; Apêndice H) foi detectada pela primeira vez nos folhelhos da Formação Irati em Martins *et al.* (2019) e Martins *et al.* (2020b), sendo também a primeira vez que estes compostos foram detectados em rochas sedimentares da América do Sul (Jiang *et al.*, 2019). Apesar de terem origem ainda indefinida, Jiang *et al.* (2019) sugeriram que os

MTTCs sejam oriundos de organismos fotossintéticos e originados nas porções euxínicas de zonas fóticas.

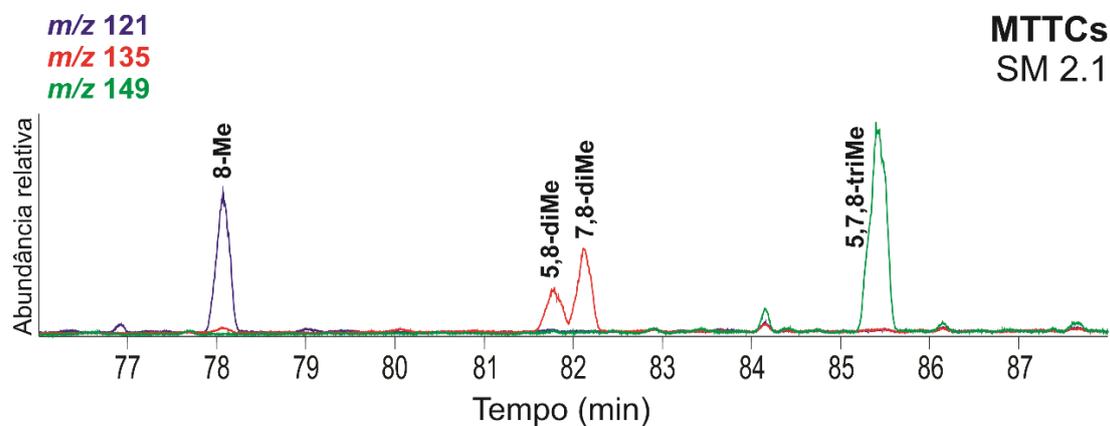


Figura 51. Sobreposição dos cromatogramas reconstruídos dos íons-fragmentos m/z 121, 135 e 149, exemplificando a distribuição dos 8-metil, 5,8- e 7,8-dimetil, e 5,7,8-trimetil metiltrimetiltridecil cromans na amostra representativa SM 2.1. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.

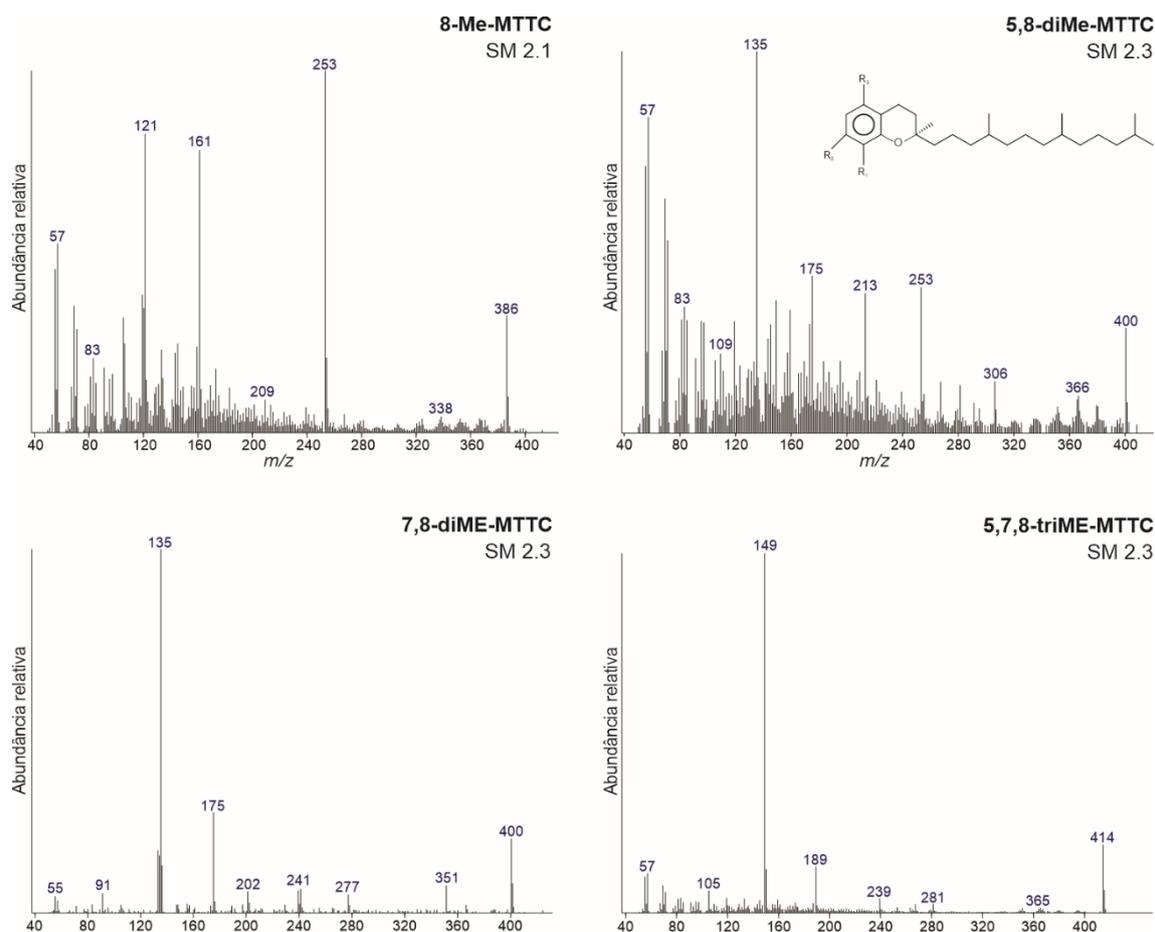


Figura 52. Espectros de massas dos metiltrimetiltridecil cromans 8-metil (coletado na amostra SM 2.1), 5,8- e 7,8-dimetil, e 5,7,8-trimetil (coletados na amostra SM 2.3).

Martins *et al.* (2020b) reportaram, ainda, que o aumento dos valores da razão de cromans (RC; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993) coincidiam com indicativos de aumento do influxo de água doce e, conseqüentemente, diminuição da salinidade em amostras da Formação Irati. Os valores da razão analisados no presente trabalho (Tabela 6) corroboram essa interpretação, visto que aumentam, da base para o topo, nos afloramentos da Amaral Machado (0,4 - 0,8) e de São Mateus do Sul (0,5 - 0,9). Além disso, a razão 5,7,8 triMe/8Me MTTCs, também sugerida como indicativo de paleosalinidade (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987) e aplicada nos folhelhos da Formação Irati pela primeira vez no presente trabalho, aponta condições altamente salinas para as amostras da base da Amaral Machado (AMa 1, 5 e 7) e de São Mateus do Sul (SM 2.1), com

valores < 2 (Jiang *et al.*, 2019; Tabela 6). O gráfico ternário dos metil, dimetil e trimetil MTTCs, estabelecido por Jiang *et al.* (2019) para indicar variações na salinidade, também sugere diminuição de salinidade em direção às amostras do topo dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul (Figura 53), acordando com os demais parâmetros analisados anteriormente.

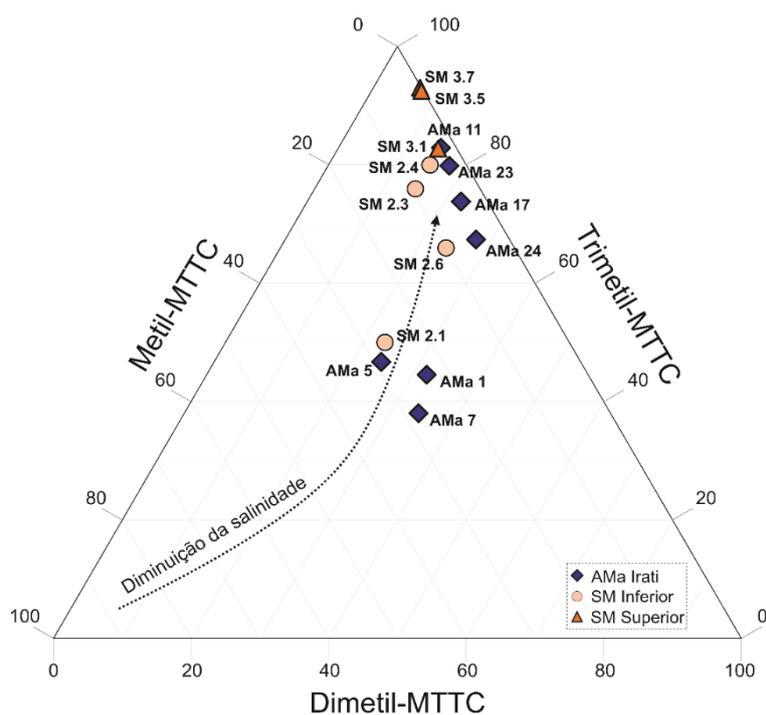


Figura 53. Diagrama ternário dos metil, dimetil e trimetil MTTCs sugerindo diminuição da salinidade dos folhelhos da Formação Irati em direção ao topo dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul.

Em adição à identificação dos MTTCs, a presença de uma zona fótica euxínica é reforçada pela detecção de uma série de aril isoprenóides, variando de C_{14} a C_{29} , em todos os folhelhos betuminosos da Formação Irati (cromatograma do íon-fragmento m/z 133, Figura 54). Com base em sua estrutura e composição isotópica, esses compostos parecem ter a mesma origem que as bactérias verdes sulfurosas (Summons e Powell, 1986; Grice *et al.*, 2005; Tulipani *et al.*, 2015). Portanto, sua identificação também sugere que

houve euxinia na zona fótica durante a deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati, como mostrado por Martins *et al.* (2020b), uma vez que eles são produtos diagenéticos ou catagenéticos do isorenierateno, um pigmento fotossintético existente em bactérias verdes sulfurosas (Schaeffer *et al.*, 1997; Clifford *et al.*, 1998; Sousa Júnior *et al.*, 2013).

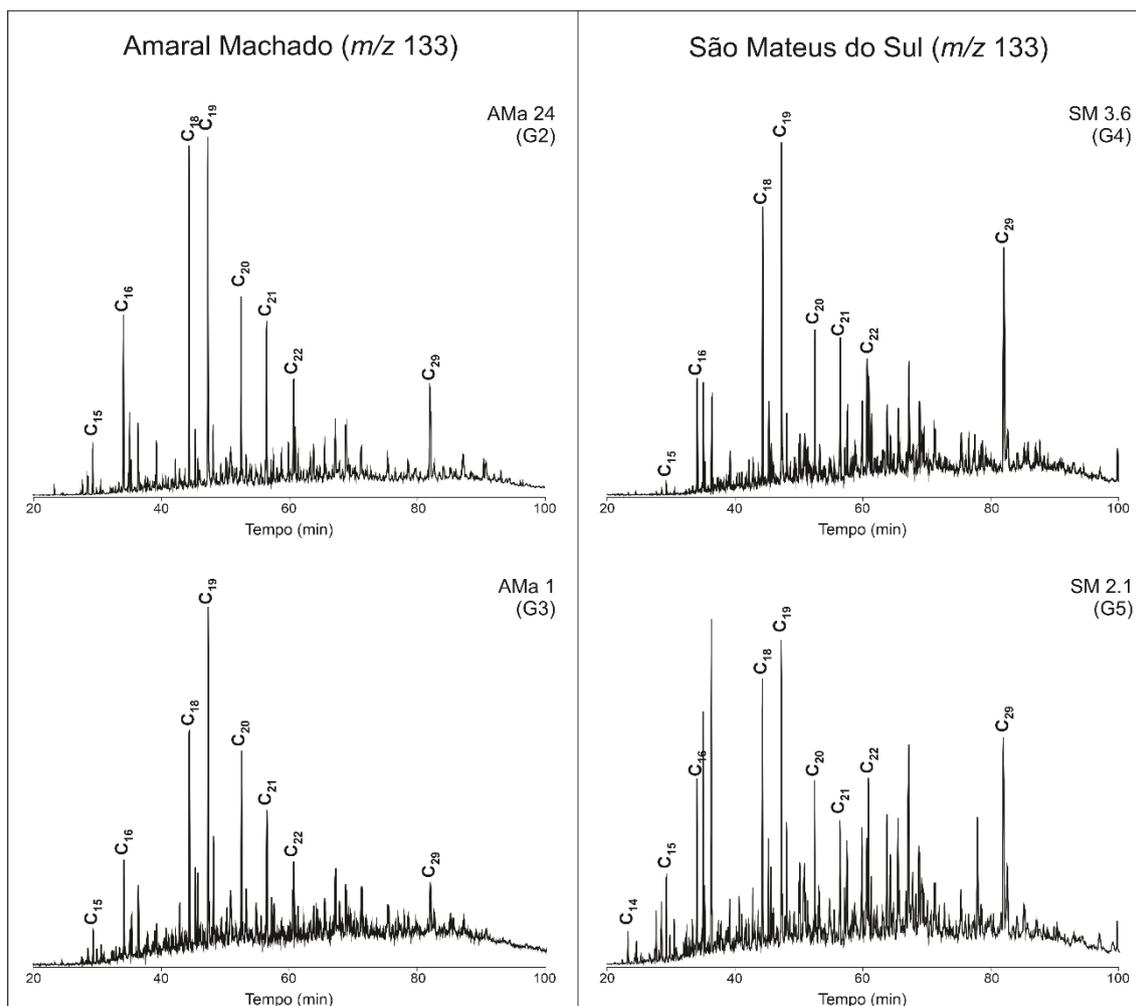


Figura 54. Cromatograma do íon fragmento m/z 133 mostrando a distribuição dos aril isoprenóides (C₁₄-C₂₉) em amostras representativas dos afloramentos da Amaral Machado e de São Mateus do Sul. A tabela com os nomes correspondente às siglas, bem como com a massa molecular dos compostos aromáticos, encontra-se no Apêndice C.

Esta interpretação é corroborada, ainda, pela presença do C₁₈ 1,1,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahydrofenantreno (THP), que foi notado pela primeira vez

nos folhelhos betuminosos da Formação Irati por Martins *et al.* (2020b) e, no presente trabalho, foi detectado com grande abundância relativa, em todas as amostras, pelo monitoramento do íon-fragmento m/z 223 (cromatograma e espectro de massas nas Figuras 55 e 56; Azevedo *et al.*, 1992; Apêndice I). Este composto é originado pelo tetrahimanol, cuja principal fonte desse parece ser os ciliados bacterívoros que ocorrem na interface entre as zonas óxica e anóxica em colunas de água estratificadas (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). Isso é consistente com a estratificação no ambiente deposicional dos folhelhos betuminosos da Formação Irati, possivelmente relacionada às variações de densidade do corpo d'água, causadas pelas variações de salinidade.

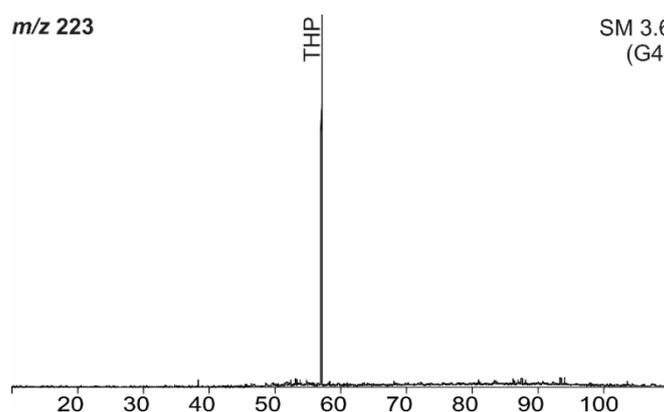


Figura 55. Cromatograma do íon-fragmento m/z 223 (amostra representativa SM 3.6), onde é possível detectar o C_{18} 1,1,7,8- tetrametil-1,2,3,4- tetrahidrofenantreno (THP).

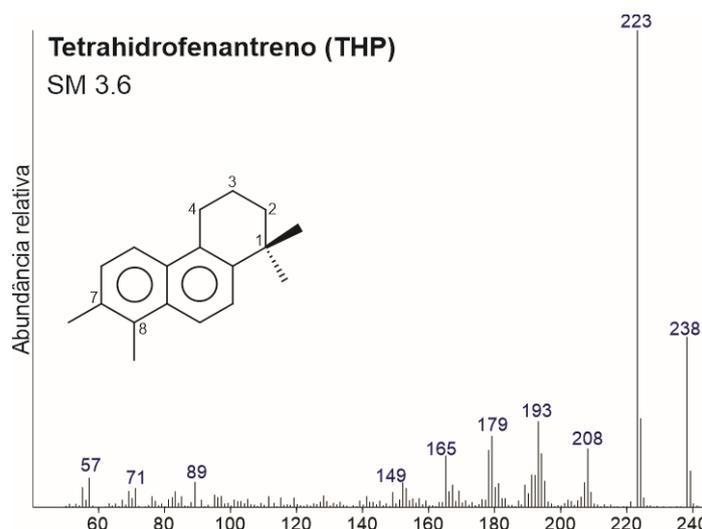


Figura 56. Espectro de massas do tetrahidrofenantreno obtido da amostra representativa SM 3.6 da Formação Irati.

Até onde se sabe, a razão de aril isoprenóides (RAI), dada pela razão de C_{13-17}/C_{18-22} aril isoprenóides, foi aplicada às amostras da Formação Irati pela primeira vez no presente trabalho. RAI tem valores < 1 em todas as amostras analisadas (Figura 57), sugerindo persistência da zona anóxica/euxínica fótica (*photic zone euxinia* - PZE; Schwark e Frimmel, 2004; Martinez *et al.*, 2018), e também é inversamente proporcional à razão C_{28}/C_{26} TAS. É interessante notar que para as amostras que têm uma maior contribuição continental (amostras G2 e G4) o RAI diminui, sugerindo o aumento da persistência da PZE, o que consiste com a estratificação da coluna d'água gerada pelo influxo de água doce no paleoambiente deposicional da Formação Irati e pelo aumento dos valores de COT nessas amostras.

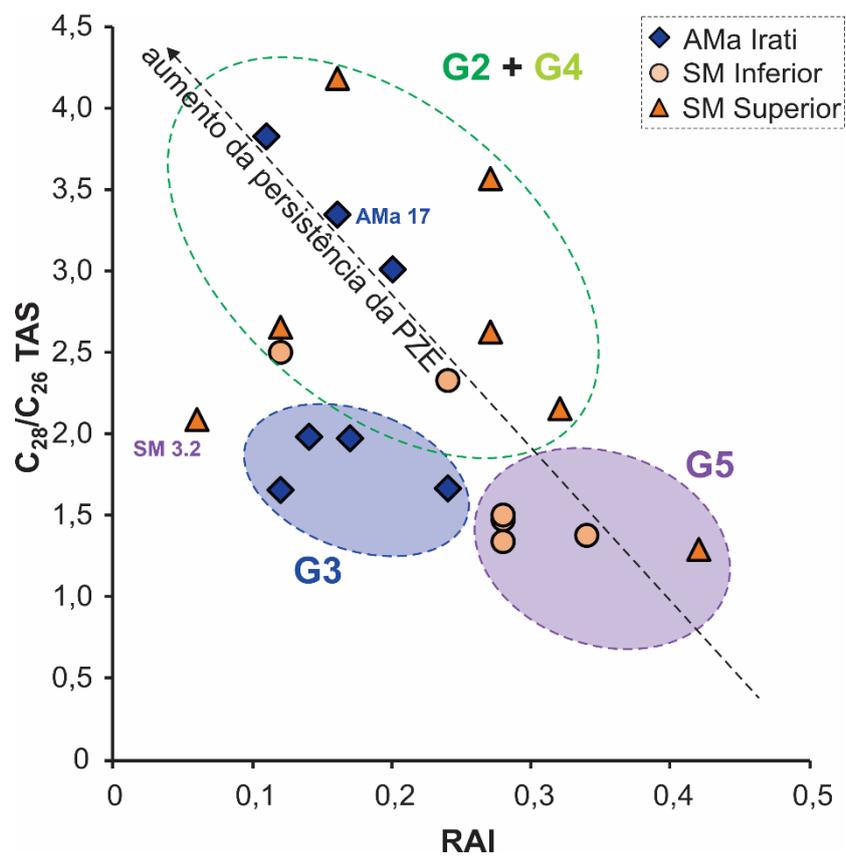


Figura 57. Gráfico C_{28}/C_{26} TAS versus RAI mostrando as amostras G2 + G4 com maior contribuição terrestre, depositadas sob aumento da persistência da PZE.

7. CONCLUSÕES

As mudanças nas condições do paleoambiente deposicional dos folhelhos betuminosos da Formação Irati foram interpretadas com base em uma série de parâmetros geoquímicos, e as amostras investigadas foram separadas em grupos por análise de componente principal e análise hierárquica de grupos de acordo com suas características geoquímicas predominantes. Essas investigações apoiam a interpretação de que a deposição dos folhelhos betuminosos do Membro Assistência ocorreu em um paleoambiente marinho restrito e hipersalino (amostras G3 e G4) com episódios de entrada de água doce, que foram resultado da alternância de períodos secos com episódios de clima mais úmido. Esses influxos de água doce, de diferentes densidades, levaram à estratificação da coluna d'água, gerando uma zona redutora que chegava até à zona fótica, possibilitando a preservação da MO depositada. Além disso, o aporte de água doce trouxe maior contribuição continental (amostras G2 e G5) a este paleoambiente deposicional, culminando na deposição dos folhelhos de baixo COT em condições mais oxidantes na Formação Serra Alta (amostras G1).

A caracterização desse paleoambiente deposicional foi corroborada pela detecção e o emprego de parâmetros baseados em biomarcadores utilizados pela primeira vez na interpretação desses folhelhos. A presença dos biomarcadores simonellite e sempvirano, por exemplo, reforçou a interpretação do influxo de organismos não-marinhos no Golfo do Irati, apontando ainda, uma maior contribuição de resinas de coníferas na camada do folhelho superior de São Mateus do Sul, com base na relação aqui proposta (Sim + Semp)/C₂₆ TAS. Esses organismos terrestres foram oriundos do maior influxo

de água doce no paleoambiente deposicional desses folhelhos, que foi corroborado pela presença dos MTTCs e por parâmetros baseados neles, como a razão 5,7,8-trimetil/8-metil MTTCs e o diagrama ternário envolvendo esses compostos.

Outros biomarcadores detectados pela primeira vez nos extratos orgânicos da Formação Irati foram o C₃₂ lanostano e os C₃₂-C₃₅ benzohopanos, e sua presença marcante suporta a interpretação de um paleoambiente hipersalino e rico em enxofre. Além disso, a razão aqui proposta C₃₂₋₃₃/C₃₂₋₃₅ benzohopanos parece estar relacionada a diferentes níveis de maturidade térmica observados no afloramento da Amaral Machado, devido à possível presença de um *sill* ígneo subjacente às amostras basais desse afloramento, bem como, de argilominerais do grupo da esmectita em sua composição mineralógica, conhecidos por serem catalisadores das reações químicas de transformação da MO nesses folhelhos.

Finalmente, o emprego, pela primeira vez na Formação Irati, da razão de aril isoprenóides (RAI), desempenhou um papel proeminente na caracterização desse paleoambiente deposicional, reforçando a presença e a persistência da zona fótica euxínica (PZE) durante a deposição desses folhelhos betuminosos, culminando na preservação da MO e nas altas concentrações de COT nessas amostras.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A caracterização do paleoambiente e das mudanças físico-químicas que atuaram durante a deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati, realizada no presente trabalho, originou e/ou contribuiu para a publicação de quatro artigos científicos e apresentações em três congressos internacionais de geoquímica de grande expressão (Apêndice J). Os artigos foram publicados na revista *Organic Geochemistry* (Martins *et al.*, 2020b e Martins *et al.*, 2020c), no *Journal of South American Earth Sciences* (Santos *et al.*, 2020) e o último e mais recente, que inclui as novidades aqui apresentadas, foi publicado na revista *Marine and Petroleum Geology* (Nascimento *et al.*, 2021). A participação em congressos incluiu o Congresso Geoquímico dos Países de Língua Portuguesa (CGPLP; Nascimento *et al.*, 2018a), o da *Asociación Latinoamericana de Geoquímica Orgánica* (ALAGO; Nascimento *et al.*, 2018b) e o *International Meeting on Organic Geochemistry* (IMOG; Martins *et al.*, 2019).

9. TRABALHOS FUTUROS

Apesar dos conhecimentos acumulados em mais de um século de estudos sobre a Bacia do Paraná, em especial focando a Formação Irati, ainda existe um grande potencial para novos estudos, como:

- Distribuição dos compostos alquilciclohexanos, visando averiguar sua utilidade como indicadores de origem da MO na Formação Irati;
- Análise dos isoprenóides cabeça-cabeça, visando correlacionar a origem da MO dos folhelhos da Formação Irati com arqueobactérias;
- Análise da fração orgânica dos folhelhos da Formação Irati através de novas técnicas para a caracterização de palinofácies;
- A coorientação de aluna de iniciação científica Julia Rangel, juntamente com a professora Eliane Souza, na Pesquisa de petroporfirinas nos extratos oleosos de São Mateus do Sul a fim de verificar a sua utilidade como indicadores de origem de MO e como proxy de características físico-químicas paleoambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afonso, J. C., Schmal, M., Cardoso, J. N., 1994. Hydrocarbon distribution in the Irati shale oil. *Fuel* 73, 363-366.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Singh, R.K. and Sosrowidjojo, I.B., 1994. The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia. *Organic Geochemistry*, 21, 115–20.
- Alexander, R., Kagi, R., Woodhouse, G.W., 1981. Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65, 235–50.
- Alexander, R., Kagi, R., Toh, E., Van Bronswijk, W., 1988. The use of aromatic hydrocarbons for assessment of thermal histories of sediments. In: Purcell P.G. & Purcell R.R. (Eds.): *The North West Shelf, Australia: Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia*, Perth. *Petroleum Exploration Society of Australia*, 559-562.
- Alferes, C., Rodrigues, R., Pereira, E., 2011. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. *Geochim. Bras.* 25, 47-54.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P.A., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 659–76.
- Araújo, B.Q., Neto, F.R.A., Azevedo, D.A., 2018. Occurrence of extended tetracyclic polyprenoid series in crude oils. *Org. Geochem.* 118, 27-35.
- Araújo, L.M., 2001. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências deposicionais Irati (PhD thesis). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2v., 307p.
- Araújo, L.M., Rodrigues, R., Scherer, C. M. S., 2001. Sequências deposicionais Irati: arcabouço químico-estratigráfico e inferências paleoambientais. *Ciência-Técnica-Petróleo* 20, 193-202.
- Araújo, L.M., Trigüis, J.A., Cerqueira, J.R., da S. Freitas, L.C., 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. AAPG Memoir 73, pp. 377–402.
- Arthur, M.A., Sageman, B.B., 1994. Marine Black shales: a review of depositional mechanisms and significance of ancient deposits. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* 22, p. 499–551.
- Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., Simoneit, B.R.T., Pinto, A.C., 1992. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Org. Geochem.* 18, 9-16.
- Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., Simoneit, B.R.T., Pinto, A.C., 1994. Extended saturated and monoaromatic tricyclic terpenoid carboxylic acids found in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry*, 22, 991–1004.
- Barakat, A.O., Rullkötter, J., 1997. A comparative study of molecular paleosalinity indicators: Chromans, tocopherols and C20 isoprenoid thiophenes in Miocene lake sediments (Nördlinger Ries, Southern Germany). *Aquatic Geochemistry* 3, 169–190.

- Barbosa, O., Gomes, F. A., 1958. Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí. Rio de Janeiro: DNPM/DGM. (Boletim, 171).
- Barker, C., 1985. Origin, composition and properties of petroleum. In *Developments in Petroleum Science* (Vol. 17, p. 11-45). Elsevier.
- Bastos, L.P.H., Rodrigues, R., Pereira, E., Bergamaschi, S., Alferes, C.L.F., Augland, L.E., Domeier, M., Planke, S., Svensen, H.H., 2021. The birth and demise of the vast epicontinental Permian Irati-Whitehill sea: Evidence from organic geochemistry, geochronology, and paleogeography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 562, 110103.
- Birgel, D., Peckmann, J., 2008. Aerobic methanotrophy at ancient marine methane seeps: A synthesis. *Org. Geochem.* 39, 1659-1667.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography*, 41, 352–9.
- Brooks, B.T., 1952. Evidence of Catalytic Action in Petroleum Formation. *Ind. Eng. Chem*, v.44, p. 2570–2577.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J. W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, 222, 257–9.
- Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U., 1988. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry*, 13, 73–80.
- Cerqueira, J.R., Santos Neto, E.V., 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: 3º Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, 73, 1-15.
- Cerqueira, J.R., Santos Neto, E.V., 1990. Caracterização geoquímica das rochas geradoras de petróleo da Formação Irati e dos óleos a ela relacionados, Bacia do Paraná. In: 2º Congresso Latinoamericano de Geoquímica Orgânica, Venezuela, p. 26.
- Chang, X.C., Wang, T.-G., Li, Q.M., Cheng, B., Tao, X.W., 2013. Geochemistry and possible origin of petroleum in Palaeozoic reservoirs from Halahatang Depression. *J. Asian Earth Sci.* 74, 129–141.
- Chen, J.H., Philp, R.P., Fu, J.M., Sheng, G.Y., 1989. The occurrence and identification of C₃₀-C₃₂ lanostanes: A novel series of tetracyclic triterpenoid hydrocarbons. *Geochem. Cosmochim. Acta* 53, 2775-2779.
- Cheng, X., Hou, D.J., Xu, C.G., Wang, F.L., 2016b. Biodegradation of tricyclic terpanes in crude oils from the Bohai Bay Basin. *Org. Geochem.* 101, 11–21.
- Clifford, D.J., Clayton, J.L., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. 2, 3, 6-/3, 4, 5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin. *Org. Geochem.* 29, 1253-1267.
- Connan, J., Bouroullac, J., Dessort, D., Albrecht, P., 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10, 29–50.
- Correa da Silva, Z.C., Cornford, C., 1985. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. *Organic Geochemistry* 8, 399-411.
- Corrêa, L.M.S.A., Pereira, E., 2005. Estudo da distribuição das intrusões mesozoicas e sua relação com os sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná. In: Simposio de

- Vulcanismo e Ambientes Associados, 3, pp. 21–26 Cabo Frio. Anais..., Cabo Frio: [s.n.].v. 1.
- Cox, R.E., Yamamoto, S., Otto, A., Simoneit, B.R., 2007. Oxygenated di-and tricyclic diterpenoids of southern hemisphere conifers. *Biochem. Syst. Ecol.* 35, 342-362.
- Dembicki Jr, H., 1992. The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock-Eval pyrolysis. *Org. Geochem.* 18, 531-539.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216–22.
- Droste, J.B., 1961. Clay minerals in sediments of Owens, China, Searles. Panamint, Bristol, Cadiz, and Danby lake basins, California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, 1713-1721.
- Ekweozor, C.M., Strausz, O.P., 1983. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: Their geochemistry. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjoroy M. *et al.*), 746-766. Wiley.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 41, 73-89.
- Faure, K., Cole, D., 1999. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Fakiand Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.152, p.189-213.
- Fu, J., Sheng, G., Xu, J., *et al.*, 1990. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Organic Geochemistry*, 16, 769–79.
- Gama Jr, E., 1979. A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati): um modelo geomórfico. *Revista Brasileira de Geociências* 9, 1-16.
- Goldberg, K., Humayun, M., 2016. Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology* 46, 377-393.
- Grantham, P.J., 1986. Sterane isomerization and moretane/ hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks. *Organic Geochemistry*, 9, 293–304.
- Grice, K., Audino, M., Boreham, C.J., Alexander, R., Kagi, R.I., 2001. Distributions and stable carbon isotopic compositions of biomarkers in torbanites from different palaeogeographical locations. *Org. Geochem.* 32, 1195–1210.
- Grice, K., Cao, C., Love, G.D., Böttcher, M.E., Twitchett, R.J., Grosjean, E., Summons, R.E., Turgeon, S.C., Dunning, W., Jin, Y., 2005. Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event. *Science*, 307, 706-709.
- Grice, K., Riding, J.B., Foster, C.B., Neher, S., Greenwood, P.F., 2015. Vascular plant biomarker distributions and stable carbon isotopic signatures from the Middle and Upper Jurassic (Callovian-Kimmeridgian) strata of Staffin Bay, Isle of Skye, northwest Scotland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 440, 307–315.
- Hall, P.B., Douglas, A.G., 1983. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 576–87.
- Hauteville, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A., 2006. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry* 37, 610-625.

- Hayes, J.M.; Popp, B.N.; Takigiku, R.; Johnson, M.W. 1989. An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.53., p. 2961-2972.
- He, W., Lu, S., 1990. A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids. *Org. Geochem.* 16, 1007-1013.
- Henz, G.I., Rodrigues, R., Formoso, M.L.L. 1987. Organo-geoquímica dos carvões da jazida do Faxinal, Município Arroio dos Ratos, Rio Grande do Sul. *Geochimica Brasiliensis*, 1(2): 161-175.
- Hoffmann, C.F., Mackenzie, A.S., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., Oudin, J.L., Durand, B., Vandenbroucke, M., 1984. A biological marker study of coals, shales and oils from the Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia. *Chem. Geol.* 42, 1–23.
- Holanda, W., Dos Santos, A. C., Bertolino, L. C., Bergamaschi, S., Rodrigues, R., Da Costa, D. F., Jones, C. M., 2019. Paleoenvironmental, paleoclimatic and stratigraphic implications of the mineralogical content of the Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 94, p. 102243.
- Holba, A.G., Tegelaar, E., Ellis, L., Singletary, M.S., Albrecht, P., 2000. Tetracyclic polyprenoids : Indicators of freshwater (lacustrine) algal input. *Geology* 28, 251–254.
- Holba, A.G., Dzou, L.I., Wood, G.D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., Greene, T., Hughes, W.B., 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Org. Geochem.* 34, 441–469.
- Horsfield, B., Dembicki, H., Ho, T.T.Y., 1983. Some potential applications of pyrolysis to basin studies. *J. Geol. Soc. London.* 140, 431–443.
- Huang, H., Zhang, S., Su, J., 2015. Geochemistry of Tri- and Tetracyclic Terpanes in the Palaeozoic Oils from the Tarim Basin, Northwest China. *Energy Fuel.*, 29, 7014–7025.
- Huang, W., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 739–745.
- Hussler, G., Connan, J., Albrecht, P., 1984. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. *Org. Geochem.* 6, 39–49.
- Isaksen, G.H., Bohacs, K.M., 1995. Geological controls on source rock geochemistry through relative sea level; Triassic, Barents Sea. In: *Petroleum Source Rocks* (B. J. Katz, ed.), Springer-Verlag, New York, pp. 25–50.
- Jiang, K., Lin, C., Cai, C., Zhang, X., Huang, S., Fan, Z., 2019. Current status and challenges of methyltrimethyltridecylchromans research in source rocks and crude oils. *ACS Omega*, 4, 9835-9842.
- Jiang, Z.S., Fowler, M.G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. *Org. Geochem.* 10, 831–839.
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J.L., and Pellerin, A., 2019. The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Front. Microbiol.* 10, 849.
- Johnson, S.C., 1967. Hierarchical Clustering Schemes. *Psychometrika* 32, 241–254.
- Killops, S., Killops, V., 2005. *Introduction to organic geochemistry*. 2. ed. Oxford, UK: Blackwell Publishing.
- Kodner, R.B., Pearson, A., Summons, R.E., Knoll, A.H., 2008. Sterols in red and green algae : quantification , phylogeny , and relevance for the interpretation of geologic steranes. *Geobiology* 6, 411–420.

- Lamb, D.C., Jackson, C.J., Warrilow, A.G., Manning, N.J., Kelly, D.E., Kelly, S.L., 2007. Lanosterol biosynthesis in the prokaryote *Methylococcus capsulatus*: insight into the evolution of sterol biosynthesis. *Mol. Biol. Evol.* 24, 1714–1721.
- Leventhal, J., 1987. Carbon and sulfur relationships in Devonian shales from the Appalachian basin as an indicator of environment of deposition. *Amer. Jour. Science* 287, 33-49.
- Lewan, M.D., 1986. Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from Phanerozoic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, p.1583-1591.
- Li, M., Larter, S.R., Taylor, P., Jones, D.M., Bowler, B., Bjoroy, M., 1995. Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Organic Geochemistry* 23, 159–167.
- Lu, H., Sheng, G., Ma, Q., Lu, Z., 2011. Identification of C₂₄ and C₂₅ lanostanes in Tertiary sulfur rich crude oils from the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, Northern China. *Org. Geochem.* 42, 146–155.
- Lyons, T.W., Severmann, S., 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5698–5722.
- Mackenzie, A.S., 1984. Application of biological markers in petroleum geochemistry. In: *Advances in Petroleum Geochemistry Vol. 1* (J. Brooks and D. H. Welte, eds.), Academic Press, London, pp. 115–214.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical Fossils: The Geological fate of Steroids. *Science* 217, 491–504.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France – I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1709–21.
- Martinez, A.M., Boyer, D.L., Droser, M.L., Barrie, C., Love, G.D., 2018. A stable and productive marine microbial community was sustained through the end-Devonian Hangenberg Crisis within the Cleveland Shale of the Appalachian Basin, United States. *Geobiology* 17, 1–16.
- Martins, C.M., Cerqueira, J.R., Ribeiro, H.J.P., Garcia, K.S., da Silva, N.N., Queiroz, A.F. S., 2020a. Evaluation of thermal effects of intrusive rocks on the kerogen present in the black shales of Irati Formation (Permian), Paraná Basin, Brazil. *J. South Am. Earth Sci* 100, 102559.
- Martins, L.L., Franklin, G.C., Souza, E.S., Da Cruz, G.F., 2014. Terpanos pentacíclicos como indicadores de heterogeneidades composicionais em reservatórios de petróleo biodegradado. *Quim. Nova*, 37, 1263-1268.
- Martins, L.L., Pudenzi, M.A., Da Cruz, G.F., Nascimento, H.D.L., Eberlin, M.N., 2017. Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profiles of O1 and O2 compound classes: petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuel*. 31, 6649–6657.
- Martins, L.L., Schulz, H.M., Severiano Ribeiro, H.J.P., de Souza, E.S., Nascimento, C.A., da Cruz, G.F., 2019. Chromans as signals of freshwater incursions promoting salinity stratification in the Lower Permian Irati Formation, Paraná Basin. Abstracts from International Meeting on Organic Geochemistry (29th: 2019), Gothenburg, Sweden.

- Martins, L.L., Schulz, H.M., Ribeiro, H.J.P.S., Nascimento, C.A., de Souza, E.S., da Cruz, G.F., 2020b. Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Org. Geochem.* 140, 103958
- Martins, L.L., Schulz, H.M., Ribeiro, H.J.P.S., Nascimento, C.A., de Souza, E.S., da Cruz, G.F., 2020c. Cadalenes and norcadalenes in organic-rich shales of the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): tracers for terrestrial input or also indicators of temperature-controlled organic-inorganic interactions? *Org. Geochem.* 140, 103962.
- McKirdy, D.M., Aldridge, A.K., Ypma, P.J.M., 1983. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 99–107.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Mar. Pet. Geol.* 5, 205–223.
- Mello, M.R., Katz, B.J., 1993. Petroleum System of South Atlantic Margins. AAPG Memoir 73.
- Mello, M.R., Koutsoukos, E.A., Neto, E.V.S., Telles Jr, A.C.S., 1993. Geochemical and micropaleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins, In: Katz, B.J., Pratt, L.M. (Eds.), *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, pp. 17–34.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Maxwell, J.R., 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. In: Huc, A.Y. (Ed.), *Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, pp. 233–272.
- Mendes, J.C., Fulfaro, V.J., Amaral, S.E., Landim, P.M.B., 1966. A Formação Irati (Permiano) e Fácies Associadas. *Rev. Bras. Geociências* 15, 23–43.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114, 289–302.
- Milani, E.J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana sul-ocidental. 2 v. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- Milani, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: *Geologia do Continente Sul-Americano – Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Ed. Becca, p. 613.
- Milani, E.J., França, A.B., Medeiros, R.A. 2006/2007. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. *B. Geoci. Petrobras*, 15(1), 135-162.
- Milani, E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A., Franca, A.B., 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 15, 265-287.
- Milani, E.J., Zalan, P.V., 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes-Newsmagazine Int. Union Geol. Sci.* 22, 199–205.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 69, 1255–1268.

- Nascimento, C.A., Santos, M.A.M., Souza, E.S., Severiano Ribeiro, H.J.P., Santos, V.H., Mortatti, J., Martins, C.M.S., 2018a. Depositional paleoenvironment geochemical evaluation of Irati formation and its correlation with Pirambóia formation's tar sands, Paraná Basin, São Paulo, Brazil. XIX Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Vila Real. Anais do XIX Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa. Vila Real, 2018.
- Nascimento, C.A., Souza, E.S., Severiano Ribeiro, H.J.P., Santos, V.H., Martins, L.L., 2018b. Assessing the physicochemical conditions of the depositional paleoenvironment of the Irati Formation in two outcrops in São Mateus do Sul City, Paraná State, Brazil. In XV Latin American Congress on Organic Geochemistry.
- Nascimento, C.A., Souza, E.S., Martins, L.L., Severiano Ribeiro, H.J.P., Santos, V.H., Rodrigues, R., 2021. Changes in depositional paleoenvironment of black shales in the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): Geochemical evidence and aromatic biomarkers. *Mar. Pet. Geol.*, 126, 104917.
- Nytoft, H.P., Vuković, N.S., Kildahl-Andersen, G., Rise, F., Životić, D.R., Stojanović, K.A., 2016. Identification of a novel series of benzohopanes and their geochemical significance. *Energy & Fuels* 30, 5563–5575.
- Oba, M., Nakamura, M., Fukuda, Y., Katabuchi, M., Takahashi, S., Haikawa, M., Kaiho, K., 2009. Benzohopanes and diaromatic 8(14)-secohopanoids in some Late Permian carbonates. *Geochem. J.* 43, 29–35.
- Osorio, L.L., dos Reis, D.E.S., Rodrigues, R., 2017. Aromatic steroids biomarkers applied to high resolution stratigraphy: Irati Formation, southern of Paraná Basin, Brazil. *J. Sediment. Environ.* 2, 274–282.
- Otto, A., Wilde, V., 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers - A Review. *Bot. Rev.* 67, 141–238.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry - from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences*, 7, 236–9.
- Papke, K.G., 1970. Montmorillonite, bentonite, and fuller's earth deposits in Nevada. *Ne. Bur. Mines Bull* 76, 43 p.
- Parfenova, T.M., 2011. Lanostanes in Cambrian Organic Matter (Southeastern Part of the Siberian Platform). *Geochemistry* 436, 143–147.
- Peckmann, J., Thiel, V., Reitner, J., Taviani, M., Aharon, P., Michaelis, W., 2004. A microbial mat of a large sulfur bacterium preserved in a Miocene methane-seep limestone. *Geomicrobiol. J.* 21, 247–255.
- Peng, P., Morales-Izquierdo, A., Fu, J., Sheng, G., Hogg, A., Strausz, O.P., 1998. Lanostane sulfides in an immature crude oil. *Org. Geochem.* 28, 125–134.
- Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. 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, pp. 93–117.
- Peters, K.E., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B., Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from Eastern Indonesia. *Am. Assoc. Petroleum Geol. Bull.* 83, 1927–1942.
- Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide: Biomarker sand Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd ed., University Press: Cambridge, vol. 2.

- Petri, S., Coimbra, A. M., 1982. Estruturas sedimentares das Formações Irati e estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores, Brasil. In: Congresso Latinoamericano de Geologia 5, Actas, 2, 353-371.
- Püttmann, W., Villar, H., 1987. Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 3023–9.
- R Core team, 2013. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://R-project.org/>.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1–10.
- Regis, A.J., 1978. Mineralogy, physical, and exchangeable chemistry properties of bentonites from the western United States, exclusive of Montana and Wyoming. U.S. Bur. Land Management Tech. Note 315, 35 p.
- Reis, D.E.S., Rodrigues, R., 2014. Alkanes biomarkers stratigraphy of Irati Formation in the southern portion of Paraná Basin. In: Abstracts XIV Latino American Congress on Organic Geochemistry, pp. 158–160.
- Reis, D.E.S., Rodrigues, R., Moldowan, J.M., Jones, C.M., Brito, M., da Costa Cavalcante, D., Portela, H.A., 2018. Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (Lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil). *Mar. Pet. Geol.* 95, 110-138.
- Ricardi-Branco, F., Torres, F., Rösler, O., 2013. Early Permian conifers *Paranocladus* and *Buriadia* of Southern Brazil. *Terræ* 10, 3–14.
- Rocha-Campos, A.C., Basei, M.A., Nutman, A.P., Kleiman, L.E., Varela, R., Llambias, E., Canile, F.M., Da Rosa, O de C.R., 2011. 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U-Pb zircon geochronology evidence. *Gondwana Research* 19, 509-523.
- Rodrigues, R., Pereira, E., Bergamaschi, S., Chaves, H.A.F., Alferes, C.L.F., 2010. Organic geochemistry of Irati Formation, lower permian of Paraná Basin. In: *Memórias XII Congresso Latinoamericano de Geoquímica Orgânica*, pp. 41–43.
- Rodrigues, R., Quadros, L.P. 1976. Mineralogia das Argilas e teor de boro das formações paleozoicas do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto, 1976. *Anais...Ouro Preto: SBG*, v. 2, p.351-379.
- Romero-Sarmiento, M.F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Versteegh, G.J.M., 2011. Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach. *Organic Geochemistry* 42, 605-617.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P., 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction I*, 1833–6.
- Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry*, 13, 639–45.
- Santos, M.A.M., Nascimento, C.A., Souza, E.S., Martins, L.L., Severiano Ribeiro, H. J. P., Rodrigues, R., 2020. Degradation-resistant biomarkers in the Pirambóia Formation tar sands (Triassic) and their correlation with organic facies of the Irati Formation source rocks (Permian), Paraná Basin (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 104, 102873.

- Santos, R.V., Dantas, E.L., Alvarenga, C.J.S., Bedran, F., Reis, W., Guimarães, E.M., Oliveira, C.G., Marques-Toigo, M., Mendonça-Filho, J.G., Reis, C.W.D.E., Medeiros, C.R., 2003. Geochemical and thermal effects of basic intrusive rocks and sediments from the Irati Formation-Northwestern Paraná Basin. In: South American Symposium on Isotope Geology, 4, Salvador, pp. 776–779 Short Papers.
- Santos, R.V., Dantas, E.L., de Oliveira, C.G., de Alvarenga, C.J.S., dos Anjos, C.W.D., Guimarães, E.M., Oliveira, F.B., 2009. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *J. South Am. Earth Sci.* 28, 14–24.
- Santos, R.V., Souza, P.A., Alvarenga, C.J.S., Dantas, E.L., Pimentel, L.M., Oliveira, C.G., Araújo, L.M., 2006. Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Res.* 9, 456–463.
- Santos Neto, E.V. 1993. Caracterização Geoquímica e Paleoambiente deposicional da sequência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no estado de São Paulo, Bacia do Paraná. Rio de Janeiro, 203 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Santos Neto E.V., Cerqueira J.R., 1993. Aplicação da geoquímica orgânica na cronoestratigrafia e paleogeografia da Formação Irati, Bacia do Paraná, In: Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná 1, Rio Claro, Resumes, 71.
- Santos Neto, E.V., Cerqueira, J.R., Mello, M.R., 1992. A geoquímica e sua implicação na potencialidade na Bacia do Paraná, Brasil. In: 37° Congresso Brasileiro de Geologia. São Paulo, pp. 536.
- Scalan, R.S., Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 611–20.
- Schaeffer, P., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., 1997. Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria in sediments. *Tetrahedron Lett.* 38, 8413–8416.
- Schildowski, M., Matzigkeit, U., Krumbein, W.E., 1984. Superheavy organic carbon from hypersaline microbial mats. *Naturwissenschaften*, 71, 303–8.
- Schoell, M., Hwang, R.J., Carlson, R.M.K., Welton, J.E., 1994. Carbon isotopic composition of individual biomarkers in gilstonites (Utah). *Organic Geochemistry*, 21, 673–83.
- Schwark, L., Emt, P., 2006. Sterane biomarkers as indicators of palaeozoic algal evolution and extinction events. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 240, 225–236.
- Schwark, L., Frimmel, A., 2004. Chemostratigraphy os the Posodinia Black Shale, SW-Germany: II. Assessment of extent and persistence of photic-zone euxiniausing aryl isoprenoids distributions. *Chemical geology*, 206, 231-248.
- Schwark, L., Vliex, M., Schaeffer, P., 1998. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry* 29, 1921–1952.
- Seifert, I.A., 2013. Estudo detalhado da Formação Irati na área de Anhembi (Poço FP-12-SP) e sua correlação com ocorrências de arenito asfáltico da Fazenda Betumita. Dissertação (Mestrado). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 107p.

- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77–95.
- Seifert, W.K.; Moldowan, J.M. 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 43, p. 111 – 126.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Phys. Chem. Earth* 12, 229–237.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods Geochemistry Geophys.* 24, 261–290.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., Demaison, G.J., 1984. Source correlation of biodegraded oils. *Org. Geochem.* 6, 633-643.
- Shi, J., Wang, B., Zhang, L., Hong, Z., 1988. Study on diagenesis of organic matter in immature rocks. *Org. Geochem.* 13, 869e874.
- Silva, R.S.F., Aguiar, H.G.M., Rangel, M.D., Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., 2011. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry applied to biomarker analysis of oils from Colombia. *Fuel* 90, 2694–2699.
- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (R. B. Johns, ed.), Elsevier, New York, pp. 43–99.
- Simoneit, B.R.T., Didyk, B.M., 1986. Paraffin dirt: bacterial biomass from natural gas, not weathered petroleum. In: *Workshop on Advances in Biomarkers and Kerogens*. Academia Sinica, Institute of Geochemistry, Guiyang, China, 131–132.
- Sinninghe Damsté, J.S., Keely, B.J., Betts, S.E., Baas, M., Maxwell, J.R., De Leeuw, J.W., 1993. Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity. *Organic Geochemistry* 20, 1201–1215.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1895–1900.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kock-Van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Guoying, S., Brassell, S.C., 1987. The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4, 8, 12-trimethyltridecyl) chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2393–2400.
- Sinninghe Damsté, J.S., Köster, J., Baas, M., Ossebaar, J., Dekker, M., Pool, W., Geenevasen, J.A.J., 1999. A sedimentary tetrahydrophenanthrene derivative of tetrahymanol. *Tetrahedron Lett.* 40, 3949–3952.
- Sofer, Z., 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: Application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bulletin*, v. 68, p. 31-49.
- Sousa Júnior, G.R., Santos, A.L.S., Lima, S.G., Lopes, J.A.D., Reis, F.A.M., Santos Neto, E. V, Chang, H.K., 2013. Organic geochemistry evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil. *Org. Geochem.* 63, 94–104.
- Strachan, M. G., Alexander, R., Kagi, R.I., 1986. Trimethylnaphthalenes as depositional environment indicators. In: *192nd ACS National Meeting, Div. of Geochem.*, 49p.
- Summons, R.E., Albrecht, P., McDonald, G., Moldowan, J.M., 2008. Molecular biosignatures. *Space Sci Rev* 135:133–159

- Summons, R.E., Powell, T.G., 1986. Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature* 319, 763–765.
- Syms, C., 2008. Principal Component Analysis. *Encycl. Ecol.* 2940–2949.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J., Schenck, P.A., Palmer, S.E., Zumberge, J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: Fleet, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (eds), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geological Society Special Publication 40, pp. 123-130.
- Thomaz Filho, A., Mizusaki, A.M.P., Antonioli, L., 2008. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. *Mar. Pet. Geol.* 25, 143–151.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Science & Business Media.
- Tulipani, S., Grice, K., Greenwood, P.F., Schwark, L., 2013. A pyrolysis and stable isotopic approach to investigate the origin of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs). *Organic Geochemistry* 61, 1–5.
- Tulipani, S., Grice, K., Greenwood, P.F., Schwark, L., Böttcher, M.E., Summons, R.E., Foster, C.B., 2015. Molecular proxies as indicators of freshwater incursion-driven salinity stratification. *Chem. Geol.* 409, 61–68.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Chapman and Hall, New York.
- Tyson, R.V., Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: Tyson, R. V., Pearson, T.H. (Eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, Vol. 58, p. 1-26.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., 1994. C₂₅ and C₃₀ highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms. *Org. Geochem.* 21, 407–413.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In *Biological Markers in the Sedimentary Record* (Edited by Johns R. B.), pp. 1-42. Elsevier, Amsterdam.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 415–429.
- Wang, L., Song, Z., Yin, Q., George, S.C., 2011. Paleosalinity significance of occurrence and distribution of methyltrimethyltridecyl chromans in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation, Songliao Basin, China. *Organic Geochemistry* 42, 1411–1419.
- Waples, D.W., Machihara, T. 1991. *Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology*. AAPG Methods in Exploration Series, 91 p. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists.
- Warren, J., 1999. *Evaporites. Their Evolution and Economics*. Blackwell Science, Oxford, 438 pp.
- Warren, L.V., Quaglio, F., Simões, M.G., Assine, M.L., Alessandretti, L., Luvizotto, G.L., Riccomini, C., Strikis, N.M., 2017. A Permian methane seep system as a paleoenvironmental analogue for the pre-metazoan carbonate platforms. *Brazilian J. Geol.* 47, 722–733.
- White, D., 1908. Flora Fóssil das Coal Measures do Brasil. In: I. C. White (ed) *Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil*, 1 de julho de 1904 a 31 de maio de 1906, DNPM, Parte III, pp.:337-617.

- Yamamoto, K., Asami, R., Iryu, Y., 2010. Carbon and oxygen isotopic compositions of modern brachiopod shells from a warm-temperate shelf environment, Sagami Bay, central Japan. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 291, 348–359.
- Yang, S., Holsfield, B., 2016. Some predicted effects of minerals on the generation of petroleum in nature. *Energy & Fuels* 30, 6677–6687.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Concelcao, J.C.J., Appi, V. T., ... Marques, A., 1990. The Parana Basin, Brazil. In: Leighton, M.W., Kolata, D.R., Oltz, D.F., Eidel, J.J. (Eds.), *Interior Cratonic Basins*. AAPG Memoir 51, 681-708.
- Zhang, S.C., Huang, H.P., 2005. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 1. Oil family classification. *Org. Geochem.* 36, 1204–1214.

APÊNDICE A - Procedimentos de cálculos dos parâmetros utilizados para a caracterização do paleoambiente deposicional da Formação Irati.

Parâmetros		Referência
$C_{29} 20S / (20S + 20R)$	Área do pico $C_{29} 20S$ 5 α ,14 α ,17 α (H)-estigmastano sobre a soma das áreas dos picos $C_{29} 20S$ 5 α ,14 α ,17 α (H)-estigmastano e $C_{29} 20R$ 5 α ,14 α ,17 α (H)-estigmastano no cromatograma m/z 217 da fração saturada	Seifert e Moldowan, 1986
$C_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$	Soma das áreas dos picos $C_{29} 20R$ 5 α ,14 β ,17 β (H) e $C_{29} 20S$ 5 α ,14 β ,17 β (H)-estigmastano sobre soma das áreas dos picos $C_{29} 20S$ 5 α ,14 α ,17 α (H), $C_{29} 20R$ 5 α ,14 β ,17 β (H), $C_{29} 20S$ 5 α ,14 β ,17 β (H) e $C_{29} 20S$ 5 α ,14 α ,17 α -estigmastano no cromatograma m/z 217 da fração saturada	Seifert e Moldowan, 1986
$C_{31} 22S / (22R + 22S)$	Área do pico C_{31} homohopano 22S sobre a soma das áreas do C_{31} homohopano 22S e 22R no cromatograma m/z 191 da fração saturada	Seifert e Moldowan, 1980
Dia27/Est	Soma das áreas dos diasteranos 27d $\beta\alpha$ S + 27d $\beta\alpha$ R no cromatograma m/z 259 sobre área do pico $C_{27} 20R$ 5 α ,14 α ,17 α (H)-colestano no cromatograma m/z 217 da fração saturada	Mello <i>et al.</i> , 1995
Ts/(Ts+Tm)	Área do pico 18 α (H)-trisorneohopano sobre soma das áreas dos picos 18 α (H)-trisorneohopano e 17 α (H)-trisorhopano no cromatograma m/z 191 da fração saturada	Seifert e Moldowan, 1978
Moretano/ $C_{30}H$	Área do pico do C_{30} moretano sobre a área do pico C_{30} 17 α ,21 β -hopano no cromatograma m/z 191 da fração saturada	Mackenzie <i>et al.</i> , 1980
TAR	Soma das áreas dos picos nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} sobre a soma das áreas dos picos nC_{15} , nC_{17} e nC_{19} nos cromatogramas do CG-DIC	Bourbonniere e Meyers, 1996
Pr/ nC_{17}	Áreas dos picos pristano sobre nC_{17} nos cromatogramas do CG-DIC	Alexander <i>et al.</i> , 1981
F/ nC_{18}	Áreas dos picos fitano sobre nC_{18} nos cromatogramas do CG-DIC	Alexander <i>et al.</i> , 1981
Pr/F	Áreas dos picos pristano sobre fitano nos cromatogramas do CG-DIC	Didyk <i>et al.</i> , 1978
$C_{21}/C_{23}TT$	Área dos picos dos terpanos tricíclicos C_{21} sobre C_{23} no cromatograma de massas m/z 191 da fração saturada	Ekweozor e Strausz, 1983
$(C_{20}+C_{21}) / (C_{23}+C_{24})TT$	Soma das áreas dos terpanos tricíclicos C_{20} e C_{21} sobre soma das áreas dos terpanos tricíclicos C_{23} e C_{24} no cromatograma de massas m/z 191 da fração saturada	Shi <i>et al.</i> , 1988
$C_{24}TET/C_{30}H$	Área do terpano tetracíclico C_{24} sobre do C_{30} 17 α ,21 β -hopano no cromatograma m/z 191 da fração saturada	Modificado de Mello <i>et al.</i> , 1995
TPP/Dia27	Soma das áreas dos C_{30} poliprenóides tetracíclicos 18 α (H) R e S sobre as áreas dos diasteranos 27d $\beta\alpha$ S + 27d $\beta\alpha$ R no cromatograma m/z 259 da fração saturada	Silva <i>et al.</i> , 2011
Hop/Est	Área do pico C_{30} 17 α ,21 β -hopane no cromatograma m/z 191 sobre áreas dos picos $C_{27} 20R$ e $20S$ 5 α ,14 α ,17 α (H)-colestano no cromatograma m/z 217 da fração saturada	Mello <i>et al.</i> , 1995

C_{29}/C_{27} Est	Área do pico C_{29} 20R 5 α ,14 α ,17 α (H)-etilcolestano sobre área do pico C_{27} 20R 5 α ,14 α ,17 α (H)-colestano no cromatograma m/z 217 da fração saturada	Mello <i>et al.</i> , 1995
Gam/ C_{30} H	Área do pico gamacerano sobre área do pico C_{30} 17 α ,21 β -hopano no cromatograma m/z 191 da fração saturada	Adaptado de Mello <i>et al.</i> , 1995
β C/ C_{30} H	Área do pico β -carotano no cromatograma m/z 125 sobre área do C_{30} 17 α ,21 β -hopano no cromatograma m/z 191 da fração saturada	Adaptado de Mello <i>et al.</i> , 1995
Lex/ C_{30} H	Área do pico lexano no cromatograma m/z 125 sobre área do C_{30} 17 α ,21 β -hopane no cromatograma m/z 191 da fração saturada	Baseado em Martins <i>et al.</i> , 2020b
C_{28}/C_{26} TAS	Área do pico C_{28} 20S estigmastano sobre área do C_{26} 20S colestano no cromatograma m/z 231 da fração aromática	Mackenzie <i>et al.</i> , 1982
TDE-1	Área do pico 1,2,5 trimetilnaftaleno sobre área do 1,2,4 trimetilnaftaleno no cromatograma m/z 170 da fração aromática	Strachan <i>et al.</i> , 1986
(Sim + Semp)/ C_{26} TAS	Soma das áreas dos picos simonellite e sempervirano no cromatograma m/z 237 sobre área do C_{26} 20S colestano no cromatograma m/z 231 da fração aromática	Sugerido aqui
C_{32-33}/C_{32-35} benzohopanos	Soma das áreas dos picos C_{32} e C_{33} benzohopanos sobre a soma das áreas de C_{32} , C_{33} , C_{34} e C_{35} benzohopanos no cromatograma m/z 191 da fração aromática	Sugerido aqui
MPI-1	Soma das áreas dos picos 2MP e 3 MP (m/z 192) sobre a soma das áreas do fenantreno (m/z 178), 1MP e 9MP (m/z 192) da fração aromática, multiplicadas por 1,5	Radke <i>et al.</i> , 1982
RC	Área do pico 5,7,8-triMe-MTTC no cromatograma m/z 149 sobre a soma das áreas dos picos de 8-Me-MTTC (m/z 121), 5,8-diMe-MTTC e 7,8-diMe-MTTC (m/z 135) e 5,7,8-triMe-MTTC (m/z 149) da fração aromática	Sinninghe Damsté <i>et al.</i> , 1993
5,7,8-trimetil/ 8-metil	Área do pico 5,7,8-triMe-MTTC no cromatograma m/z 149 sobre a área do picos 8-Me-MTTC no cromatograma m/z 121 da fração aromática	Sinninghe Damsté <i>et al.</i> , 1987
RAI	Soma das áreas dos C_{13} - C_{17} sobre áreas dos C_{18} - C_{22} aril isoprenóides no cromatograma m/z 133 da fração aromática	Schwark e Frimmel, 2004

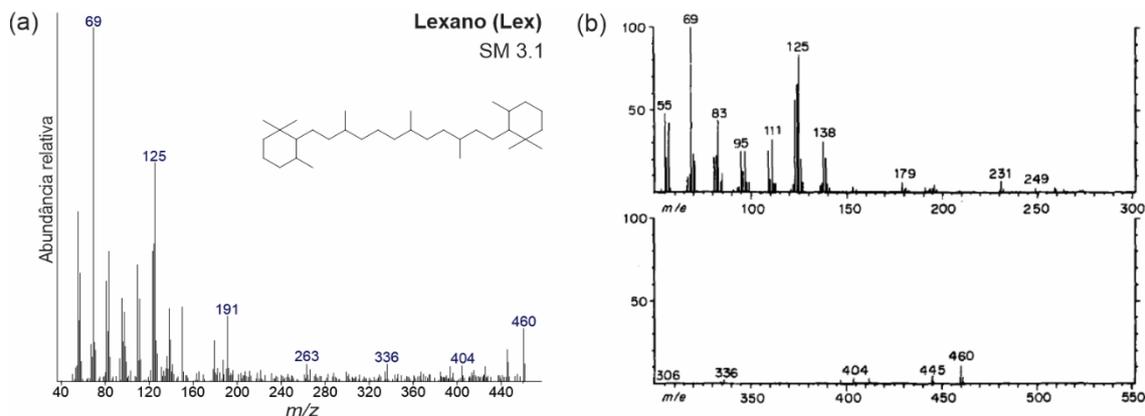
APÊNDICE B - Compostos detectados na fração de hidrocarbonetos saturados

Sigla	Nome do composto	Fórmula molecular	Pico base	Massa molar (g/mol)
C19TT	Terpano tricíclico C ₁₉	C ₁₉ H ₃₄	191	262
C20TT	Terpano tricíclico C ₂₀	C ₂₀ H ₃₆	191	276
C21TT	Terpano tricíclico C ₂₁	C ₂₁ H ₃₈	191	290
C23TT	Terpano tricíclico C ₂₃	C ₂₃ H ₄₂	191	318
C24TET	Terpano tetracíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₂	191	330
TS	18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano	C ₂₇ H ₄₆	191	370
TM	17α(H)-22,29,30-trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆	191	370
αβ29	17α(H),21β(H)-30-norhopano	C ₂₉ H ₅₀	191	398
βα29	17β(H),21α(H)-normoretano	C ₂₉ H ₅₀	191	398
αβ30	17α(H),21β(H)-hopano	C ₃₀ H ₅₂	191	412
βα30	17β(H),21α(H)-moretano	C ₃₀ H ₅₂	191	412
αβ31S	17α(H),21β(H)-homohopano (22S)	C ₃₁ H ₅₄	191	426
αβ31R	17α(H),21β(H)-homohopano (22R)	C ₃₁ H ₅₄	191	426
Gam	Gamacerano	C ₃₀ H ₅₂	191	412
αβ32S	17α(H),21β(H)-bishomohopano (22S)	C ₃₂ H ₅₆	191	440
αβ32R	17α(H),21β(H)-bishomohopano (22R)	C ₃₂ H ₅₆	191	440
αβ33S	17α(H),21β(H)-trishomohopano (22S)	C ₃₃ H ₅₈	191	454
αβ33R	17α(H),21β(H)-trishomohopano (22R)	C ₃₃ H ₅₈	191	454
αβ34S	17α(H),21β(H)-tetrahomohopano (22S)	C ₃₄ H ₆₀	191	468
αβ34R	17α(H),21β(H)-tetrahomohopano (22R)	C ₃₄ H ₆₀	191	468
αβ35S	17α(H),21β(H)-pentahomohopano (22S)	C ₃₅ H ₆₂	191	482
αβ35R	17α(H),21β(H)-pentahomohopano (22R)	C ₃₅ H ₆₂	191	482
27dβαS	13β(H),17α(H)-diacolestano (20S) (Diasterano)	C ₂₇ H ₄₈	217	372
27dβαR	13β(H),17α(H)-diacolestano (20R) (Diasterano)	C ₂₇ H ₄₈	217	372
27dαβR	13α(H),17β(H)-diacolestano (20R) (Diasterano)	C ₂₇ H ₄₈	217	372
27dαβS	13α(H),17β(H)-diacolestano (20S) (Diasterano)	C ₂₇ H ₄₈	217	372
27aaaS	C ₂₇ 5α(H),14α(H),17α(H)-Colestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈	217	372
27αββR	C ₂₇ 5α(H),14β(H),17β(H)-Colestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈	217	372
27aaaR	C ₂₇ 5α(H),14α(H),17α(H)-Colestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈	217	372
29dαβR	24-etil-13α(H),17β(H)-diacolestano (20R)	C ₂₉ H ₅₂	217	400
28aaaS	C ₂₈ 5α(H),14α(H),17α(H)-Ergostano (20S)	C ₂₈ H ₅₀	217	386
28aaaR	C ₂₈ 5α(H),14α(H),17α(H)-Ergostano (20R)	C ₂₈ H ₅₀	217	386
29aaaS	C ₂₉ 5α(H),14α(H),17α(H)-Estigmastano (20S)	C ₂₉ H ₅₂	217	400
29αββR	C ₂₉ 5α(H),14β(H),17β(H)-Estigmastano (20R)	C ₂₉ H ₅₂	217	400
29aaaR	C ₂₉ 5α(H),14α(H),17α(H)-Estigmastano (20R)	C ₂₉ H ₅₂	217	400
TPP	C ₃₀ 18α(H) (21R+21S) poliprenóides tetracíclicos	C ₃₀ H ₅₄	259	414
Lan32	C ₃₂ 24-etil-8β(H),9α(H)-Lanostano	C ₃₂ H ₅₈	259	442

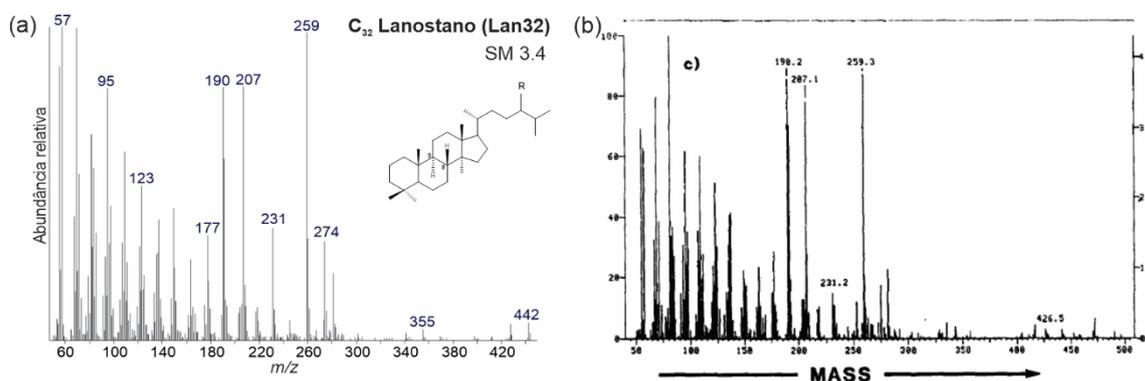
APÊNDICE C - Compostos detectados na fração de hidrocarbonetos aromáticos

Sigla	Nome do composto	Fórmula molecular	Pico base	Massa molar (g/mol)
8-Me	8-metil croman	C ₂₇ H ₄₆ O	121	366
5,8-diMe	5,8-dimetil croman	C ₂₈ H ₄₈ O	135	400
7,8-diMe	7,8-dimetil croman	C ₂₈ H ₄₈ O	135	400
5,7,8-triMe	5,7,8-trimetil croman	C ₂₉ H ₅₀ O	149	414
C ₁₄ Al	C ₁₄ aril isoprenóide	C ₁₄ H ₂₂	133	190
C ₁₅ Al	C ₁₅ aril isoprenóide	C ₁₅ H ₂₄	133	204
C ₁₆ Al	C ₁₆ aril isoprenóide	C ₁₆ H ₂₆	133	218
C ₁₈ Al	C ₁₈ aril isoprenóide	C ₁₈ H ₃₀	134	246
C ₁₉ Al	C ₁₉ aril isoprenóide	C ₁₉ H ₃₂	133	260
C ₂₀ Al	C ₂₀ aril isoprenóide	C ₂₀ H ₃₄	134	274
C ₂₁ Al	C ₂₁ aril isoprenóide	C ₂₁ H ₃₆	134	288
C ₂₂ Al	C ₂₂ aril isoprenóide	C ₂₂ H ₃₈	134	302
C ₂₉ Al	C ₂₉ aril isoprenóide	C ₂₉ H ₅₂	134	400
1,3,4-TMN	1,3,4-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
1,3,6-TMN	1,3,4-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
1,3,5-TMN	1,3,5-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
1,4,6-TMN	1,4,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
2,3,6-TMN	2,3,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
1,2,7-TMN	1,2,7-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
1,2,6-TMN	1,2,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
1,2,5-TMN	1,2,5-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	170
C ₃₂ BH	C ₃₂ benzohopano	C ₃₂ H ₄₈	191	432
C ₃₃ BH	C ₃₃ benzohopano	C ₃₃ H ₅₀	191	446
C ₃₄ BH	C ₃₄ Benzohopano	C ₃₄ H ₅₂	191	460
C ₃₅ BH	C ₃₅ Benzohopano	C ₃₅ H ₅₄	191	474
26S TAS	Colestano (20S)	C ₂₆ H ₃₂	231	344
26R TAS	Colestano (20R)	C ₂₆ H ₃₂	231	344
27S TAS	Ergostano (20S)	C ₂₇ H ₃₄	231	358
27R TAS	Ergostano (20R)	C ₂₇ H ₃₄	231	358
28S TAS	Stigmastano (20S)	C ₂₈ H ₃₆	231	372
28R TAS	Stigmastano (20R)	C ₂₈ H ₃₆	231	372
Sim	simonellite	C ₁₉ H ₂₄	237	252
Semp	semperviano	C ₁₉ H ₂₄	237	252

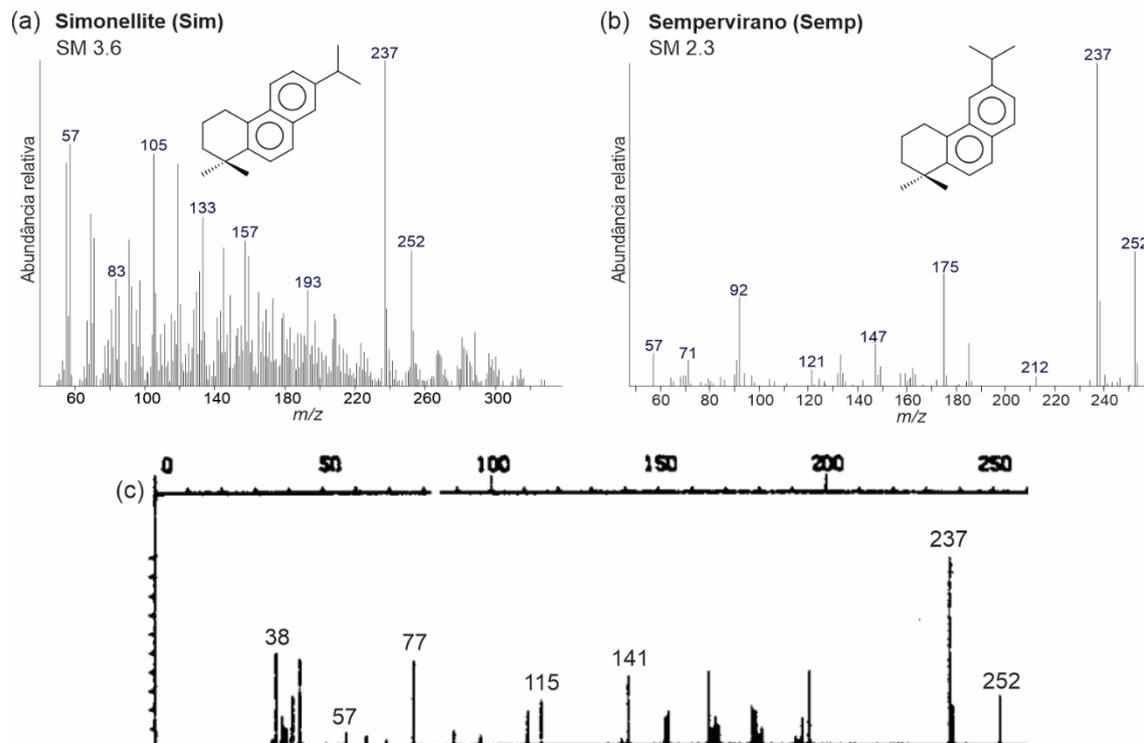
APÊNDICE D - Espectro de massas do lexano tentativamente identificado nesse trabalho (a) de acordo com o espectro reportado em Jiang e Fowler (1986) (b)



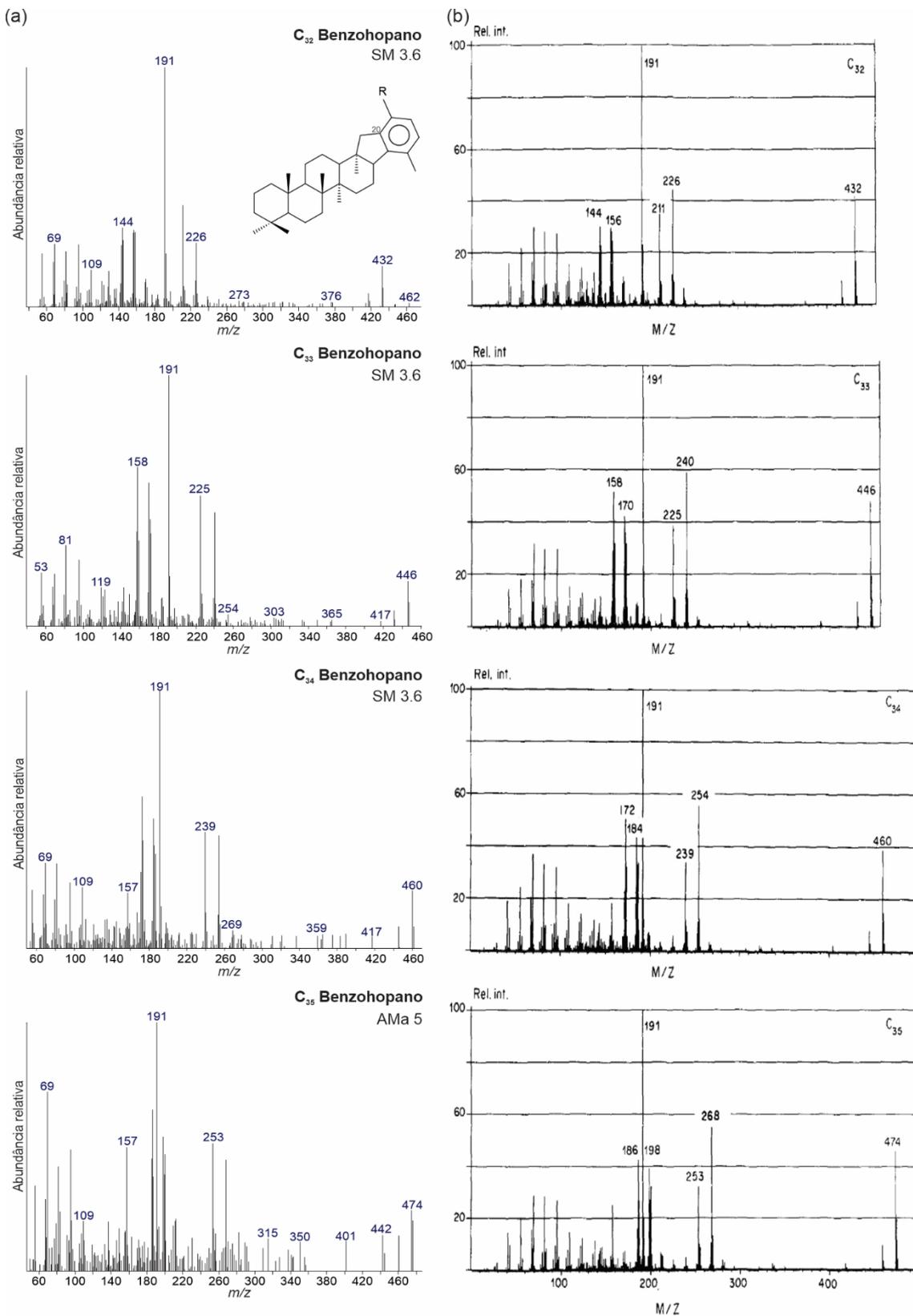
APÊNDICE E - Espectro de massas do lanostano tentativamente identificado nesse trabalho (a) de acordo com o espectro reportado em Chen *et al.* (1989) (b)



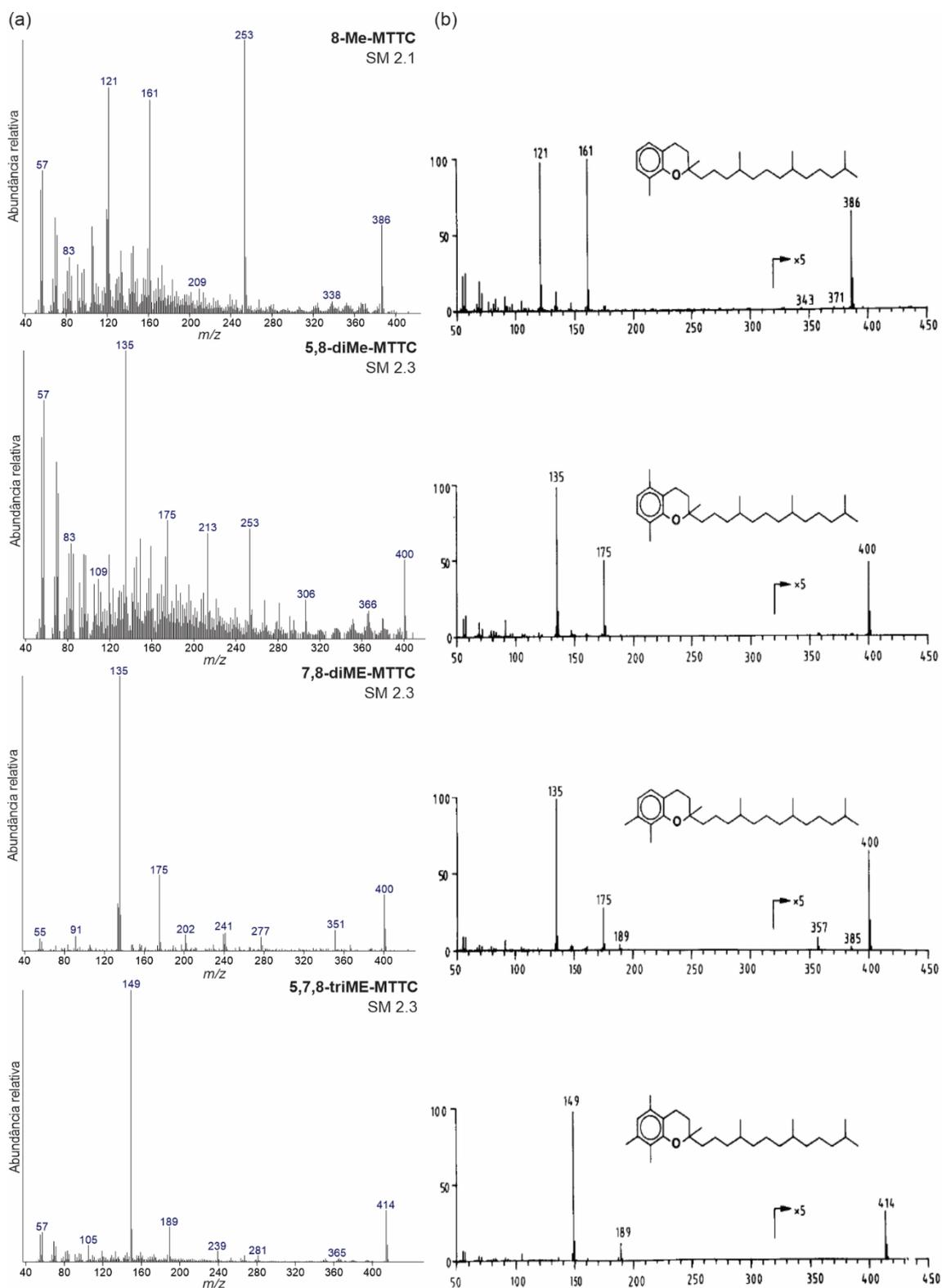
APÊNDICE F - Espectro de massas do simonellite (a) e do sempervirano (b) tentativamente identificados nesse trabalho de acordo com o espectro reportado em Wakeham *et al.* (1980) (c)



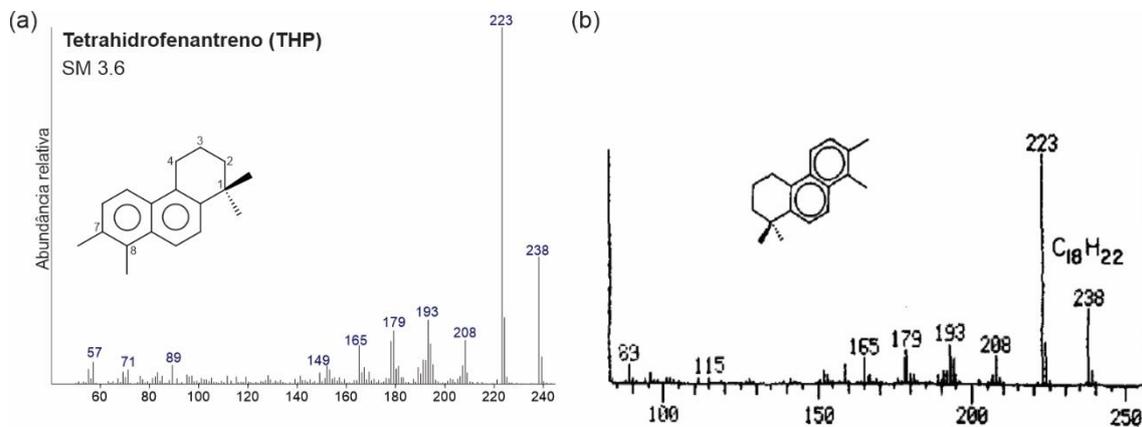
APÊNDICE G - Espectros de massas dos benzohopanos C₃₂-C₃₅ tentativamente identificados nesse trabalho (a) de acordo com os espectros reportados por Hussler *et al.* (1984) (b)



APÊNDICE H - Espectros de massas dos metiltrimetiltridecil cromans 8-metil, 5,8- e 7,8-dimetil, e 5,7,8-trimetil tentativamente identificados nesse trabalho (a) de acordo com os espectros reportados por Sinnighe Damsté *et al.* (1987) (b)



APÊNDICE I - Espectro de massas do 1,1,7,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahydrofenantreno (THP) tentativamente identificados nesse trabalho (a) de acordo com o espectro reportados por Azevedo *et al.* (1992) (b)



APÊNDICE J - Artigos publicados e resumos de congressos

Marine and Petroleum Geology 126 (2021) 104917



Contents lists available at ScienceDirect

Marine and Petroleum Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpetgeo



Changes in depositional paleoenvironment of black shales in the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): Geochemical evidence and aromatic biomarkers

Caroline Adolphsson do Nascimento^a, Eliane Soares de Souza^{a,*}, Laercio Lopes Martins^a, Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro^a, Victor Hugo Santos^a, René Rodrigues^b

^a Laboratory of Petroleum Engineering and Exploration (LENEP), North Fluminense State University (UENF), Rodovia Amaral Peixoto, Km 163, Avenida Brennand, Imboassica, Macaé, Rio de Janeiro, 27925-535, Brazil

^b Department of Stratigraphy and Paleontology, Faculty of Geology, Rio de Janeiro State University (UERJ), Rua São Francisco Xavier 524, Maracanã, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 20550-013, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Irati Formation
Source rock
Lanostane
Multivariate statistical analysis
Simonellite
Sempervirane
Benzohopanes
Aryl isoprenoids

ABSTRACT

Physicochemical changes that occurred during deposition of Irati black shales were investigated via outcrop samples collected in the northeastern and central-eastern Paraná Basin. Various traditional geochemical indicators were used, in addition to newly detected biomarkers: C₃₂ lanostane, simonellite, sempervirane, and C₃₂–C₃₅ benzohopanes. Bulk geochemistry parameters, mineralogy, and conventional saturated biomarkers, such as tetracyclic polyprenoids (TPPs), reflect restricted and hypersaline marine deposition with freshwater input and increased terrigenous contribution toward the top of the studied outcrops. This led to stratification of the water column, establishing euxinic conditions in the photic zone and reducing conditions at the bottom of the water column, which enhanced preservation of organic matter. Principal component and hierarchical cluster analyses were performed to group the samples according to their similar geochemical characteristics: prevailing marine environment (basal outcrop samples) and higher freshwater inflow with greater terrigenous contribution (top outcrop samples). These geochemical observations were corroborated by aromatic biomarkers such as triaromatic steroids, trimethylnaphthalenes, simonellite, and sempervirane. The aryl isoprenoid ratio (AIR) indicates persistence of photic zone euxinia (PZE) during Irati black shale deposition. The presence of C₃₂ lanostane and C₃₂–C₃₅ benzohopanes is directly related to the hypersaline depositional environment of the analyzed samples. Finally, the C₃₂₋₃₃/C₃₂₋₃₅ benzohopane ratio is proposed as a thermal maturity proxy because variations in the ratio can be linked to the presence of a diabase sill and temperature catalyst minerals near one of the outcrops.

1. Introduction

The intracratonic Paraná Basin is situated in the central-eastern portion of South America, and its evolutionary history consists of cycles of accelerated subsidence induced by orogenic events (Zalán et al., 1990). As a consequence of these cycles, marine incursions into the paleocontinent allowed deposition of organic-rich sediments in an anoxic epicontinental sea, such as the black shales of the Irati Formation (Araújo et al., 2001; Milani et al., 2007).

The Irati Formation exemplifies some of the most favorable geochemical conditions for excellent potential source rock in the world,

with type I/II organic matter content reaching over 20 wt% (Mello et al., 1993; Reis et al., 2018). Although these black shales have been the subject of several studies, there is still disagreement regarding the physicochemical conditions of the paleoenvironment during their deposition. While many works have proposed a normal to hypersaline marine environment based on faciological analyses, fossil content, and organic and inorganic geochemistry parameters (Rodrigues and Quadros, 1976; Cerqueira and Santos Neto, 1986; Hachiro, 1997), others have suggested deposition of the Irati Formation in fresh or brackish waters based on the almost complete absence of marine diagnostic elements in the palynology, geochemical parameters, and stable isotope data

* Corresponding author.

E-mail address: eliane@lenep.uenf.br (E.S. Souza).

<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.104917>

Received 22 May 2020; Received in revised form 5 January 2021; Accepted 7 January 2021

Available online 16 January 2021

0264-8172/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of South American Earth Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jsames

Degradation-resistant biomarkers in the Pirambóia Formation tar sands (Triassic) and their correlation with organic facies of the Irati Formation source rocks (Permian), Paraná Basin (Brazil)

Maria Adriana M. dos Santos^a, Caroline A. do Nascimento^a, Eliane S. Souza^{a,*},
Laercio L. Martins^a, Hélio Jorge P. Severiano Ribeiro^a, René Rodrigues^b

^a Laboratory of Petroleum Engineering and Exploration (LENEP), North Fluminense State University (UENF), Macaé, Rio de Janeiro, 27910-970, Brazil

^b Department of Stratigraphy and Paleontology, Faculty of Geology, State University of Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 20550-013, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Pirambóia formation
Tar sands
Degradation-resistant biomarkers
Irati formation
Oil-source rock correlation
Multivariate statistical analysis

ABSTRACT

The Pirambóia Formation tar sands constitute one remarkable occurrence of heavy oil in the eastern border of the Paraná Basin, São Paulo State, Brazil, being characterized as highly degraded oils related to the Irati-Pirambóia oil system. In this context, the aim of the present work was to investigate biomarkers that are more resistant to degradation and use them to establish a more reliable geochemical correlation between the tar sand oils of the Pirambóia Formation (collected from the Fazenda Betumita and Guareí I outcrops) and the organic extracts of black shales of the Irati Formation (facies Irati A and B, collected in the Amaral Machado Quarry, São Paulo State). For this purpose, analysis of stable carbon isotopes and diagnostic ratios of saturated and aromatic biomarkers were investigated, and the most reliable diagnostic ratios were selected based on the principal component statistical analysis. The results pointed to different degradation extent between the tar sand outcrops, being higher for the Guareí I samples. In this scenario, it was verified that most of the diagnostic ratios commonly used in oil-source rock correlation studies were susceptible to degradation processes. It was also observed that samples from Pirambóia and Irati formations are at the beginning of the oil generation window, with the C₂₉ ββ/(αα + ββ) ratio as the most suitable to assess thermal maturity of extremely degraded oils. The multivariate statistical analysis of the results, based on ten more resistant diagnostic ratios, allowed to select six main variables responsible for the similarity between the samples from the Irati and Pirambóia formations: δ¹³C (‰), TPP ratio (C₃₀ tetracyclic polyprenoids over diasteranes), %C₂₈ and %C₂₉ monoaromatic steranes, (C₂₀ + C₂₁)/(C₂₃ + C₂₄) tricyclic terpanes, and C₂₃ tricyclic terpane/(C₂₃ tricyclic terpane + C₂₉ hopane). These geochemical parameters showed greater reliability in the correlation between the Pirambóia Formation tar sand oils and the Irati samples of the facies A, deposited in a restricted marine environment under anoxic-euxinic conditions.

1. Introduction

The Pirambóia Formation tar sands (Paraná Basin, Brazil) outcrop in the state of São Paulo and have an accumulation estimated in approximately 5.7 million barrels of oil (Thomaz Filho, 1982). According to Araújo et al. (2000), these occurrences are characterized by high viscosity heavy oils (5° API) with medium to high sulfur content (2–3%) and are related to the Irati-Pirambóia atypical petroleum system (Cerreira and Santos Neto, 1986; Thomaz Filho et al., 2008). Due to the severe level of degradation of these tar sand oils (Garcia et al., 2011; Martins et al., 2014, 2015; 2017), the oil-source rock correlation is a

challenging task. In addition, it must be taken into account that these oils may come from different organic facies (Nascimento et al., 2018) or from different chemostratigraphic units (Alferes et al., 2011; Reis et al., 2018) of the Irati Formation. These differences are related to changes in the depositional paleoenvironment, added to the different levels of thermal maturity promoted by the igneous intrusions that allowed the generation and migration in this atypical petroleum system (Araújo et al., 2000, 2005; Santos et al., 2006).

The oil-source rock correlations using biomarkers are considerably more difficult for tar sand oils (Philp and Lewis, 1987) since severe degradation removes lighter and sometimes heavier biomarkers such as

* Corresponding author.

E-mail addresses: adolphsson@gmail.com (C.A. do Nascimento), eliane@lenep.uenf.br (E.S. Souza), laercio@lenep.uenf.br (L.L. Martins).

<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102873>

Received 24 July 2020; Received in revised form 1 September 2020; Accepted 2 September 2020

Available online 5 September 2020

0895-9811/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orggeochem

Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil)



Laercio Lopes Martins^{a,b,*}, Hans-Martin Schulz^a, Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro^b,
Caroline Adolphsson do Nascimento^b, Eliane Soares de Souza^b, Georgiana Feitosa da Cruz^b

^a GFZ German Research Centre for Geosciences, Sec. 3.2 Organic Geochemistry, Telegrafenberg D-14473, Germany

^b Laboratory of Petroleum Engineering and Exploration (LENEP), North Fluminense State University (UENF), Macaé, Rio de Janeiro 27925-535, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 May 2019

Received in revised form 8 October 2019

Accepted 14 November 2019

Available online 18 November 2019

Keywords:

Irati Formation

Paraná Basin

Gondwana

Permian

Black shale

Photic zone euxinia

Salinity stratification

Chromans

Carotenoids

ABSTRACT

The Lower Permian Irati Formation in the northeastern and central eastern Paraná Basin (southern Brazil) was investigated in terms of bulk and molecular organic geochemistry in order to enlighten the complex depositional paleoenvironment during deposition of Irati black shales. The geochemical data reflect temporal and spatial variations of freshwater incursions promoting salinity stratification and high primary productivity in surface waters with the establishment of photic zone euxinia. Overall, highly concentrated C₁₇ long-chain alkyl naphthalenes point to algal blooms as a result of freshwater inflows into the Irati Sea, mostly in the central eastern basin segment, and resemble concentration variations of pristane, phytane and nC₁₇. The freshwater inflows were also retraced by increasing chroman ratios toward the top of the investigated units along with the general decrease of further palaeosalinity indicators, e.g., gammacerane, tetracyclic (C₂₄), β-carotane, and the herein suggested γ-carotane and lexane indexes. The existence of a water column stratification promoting organic matter preservation is supported by the detection of tetrahydropheanthrene at high concentrations, in addition to the known prominent occurrence of gammacerane. The detection of C₁₀ to C₃₁ aryl isoprenoids in addition to C₁₆ and C₁₈ pseudohomologue aryl isoprenoids points to the presence of photic zone euxinia. In general, samples from the central eastern basin were deposited in a deeper marine setting with lower salinity than samples from the northeastern basin, which displays signals of a shallower marine environment with reducing bottom water conditions, both deposited under freshwater influxes.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The Lower Permian Irati Formation in the Paraná Basin (southern Brazil) is one of the largest oil-shale deposits in the world (Tissot and Welte, 1984; Faure and Cole, 1999; Milani et al., 2007b), with black shale containing up to 26 wt% total organic carbon (TOC; Alferes et al., 2011; Reis, 2017). These organic-rich sediments are natural archives not only for the depositional environment and biodiversity of southwestern Gondwana but also for the paleoclimatic change caused by the northward migration of western Gondwana (Goldberg, 2004). The large organic portion is considered a result of freshwater influxes that influenced primary

organic matter production and preservation (Goldberg and Humayun, 2016).

Despite a variety of organic and inorganic geochemical and micropaleontological data about the Irati Formation, there is still considerable debate about its depositional environment, mostly concerning the salinity of the water and the existence of stratification of the water column (Faure and Cole, 1999; Goldberg and Humayun, 2016). While the black shale intercalations were considered as lacustrine deposits under fresh/brackish or saline water conditions (Correa da Silva and Cornford, 1985; Faure and Cole, 1999; Summons et al., 2008), another hypothesis assumes an epicontinental hypersaline environment with a dysoxic-anoxic bottom water setting (Mello et al., 1993; Milani et al., 2007a). The deposition in a salinity-stratified water column has also been reasonably suggested assuming a positive water balance due to freshwater incursions (Goldberg and Humayun, 2016; Reis, 2017; Reis et al., 2018), and is herein considered as a working hypothesis.

* Corresponding author at: Laboratory of Petroleum Engineering and Exploration (LENEP), North Fluminense State University (UENF), Amaral Peixoto Road, Km 163, Brennand Avenue, Imboassica, Macaé, Rio de Janeiro 27925-535, Brazil.
E-mail address: laercio@lenep.uenf.br (L.L. Martins).



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orggeochem

Cadalenes and norcadalenes in organic-rich shales of the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): Tracers for terrestrial input or also indicators of temperature-controlled organic-inorganic interactions?

Laercio Lopes Martins^{a,b,*}, Hans-Martin Schulz^a, Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro^b,
Caroline Adolphsson do Nascimento^b, Eliane Soares de Souza^b, Georgiana Feitosa da Cruz^b

^aGFZ German Research Centre for Geosciences, Sec. 3.2 Organic Geochemistry, Telegrafenberg D-14473, Germany

^bLaboratory of Petroleum Engineering and Exploration (LENEP), North Fluminense State University (UNEF), Macaé, Rio de Janeiro 27910-970, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 July 2019

Received in revised form 13 December 2019

Accepted 14 December 2019

Available online 17 December 2019

Keywords:

Cadalenes
Norcadalenes
Clay minerals
Black Shale
Irati Formation
Permian
Paraná Basin
Gondwana

ABSTRACT

Cadalene, isocadalene and a series of norcadalenes were identified in black shales of the Permian Irati Formation in the northeastern and central eastern Paraná Basin (Brazil). The origin of their α -isomers with an isopropyl substituent is potentially related to higher plants, and likely reflects the spreading of peridiphytes and gymnosperms after the glaciation of southern Gondwana. A general increase in the relative abundance of isocadalene (1,6-dimethyl-3-isopropyl-naphthalene, the β -isomer) co-occurs in with increasing thermal maturity at the base of the Amaral Machado Quarry (northeastern basin), and refers to the acid-catalyzed rearrangement of cadalene (1,6-dimethyl-4-isopropyl-naphthalene, the α -isomer) due to the presence of montmorillonite, via an organic-inorganic interaction. This localized and incipient maturation can be related to diabase sills of the Serra Geral Formation. Similar maturation due to heating also affected the distribution of the norcadalenes by thermally stabilizing their α -isomers with an isopropyl substituent, in addition to the formation of related compounds with an ethyl substituent. Based on this, a norcadalene ratio is proposed, which is the sum of the 1,6-dimethyl-4-ethyl-naphthalene and 1,6-dimethyl-3-ethyl-naphthalene over the sum of the 1-isopropyl-4-methyl-naphthalene and 1-isopropyl-7-methyl-naphthalene. The results of this ratio and the established cadalene ratio resemble each other whereas samples from the São Mateus do Sul Quarry (central eastern basin) were not affected by thermal maturation and are characterized by a uniform distribution of the cadalenes and norcadalenes.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Cadinenes, which occur as naphthalene derivatives ubiquitously in vascular plants (Lu et al., 2013), are the precursors of cadalenes which have been broadly found in sediments and crude oils (Suga et al., 1975; Baset et al., 1980; Püttmann and Villar, 1987; Bordoloi et al., 1989; Noble et al., 1991; Grice et al., 2005, 2015). These diaromatic compounds, including cadalene (I, 1,6-dimethyl-4-isopropyl-naphthalene) and isocadalene (II, 1,6-dimethyl-3-isopropyl-naphthalene; after Alexander et al., 1994), were interpreted as derived from higher plants, but were also related to bryophytes and fungi (Bordoloi et al., 1989; Noble et al.,

1991). The genetic relationship to organic matter from land plants has been frequently highlighted, since they are markedly abundant in resins and essential oils of land plants (Radke et al., 1984; Loureiro and Cardoso, 1990; Singh et al., 1994; Sosrowidjojo et al., 1996; Otto et al., 2002; Mallick et al., 2014; Schwarzbauer and Jovančičević, 2015). In addition, they seemingly predominate in sediments of Jurassic age or younger, when land plants were broadly spread on Earth (Singh et al., 1994; Grice et al., 2005, 2015).

In addition to cadalenes, norcadalenes and related compounds, C₄-naphthalenes with isopropyl and ethyl substituents have been identified in sediments and oils from various sedimentary basins worldwide and being Proterozoic to Tertiary in age (Singh et al., 1994). Since these diaromatic compounds in sediments may also predate the widespread appearance of higher land plants, other precursors than land plants have to be taken into account, although some specific ones were suggested as derived from higher plants

* Corresponding author at: Laboratory of Petroleum Engineering and Exploration (LENEP), North Fluminense State University (UNEF), Amaral Peixoto Road, Km 163, Brennand Avenue, Imboassica, Macaé, Rio de Janeiro 27925-535, Brazil.
E-mail address: laercio@lenep.unef.br (L. Lopes Martins).



CHROMANS AS SIGNALS OF FRESHWATER INCURSIONS PROMOTING SALINITY STRATIFICATION IN THE LOWER PERMIAN IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN

L.L. Martins^{1,2}, H.-M. Schulz¹, H.J.P. Severiano Ribeiro², E.S. de Souza², C.A. do Nascimento², G.F. da Cruz

¹GFZ German Research Centre for Geosciences, Germany; ²North Fluminense State University, Brazil.

Introduction

The Irati Formation in the Paraná Basin (Brazil) is presumably the second largest oil shale deposit in the world, containing up to 26 wt.% TOC. The sediments are natural archives for depositional environment, biodiversity and palaeoclimate change of southwestern Gondwana during the Lower Permian. Especially the organic fraction in the black shales is considered result of the freshwater influxes in the Irati Sea, which influenced the primary production and salinity stratification. The preservation of the organic matter (OM) is thus cause of a positive water balance and resulting anoxic bottom conditions which may have prevailed throughout deposition of these black shales (Goldberg and Humayun, 2016; Reis et al., 2018).

To unravel the depositional palaeoenvironment regarding freshwater incursion and salinity, the distribution of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) could be useful based on empirical studies, and is applied in form of the chroman ratio (5,7,8-triMe-MTTC/total MTTCs; Sinninghe Damsté et al., 1993). MTTCs are oxygen-containing compounds present in aromatic fractions, but of still unclear specific origin and formation pathways (Tulipani et al., 2015). In this context, the MTTCs distribution was used herein to assess water salinity and freshwater incursions into the Irati Sea, being correlated to other palaeosalinity indexes. To accomplish this, GC-FID and GC-MS of the saturated and aromatic fractions from extracted soluble OM were performed on 17 outcrop samples of the Irati Fm. (black shales). These samples were collected at two sites in the Paraná Basin, Amaral Machado Quarry (Saltinho City, São Paulo State) and São Mateus do Sul City (Paraná State), being sampled from the base to the top of the Lower (SM 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.6) and Upper (SM 3.1, 3.2, 3.5, 3.6, 3.7) units of São Mateus and an unit of Amaral Machado (AMa 1, 5, 7, 11, 17, 23, 24).

Results

The 8-Me-MTTC, 5,8- and 7,8-diMe-MTTC, and 5,7,8-triMe-MTTC chromans were identified in the aromatic fractions of Irati black shales, in which their spectra are characterized by molecular peaks at m/z 386, 400 and 414 and relatively high abundance peak ions at m/z 121, 135 and 149, respectively (*cf.* Sinninghe Damsté et al, 1987). The calculated chroman ratios markedly increase from the base to the top of the units (Fig. 1), which suggests a progressively decreasing salinity of the surface water due to influx of freshwater. This surface water may have been enriched in OM from the land together with nutrients stimulating primary productivity, and raised the organic flux to the sea floor (Goldberg and Humayun, 2016). This potential scenario is supported by the increasing TOC contents towards the top of the units (*cf.* Reis et al., 2018).

Basal samples 1, 5, and 7 from Amaral Machado Quarry with chroman ratios of 0.28, 0.18 and 0.44 respectively, and also samples 2.1, 2.2 and 2.3 from the lower São Mateus section



XV Latin American Congress on Organic Geochemistry

"Scientific Interdisciplinary in Benefit of Organic Geochemistry"

ASSESSING THE PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF THE DEPOSITIONAL PALEOENVIRONMENT OF THE IRATI FORMATION IN TWO OUTCROPS IN SÃO MATEUS DO SUL CITY, PARANÁ STATE, BRAZIL

CAROLINE ADOLPHSSON DO NASCIMENTO ^{a1}, ELIANE SOARES DE SOUZA ^a, HELIO JORGE PORTUGAL SEVERIANO RIBEIRO ^a, VICTOR HUGO SANTOS ^a, LAERCIO LOPES MARTINS ^a

^a LABORATORY OF ENGINEERING AND PETROLEUM EXPLORATION, DARCY RIBEIRO NORTH FLUMINENSE STATE UNIVERSITY, RODOVIA AMARAL PEIXOTO KM 163, AV. BRENNAND S/N, CEP: 27925-535, MACAÉ, RIO DE JANEIRO, BRAZIL. (*adolphsson@gmail.com)

Abstract

The physicochemical conditions of the depositional paleoenvironment of the Irati Formation were evaluated through the data of organic carbon content, Rock-Eval pyrolysis, redox-sensitive elements concentrations and diagnostic biomarkers ratios data. Nine samples of Irati Formation shales were collected in two outcrops in São Mateus do Sul City, Paraná State. Four intervals were characterized, whose deposition was directly influenced by the relative variation of sea level. Thus, transgressive events would have enabled the deposition of organic matter with greater marine contribution under more reducing conditions, while regressive events would have allowed the deposition of organic matter with greater terrestrial contribution, under more oxidant conditions.

Keywords: Irati Formation, depositional paleoenvironment, geochemistry

Introduction

The Paraná Basin is a Paleozoic intracratonic basin, located in the southeast portion of the South America, whose evolution has undergone cycles of accelerated subsidence induced by orogenic episodes (ZALÁN et al., 1990). According to several authors, these cycles allowed marine incursions in the paleocontinent, allowing the deposition of organic rich sediments, such as the Irati Formation, which was deposited in an anoxic epicontinental sea. There are, however, disagreements concerning the salinity and degree of stratification of the water column during the deposition of this unit. The physicochemical conditions of the depositional paleoenvironment, such as salinity and oxygen content in the water column, directly influence the quantity and quality of the organic matter deposition. According Araújo et al. (2001), the stratigraphic expression of the geochemical parameters in the Irati Formation oscillated as a function of the magnitude of the relative sea level variation, the organic primary productivity rate and the paleoenvironmental redox potential. These oscillations led to the existence of compositional heterogeneities, reflected in different organic facies found in this unit (DOS REIS et al., 2018). To interpret the depositional conditions of the Irati Formation, geochemical indicators such as

biomarkers, stable carbon isotopes and organic carbon content have been used. More recently the redox-sensitive elements Ni, V, Fe, Al and S have been adopted to infer the degree of oxygenation of the water column, since they behave geochemically different under oxic and anoxic conditions (LYONS AND SEVERMANN, 2006). Goldberg and Humayun (2016), applying redox-sensitive elements, concluded that anoxia was a consequence of high organic productivity and not the main control of the organic matter accumulation in the Irati Formation. In this context, the current research aims to evaluate the physicochemical conditions of the depositional paleoenvironment in two outcrops to identify and characterize different organic facies observed in the Irati Formation. In order to accomplish this goal, data of the total organic carbon content (% TOC), percentage of sulfur (% S), Rock-Eval pyrolysis, redox-sensitive elements concentration, and diagnostic saturated biomarkers ratios were used.

Methods

Nine samples of Irati Formation shales were collected from two outcrops distant 700 m from each other, representing the Lower (25°48'31.6"S; 50°26'1.8"W) and the Upper Shale (25°48'8.7"S; 50°26'1.7"W) at a quarry of the PETROBRAS Shale Industrialization Unit (SIX) in the São Mateus do Sul City, Paraná State. % TOC and % S were determined using a LECO analyzer. Rock-Eval pyrolysis analyzes were performed to classify the quality, type and maturation of the organic matter. The major elements percentage of oxides and some trace elements was obtained by X-ray fluorescence (S2 Ranger Bruker). For analysis of biomarkers, the samples were subjected to a Soxhlet extraction process for 48 hours with dichloromethane, liquid chromatography to separate the fraction of the saturated hydrocarbons, and finally, high resolution gas chromatography coupled with mass spectrometer (GC/MS) in order to calculate the ratios of different saturated biomarkers classes: isoprenoids (m/z



Avaliação geoquímica do paleoambiente deposicional da Formação Irati e sua correlação com óleo acumulado na Formação Pirambóia, Bacia do Paraná, São Paulo, Brasil

Depositional paleoenvironment geochemical evaluation of Irati Formation and its correlation with Pirambóia Formation's tar sands, Paraná Basin, São Paulo, Brazil

Nascimento, C. A.^{1*}, Santos, M. A. M.¹, Souza, E. S.¹, Severiano Ribeiro, H. J. P.¹, Santos, V. H.¹, Mortatti, J.², Martins, C. M. S.³

¹ Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rodovia Amaral Peixoto Km 163, Av. Brennand s/n, CEP: 27925-535, Macaé, Rio de Janeiro, Brasil. *adolphsson@gmail.com

² Centro de Engenharia Nuclear na Agricultura – CENA, Universidade de São Paulo (USP), Av. Centenário 303, São Dimas, CEP: 13400-970, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

³ Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Av. Adhemar de Barros, s/n., sala 313C, Ondina, CEP 40170-11, Salvador, Bahia, Brasil.

Resumo

As condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Irati (Permiano) foram avaliadas através de dados de concentração de metais traços, teor de carbono orgânico, porcentagem de carbonatos, e razão de isótopos estáveis de carbono. Foram utilizadas 12 amostras de folhelhos da Formação Irati e 6 amostras de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, coletadas em afloramentos da Bacia do Paraná, em São Paulo. A interpretação dos dados permitiu a individualização e caracterização de duas fácies orgânicas nos folhelhos da Formação Irati. A fácies A apresenta características de um paleoambiente deposicional marinho restrito, enquanto a fácies B tem pouca preservação de matéria orgânica, de origem vegetal. As razões Cu/Mo, Fe/S, Fe/Al e Mo/COT sugerem, ainda, que os sedimentos da fácies A foram depositados sob condições euxínicas e os da fácies B sob condições mais oxidantes. A razão Ni/V e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ foram utilizados para correlação entre as amostras das Formações Irati e Pirambóia. A razão Ni/V sugere que os folhelhos das duas fácies orgânicas da Formação Irati foram depositados sob condições anóxicas, estando correlacionados ao óleo presente no arenito. Entretanto, essa correlação não foi totalmente evidente em termos de input orgânico, levando a duas hipóteses: degradação ou mistura de óleos.

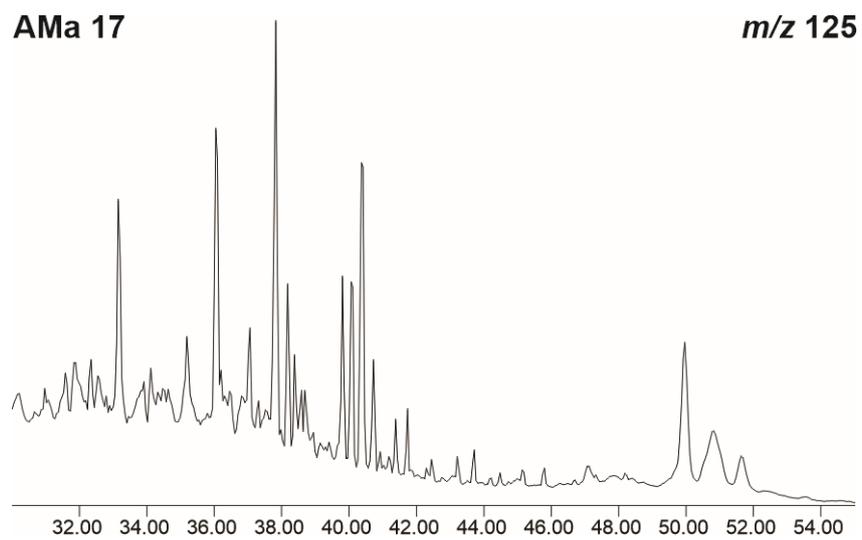
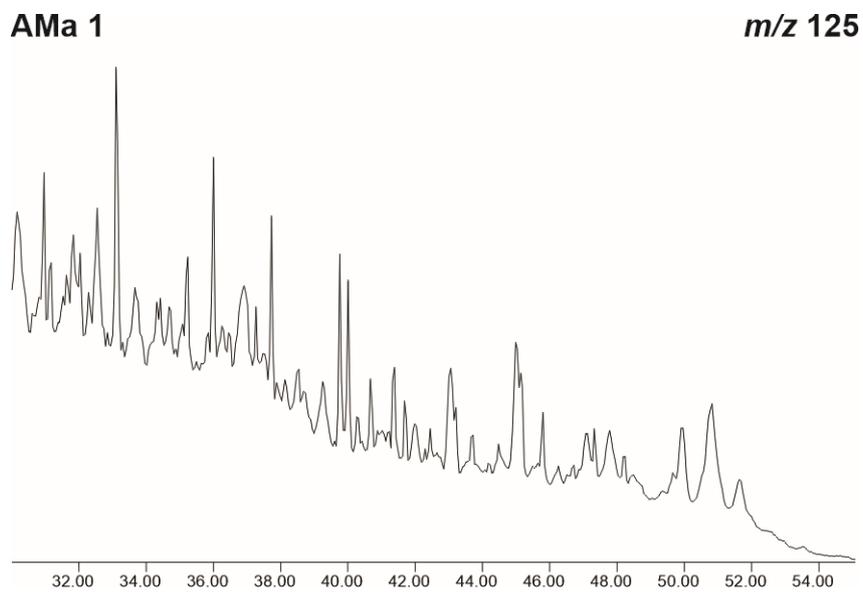
Palavras-chave: paleoambiente deposicional, Isótopos estáveis de carbono, metais traços, Bacia do Paraná.

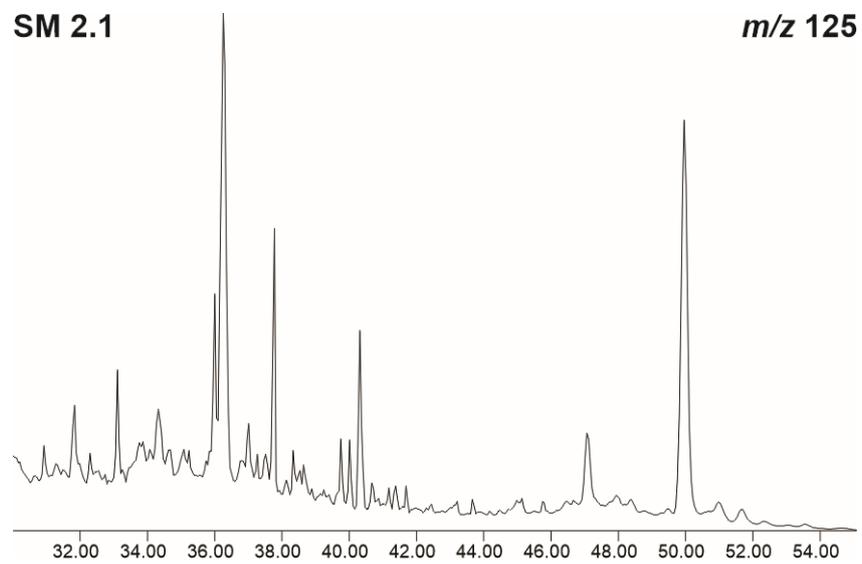
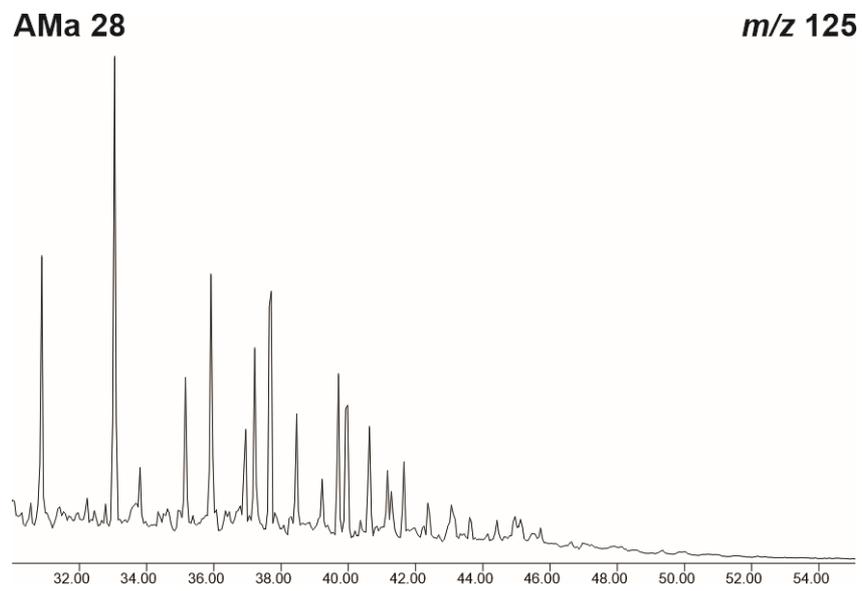
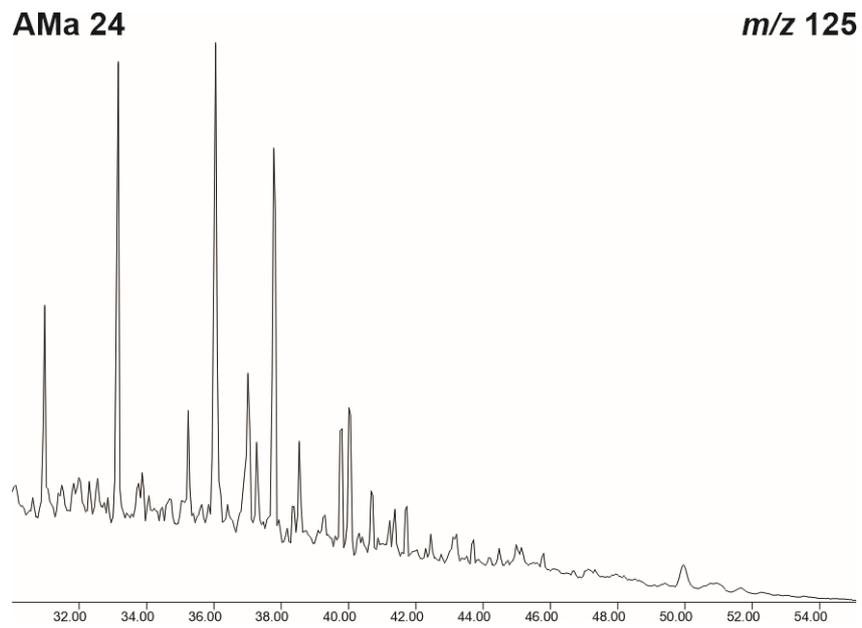
Abstract

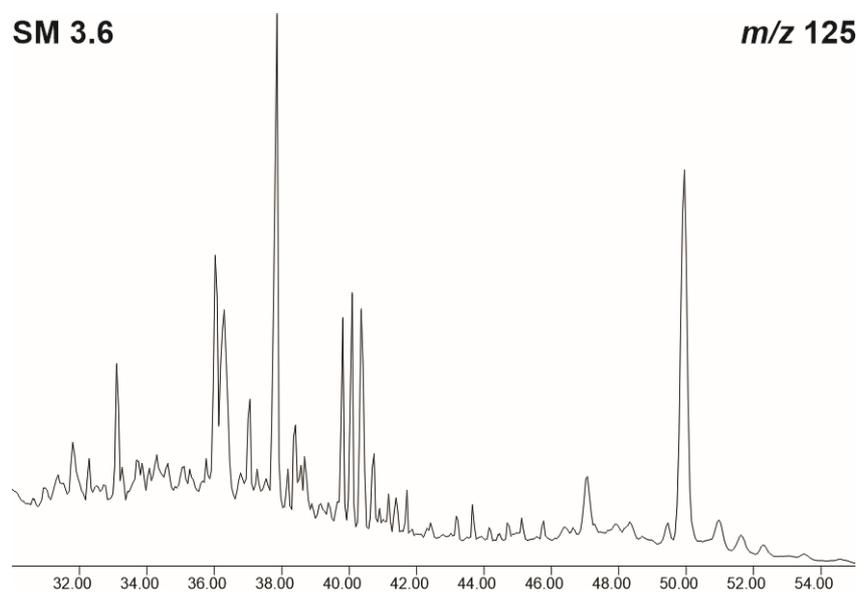
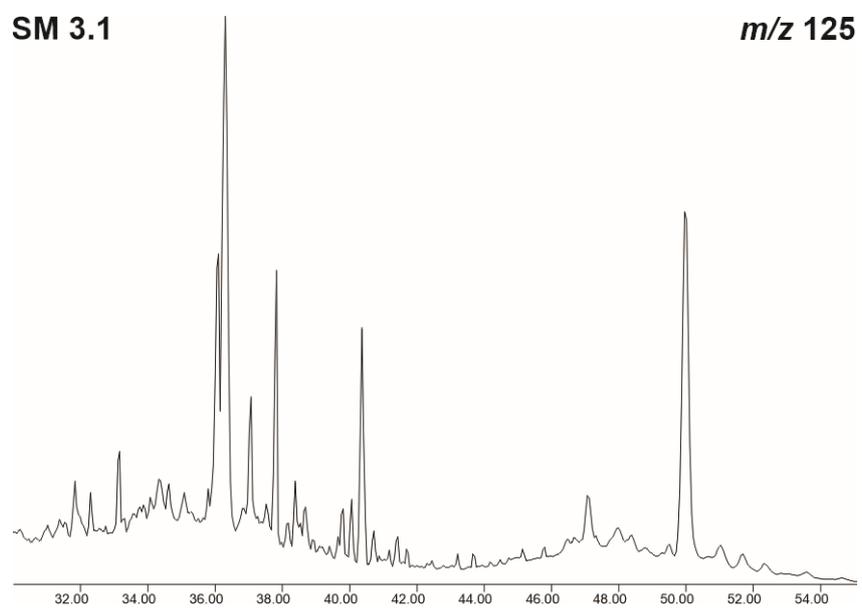
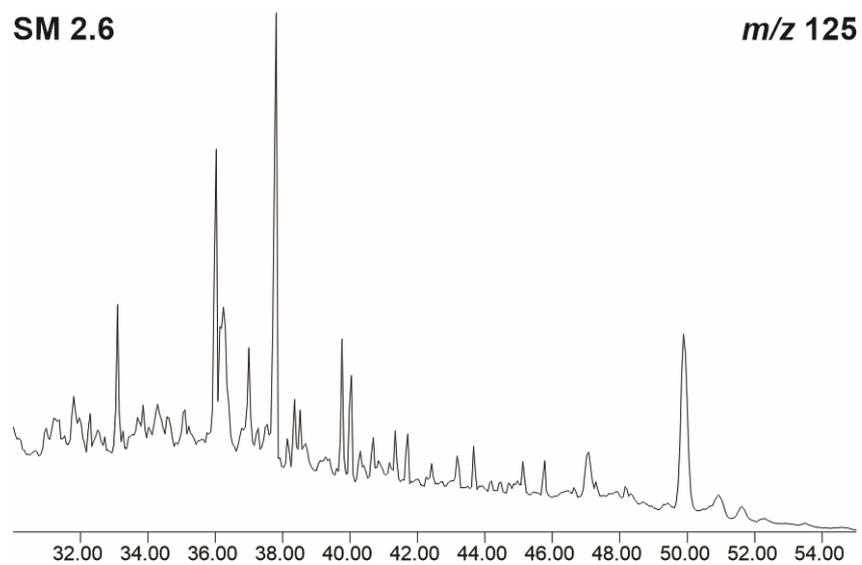
The physico-chemical conditions of the depositional paleoenvironment of the Irati Formation (Permian) were evaluated through trace metal concentration data, organic carbon content, carbonate percentage, and stable carbon isotope ratio. Twelve samples of Irati Formation shales and six samples of tar sands of the Pirambóia Formation were collected in outcrops of the Paraná Basin, in São Paulo. The interpretation of the data allowed the individualization and characterization of two organic facies in Irati shales. Facies A presents characteristics of a restricted marine depositional paleoenvironment, while facies B has little preservation of organic matter of vegetal origin. The Cu/Mo, Fe/S, Fe/Al and Mo/COT ratios also suggest that the facies A shales were deposited under euxine conditions and those of facies B under more oxidizing conditions. The Ni/V ratio and the $\delta^{13}\text{C}$ values were used for correlation between the Irati and Pirambóia Formations. The Ni/V ratio suggests that the shales of the two Irati Formation organic facies were deposited under anoxic conditions, being correlated to the oil present in the sandstone. However, this correlation was not totally evident in terms of organic input, leading to two hypotheses: degradation or mixing of oils.

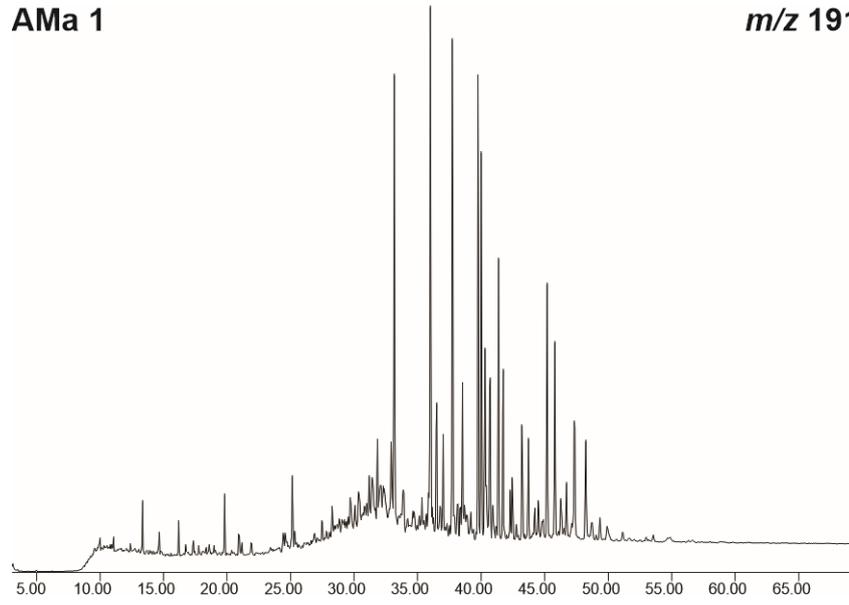
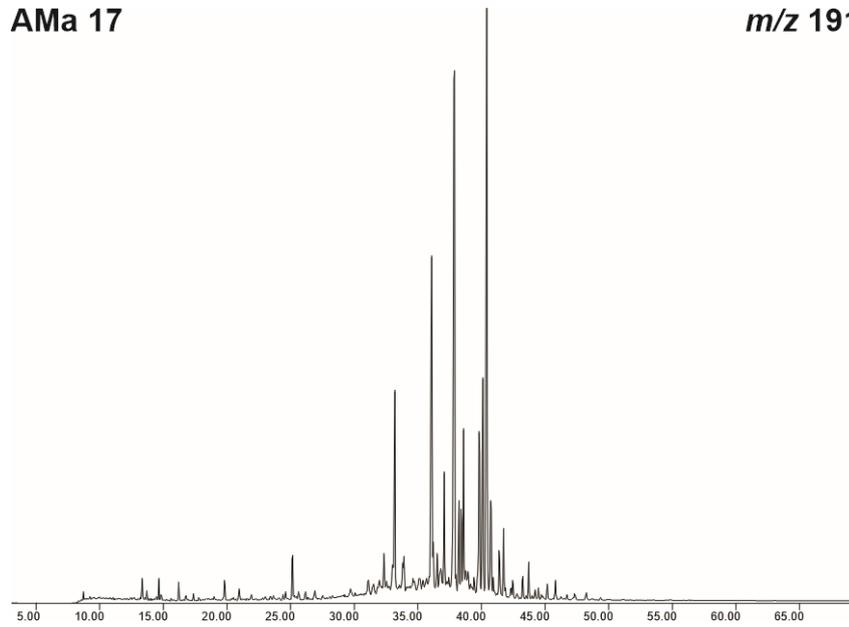
Keywords: depositional paleoenvironment, Irati Formation, trace metals, Paraná Basin.

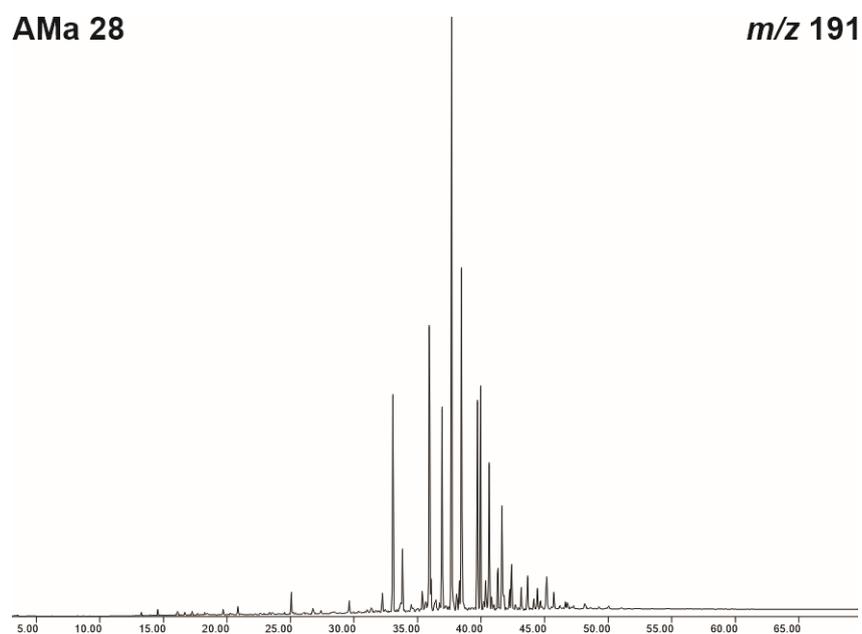
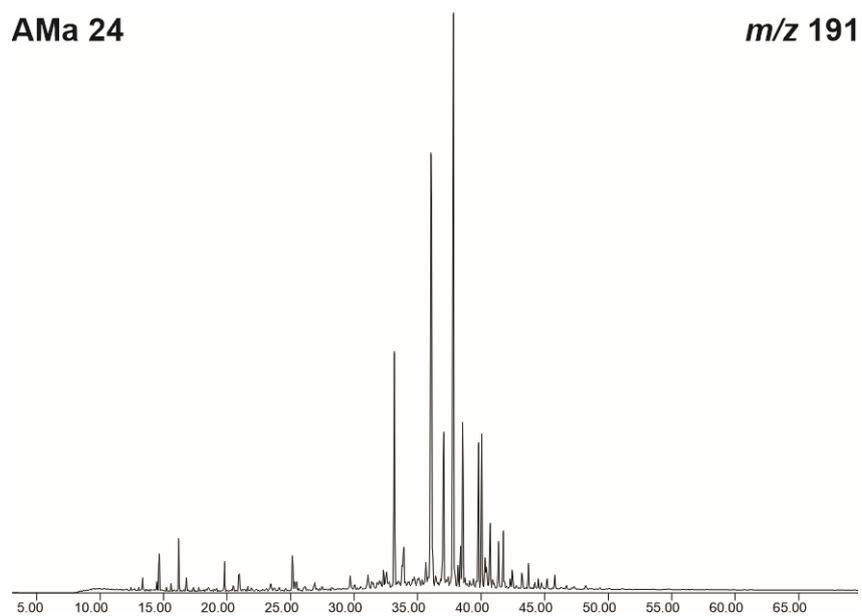
APÊNDICE K - Cromatogramas dos íons-fragmentos da fração saturada m/z 125, 191, 217 e 259 para amostras da base e do topo dos afloramentos das formações Irati e Serra Alta

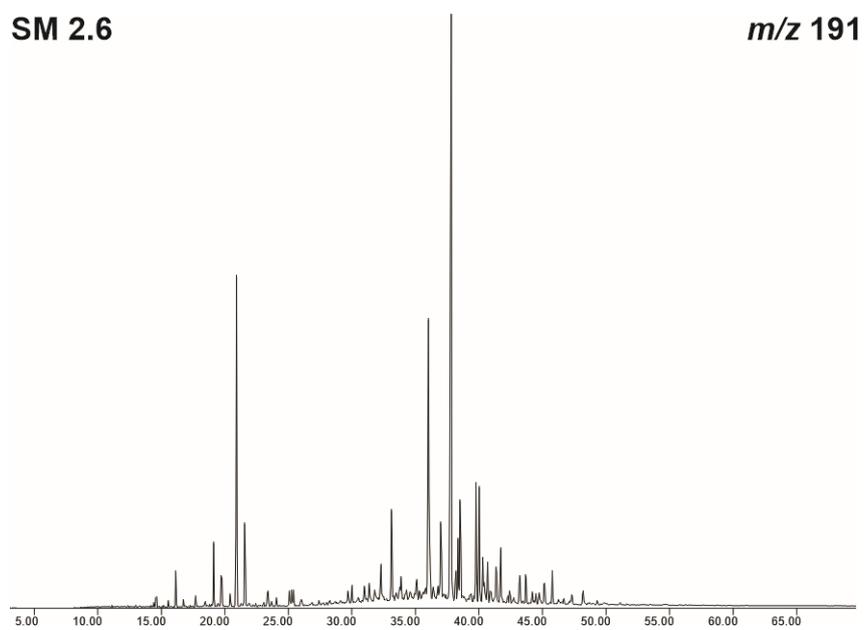
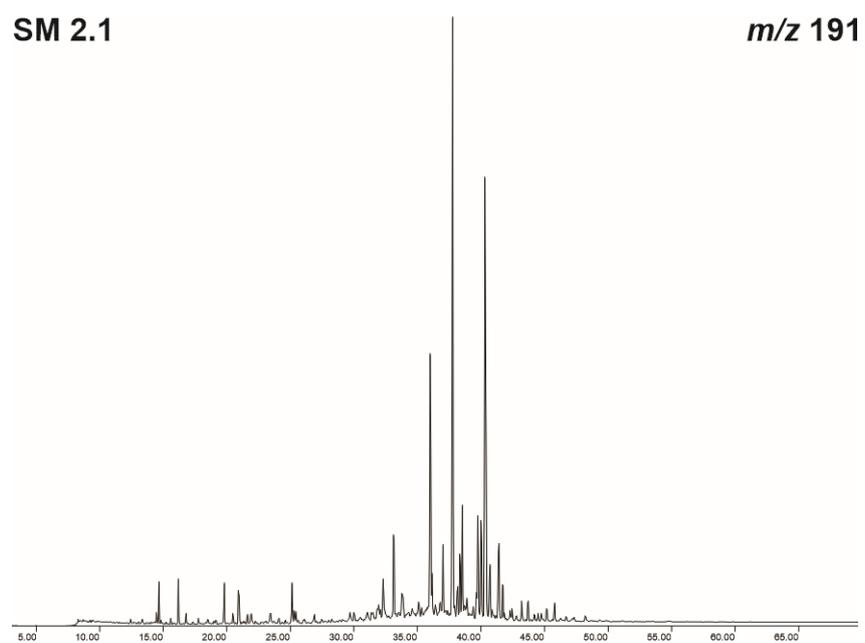


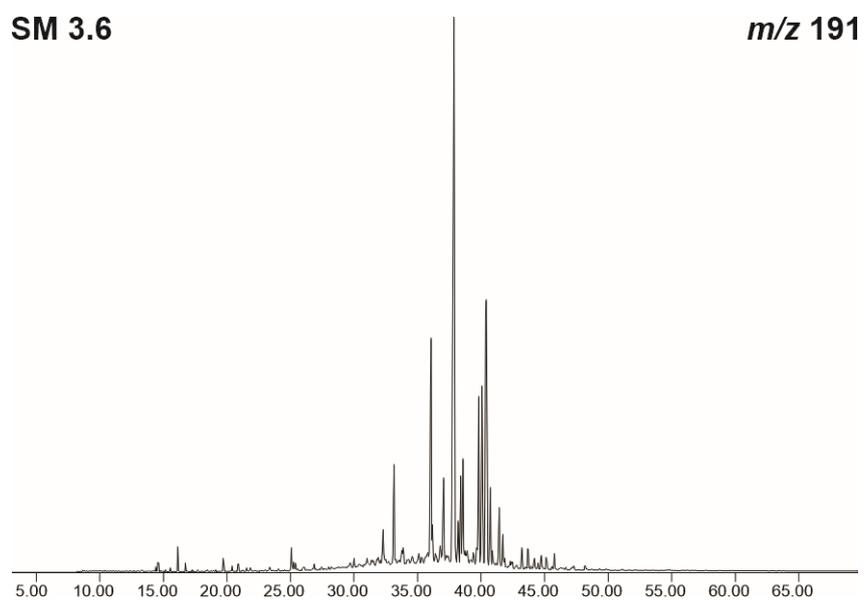
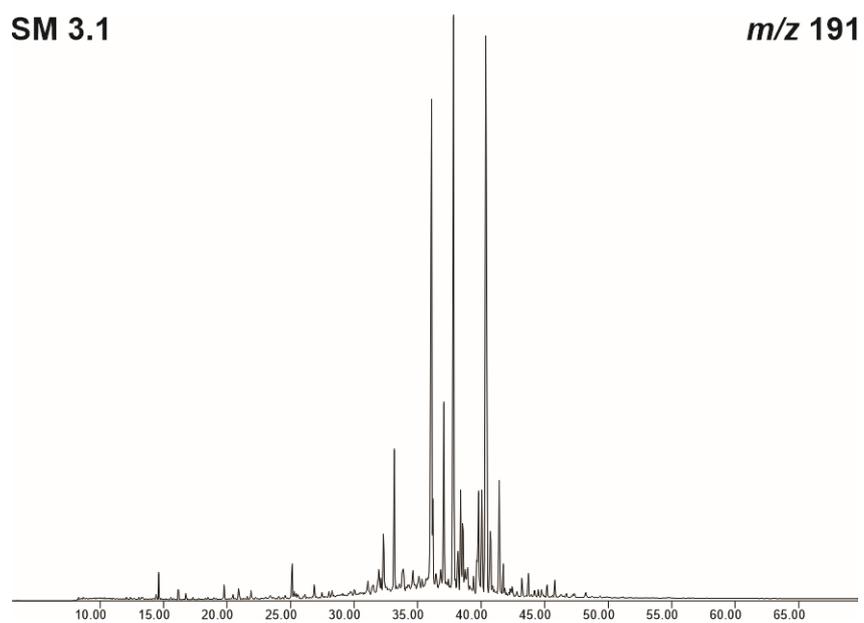


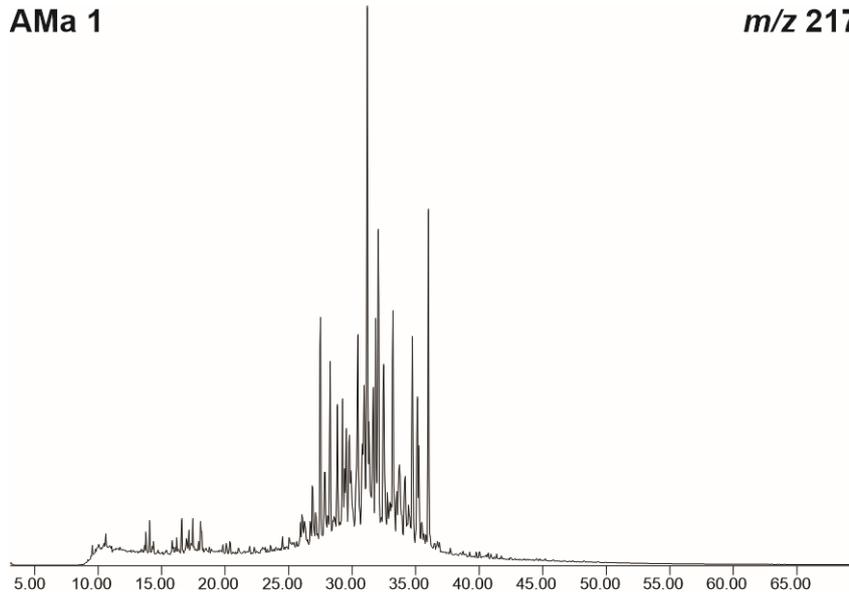
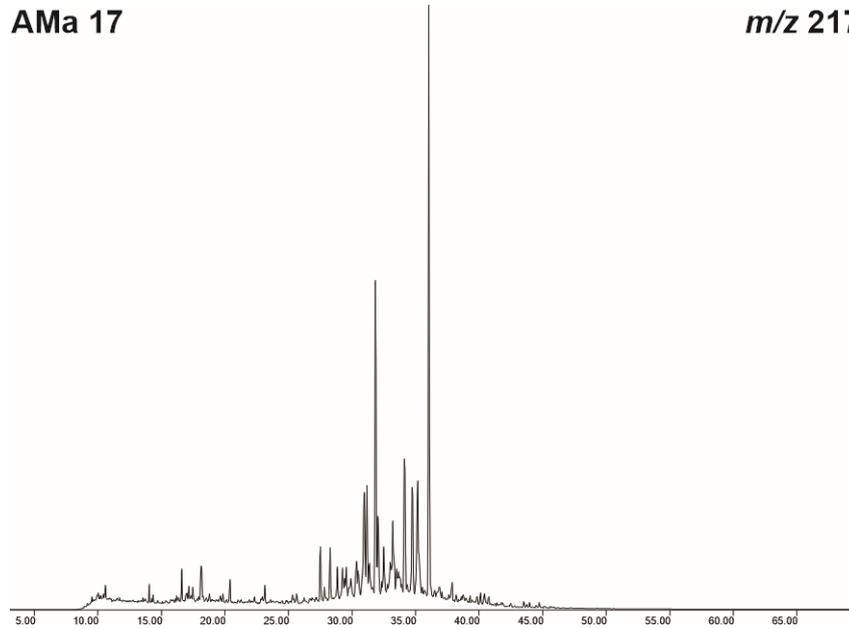


AMa 1***m/z* 191****AMa 17*****m/z* 191**

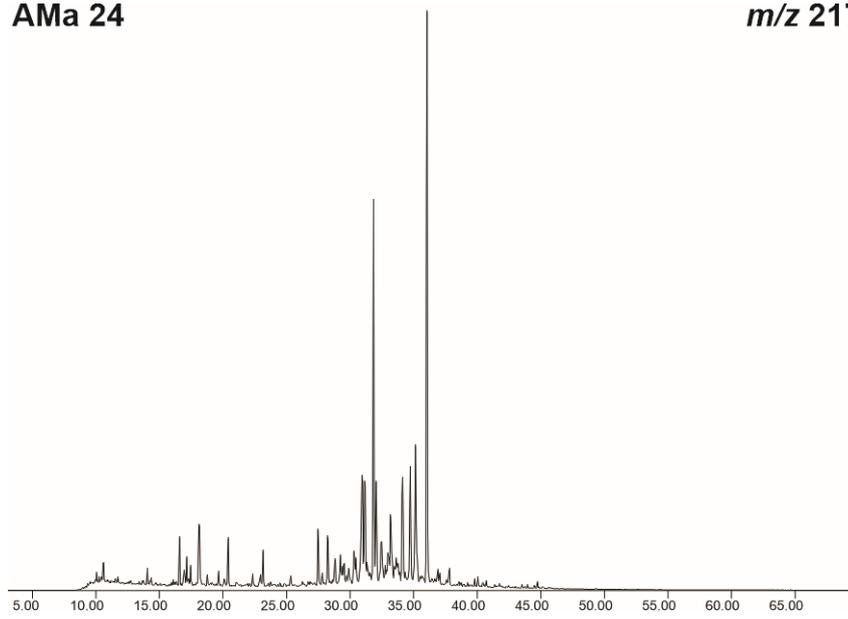




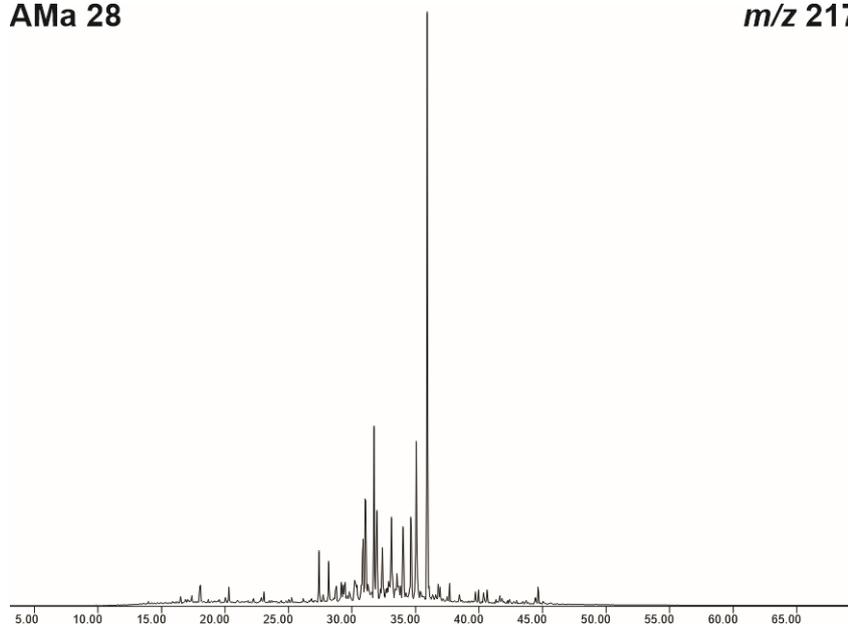


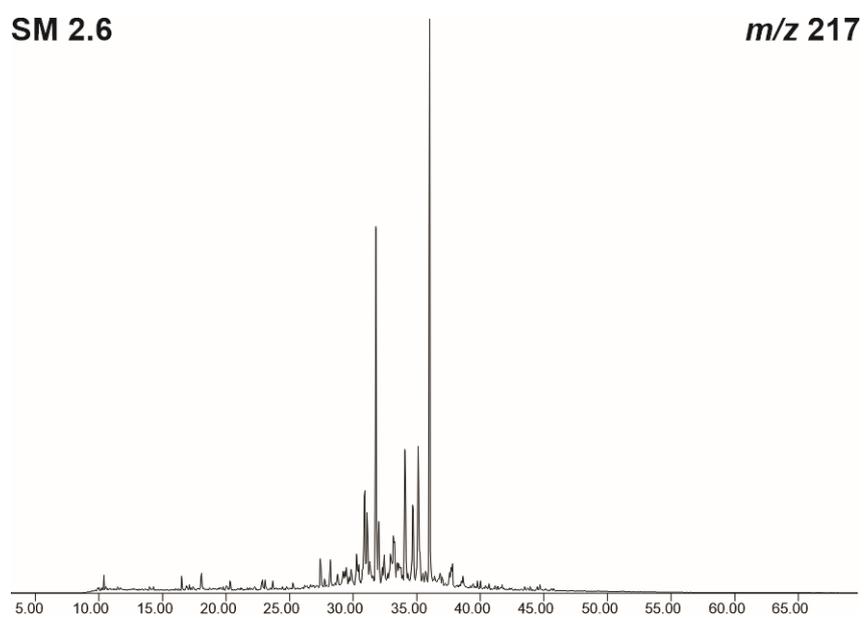
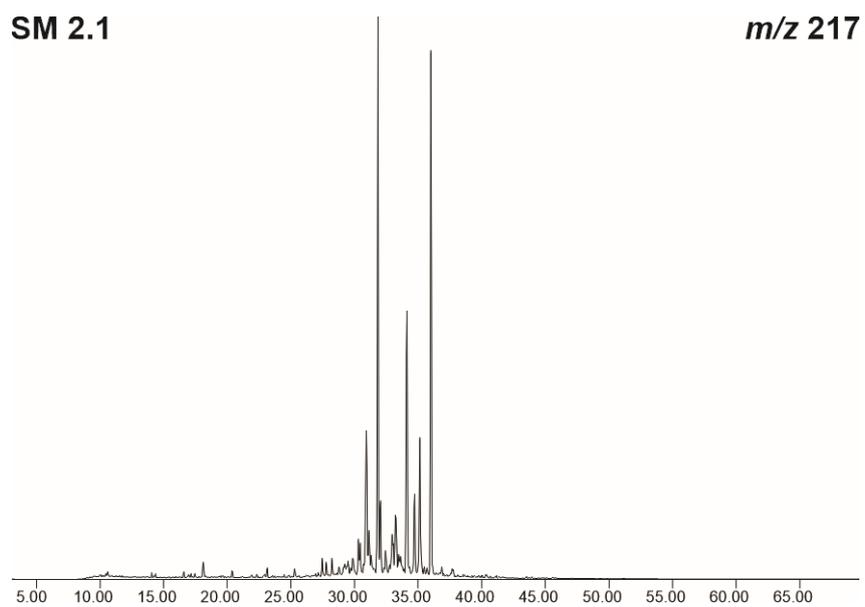
AMa 1***m/z* 217****AMa 17*****m/z* 217**

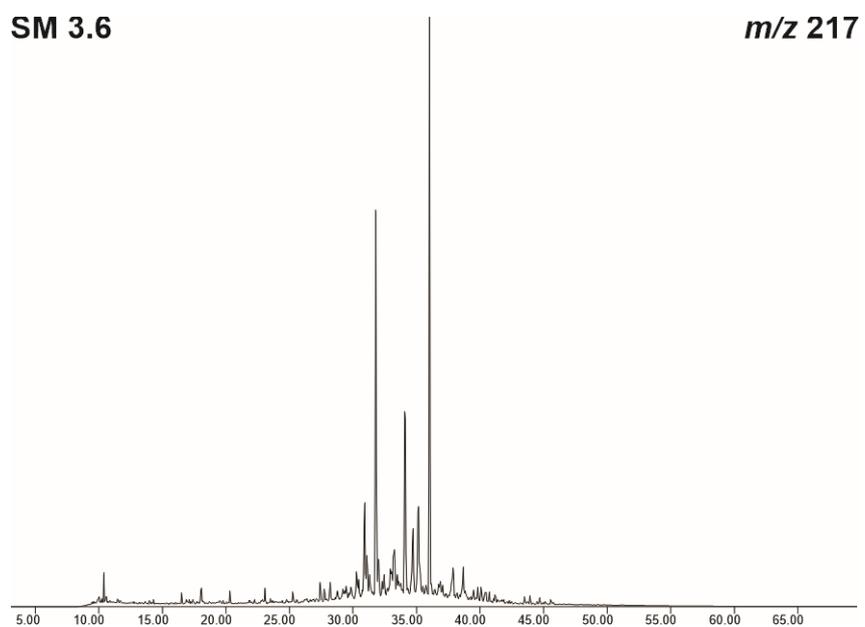
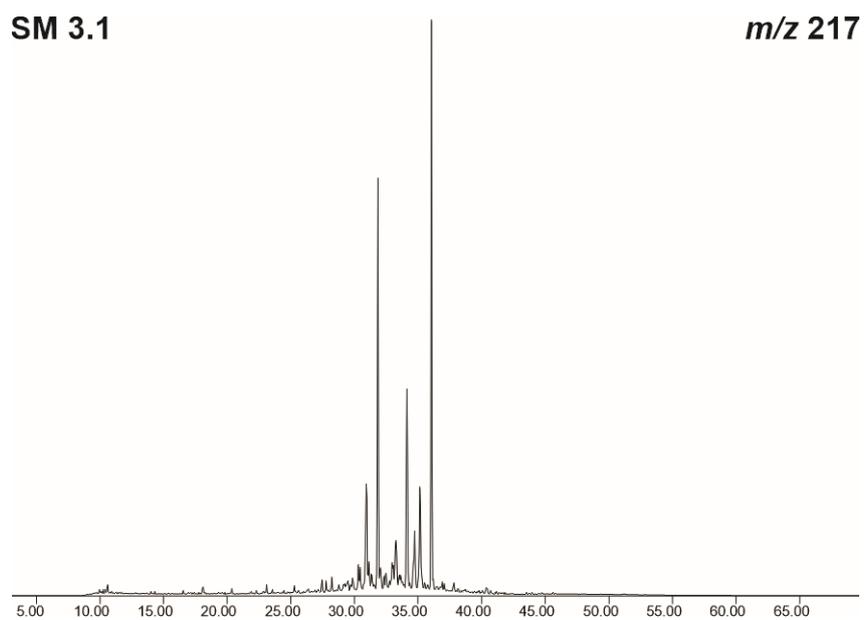
AMa 24

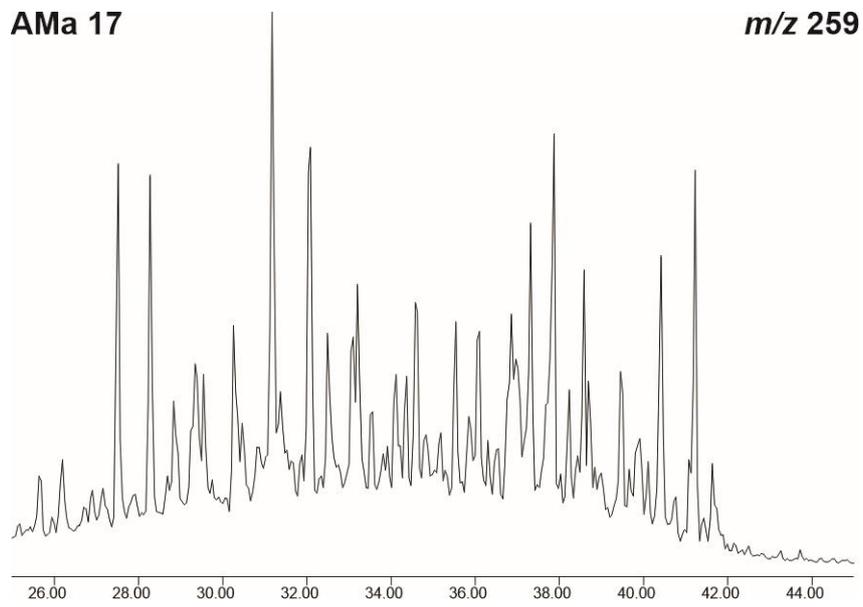
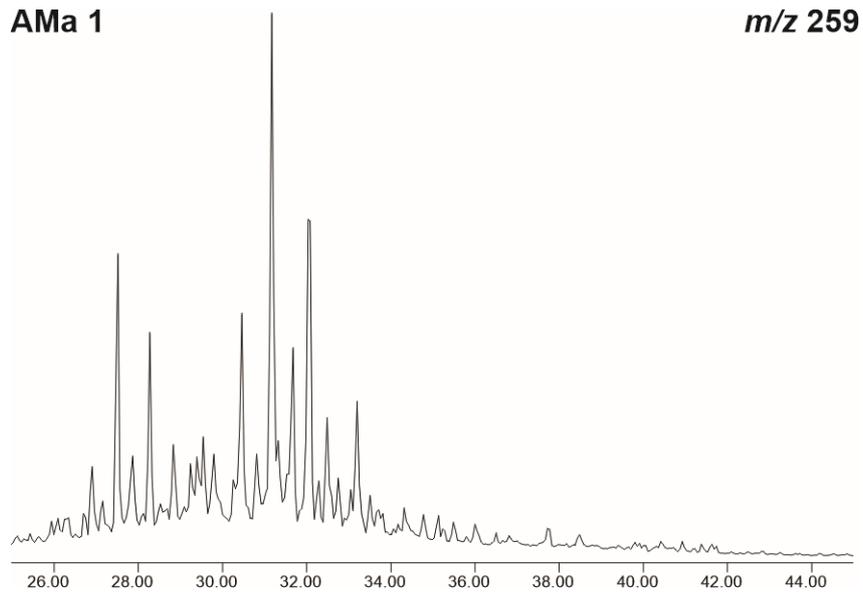
m/z 217

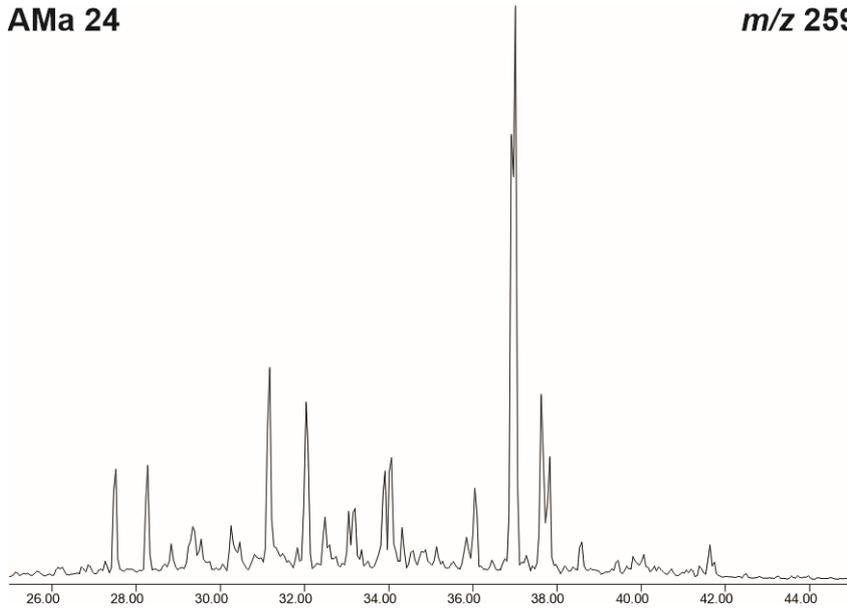
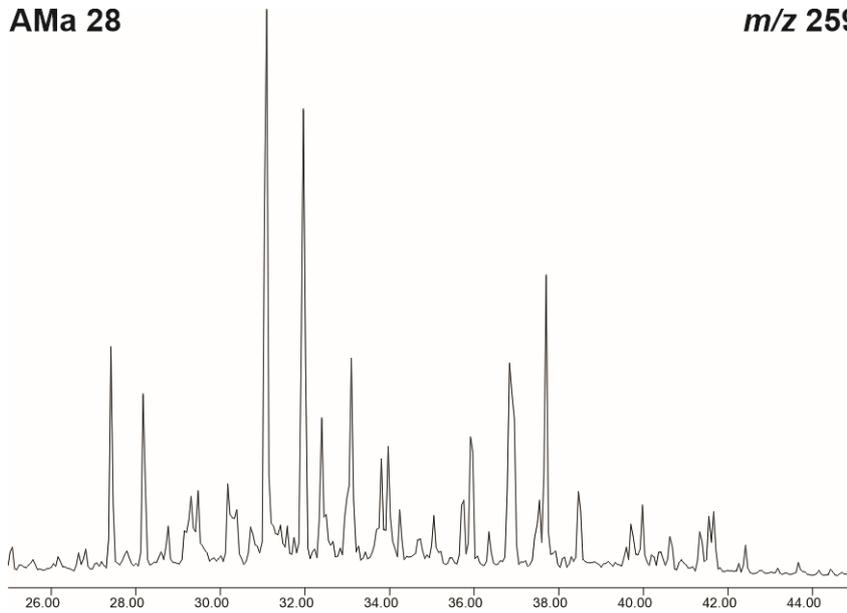
AMa 28

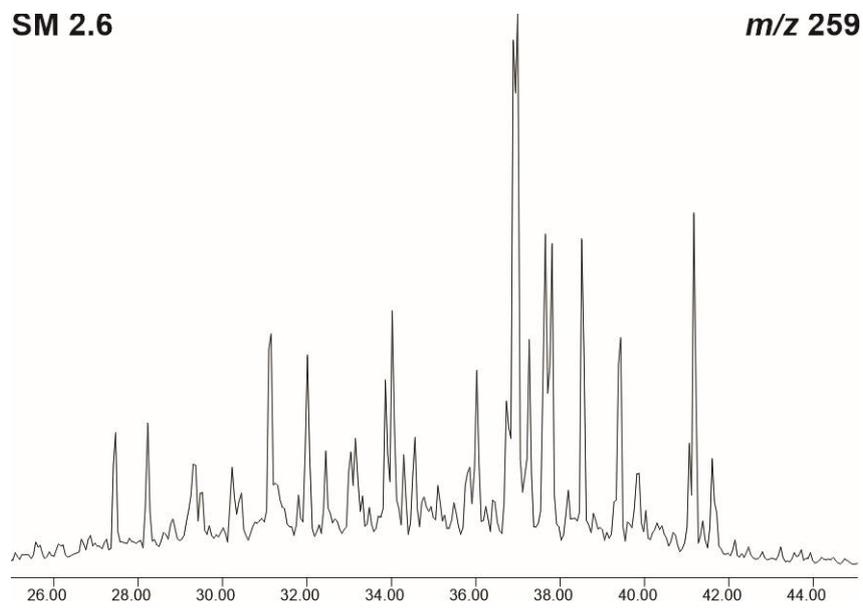
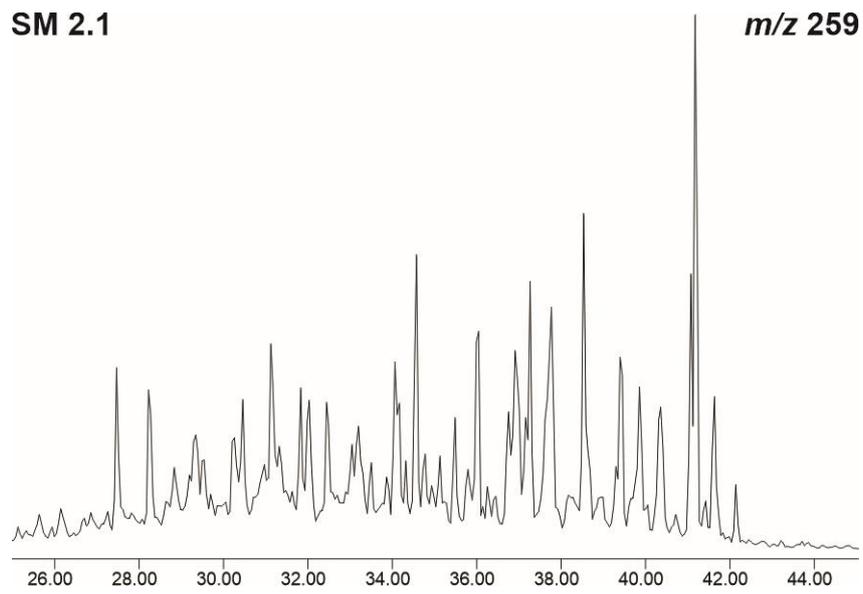
m/z 217

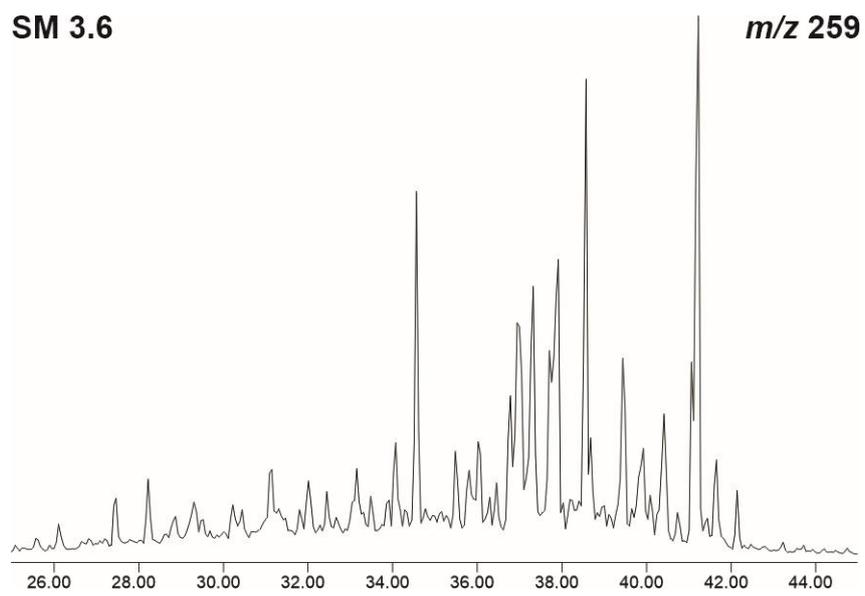
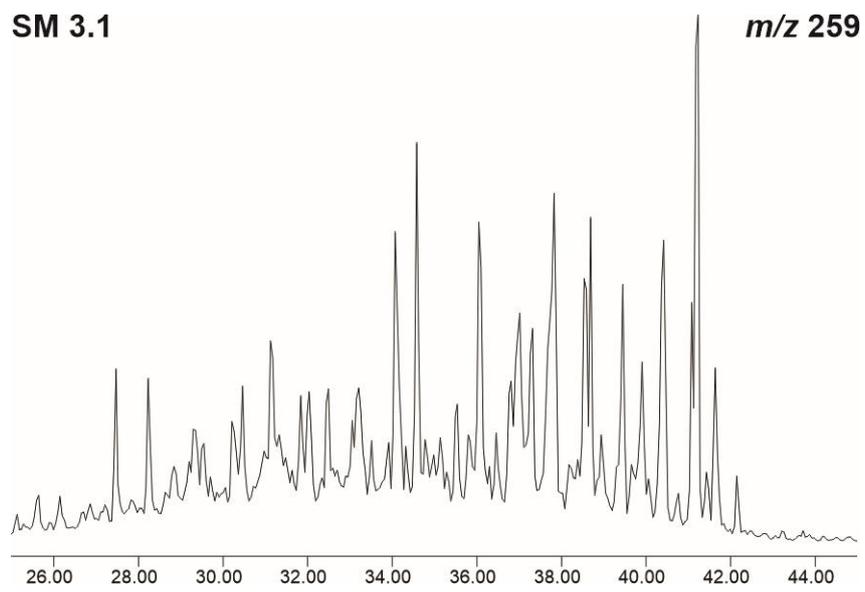




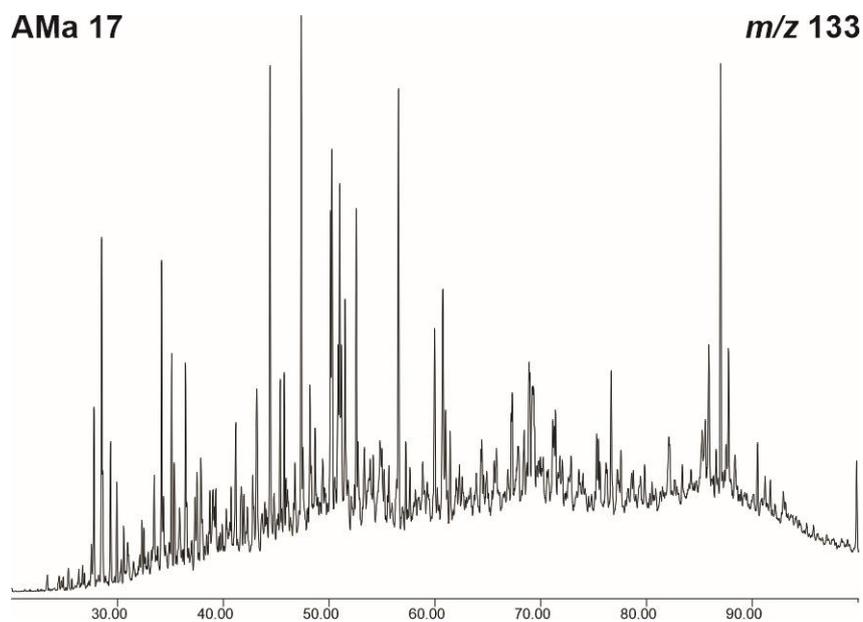
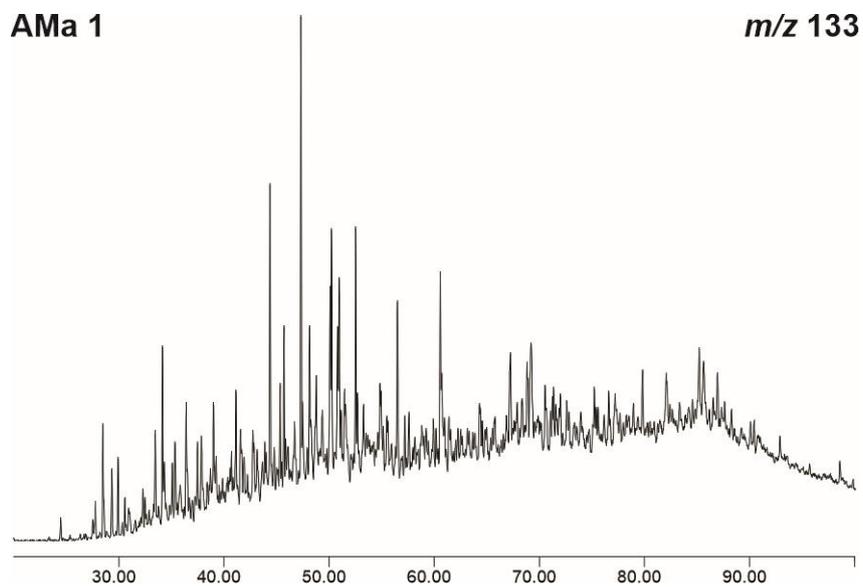


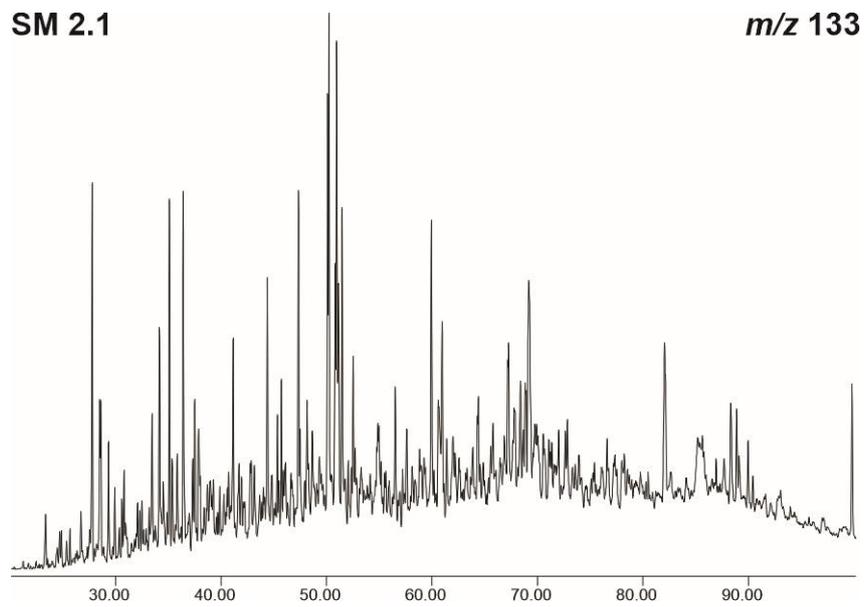
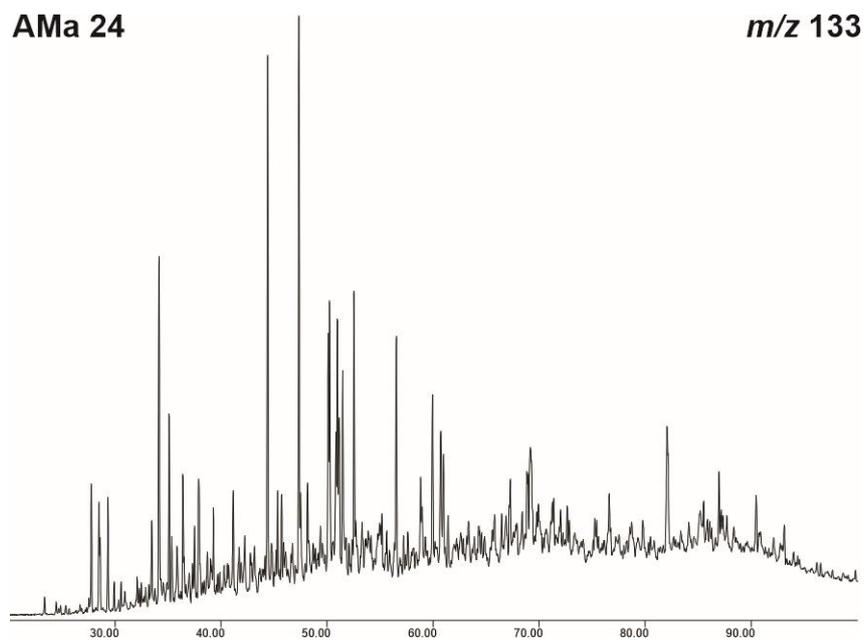
AMa 24***m/z* 259****AMa 28*****m/z* 259**

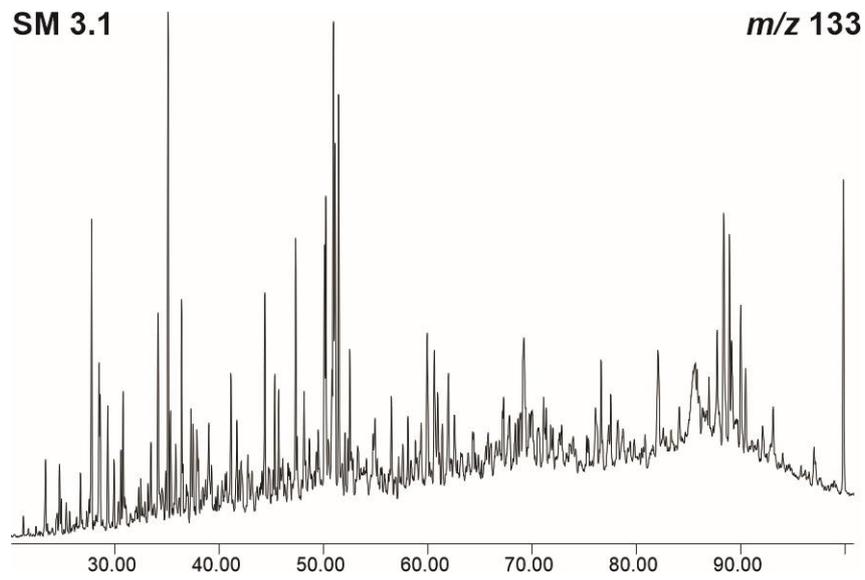
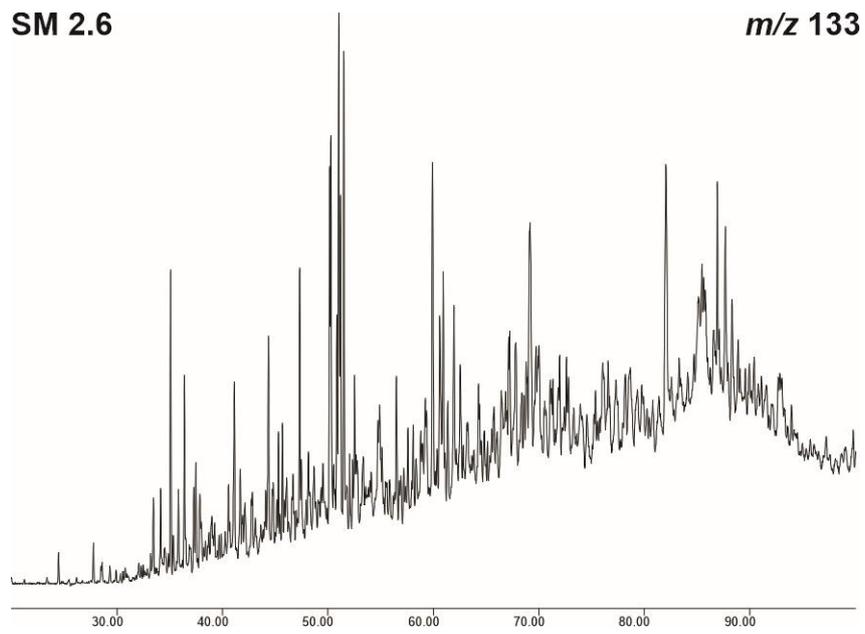


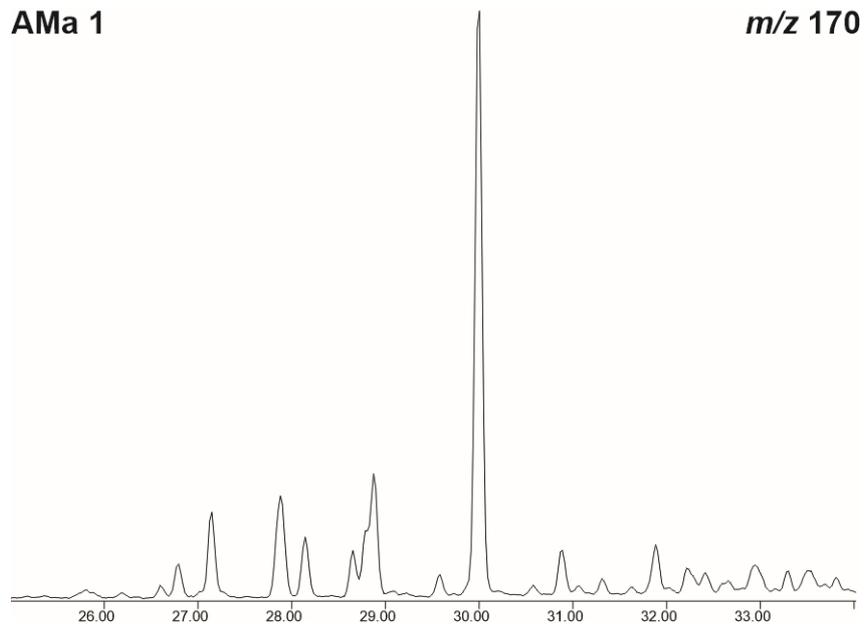
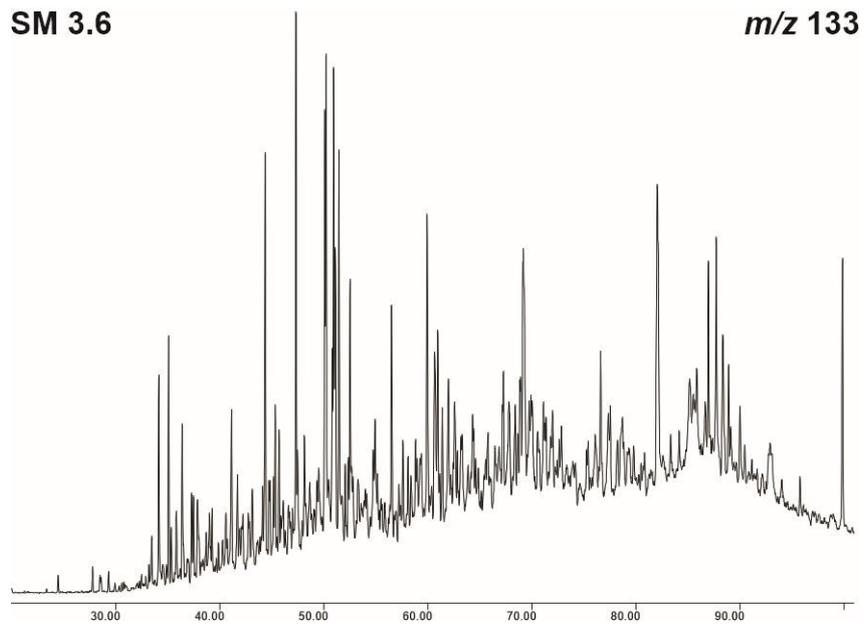


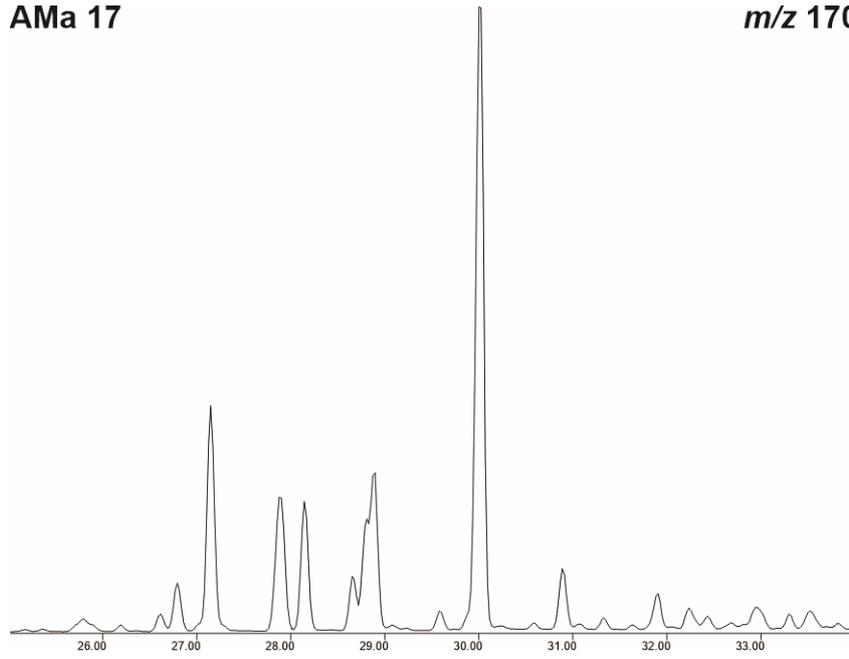
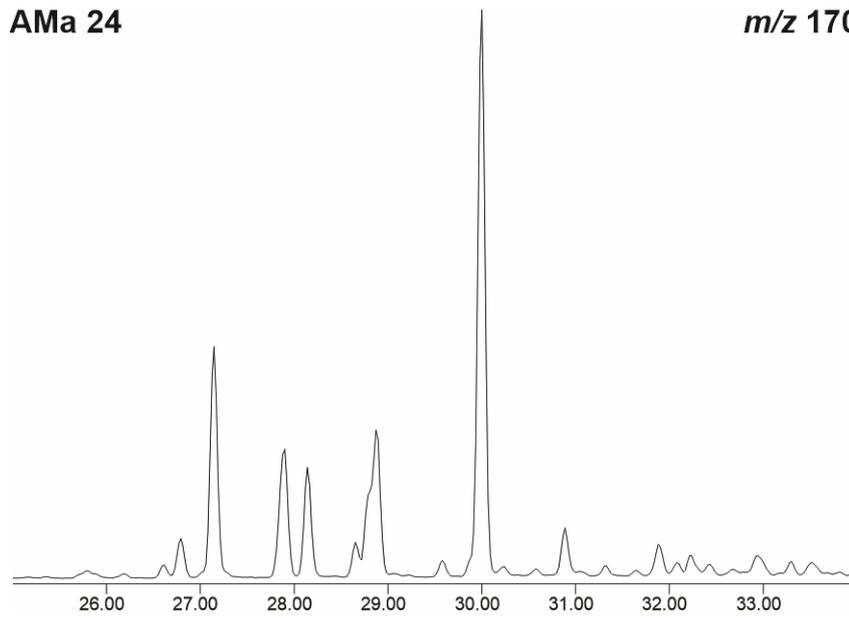
APÊNDICE L - Cromatogramas dos íons-fragmentos da fração aromática m/z 133, 170, 191, 223, 231 e 237 de amostras da base e do topo dos afloramentos da Formação Irati

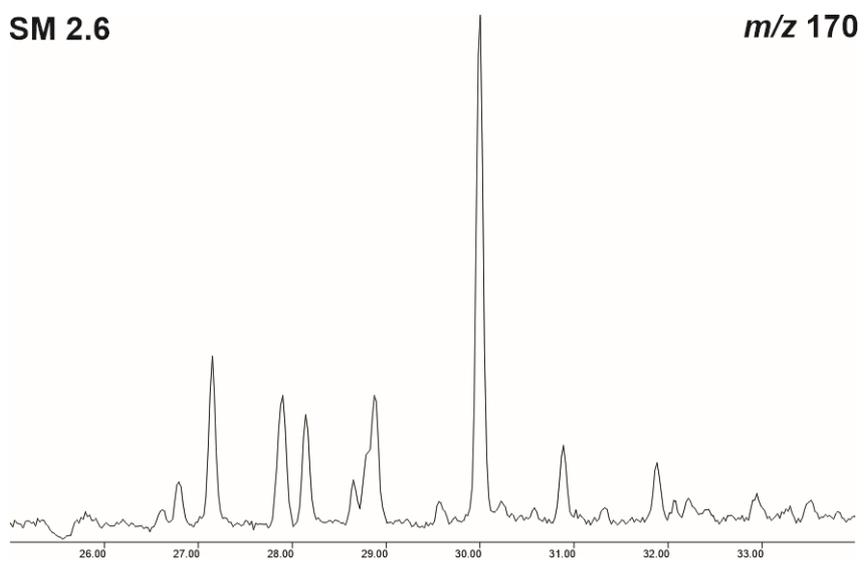
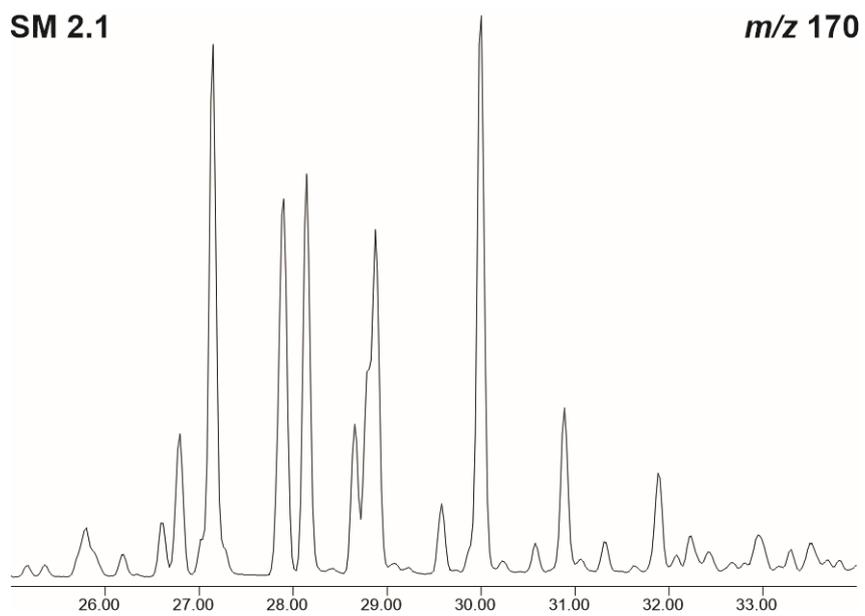


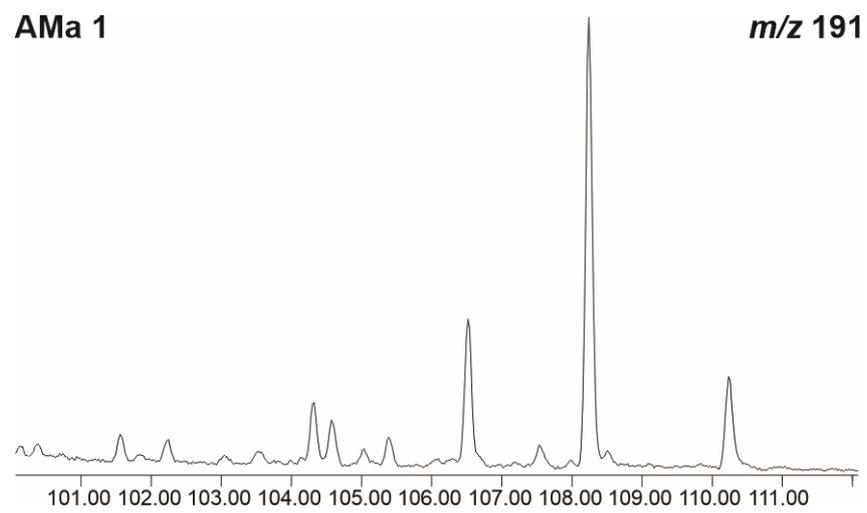
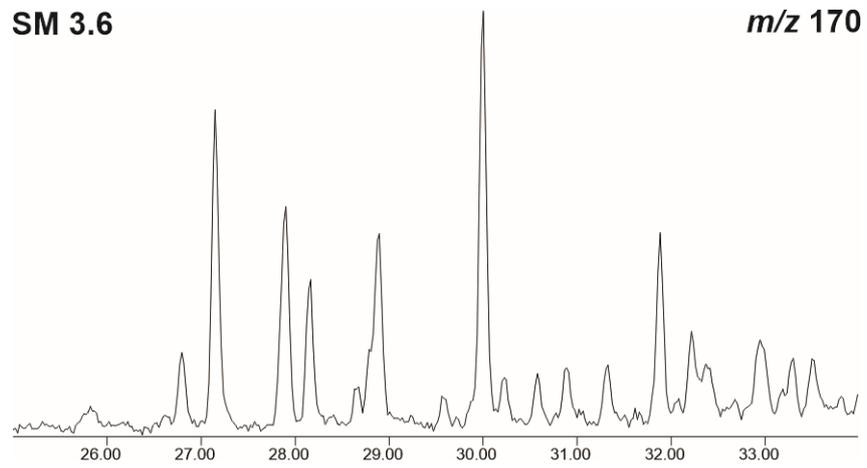
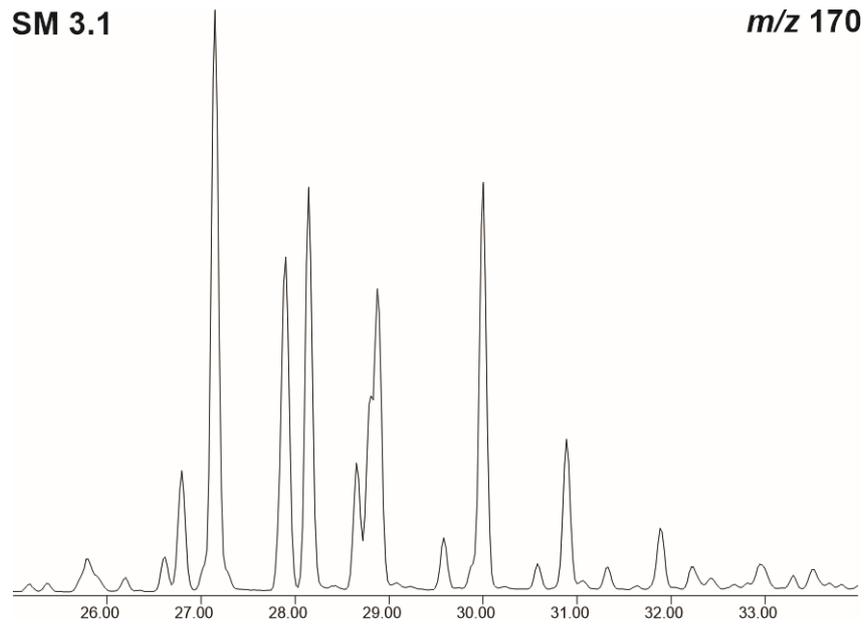


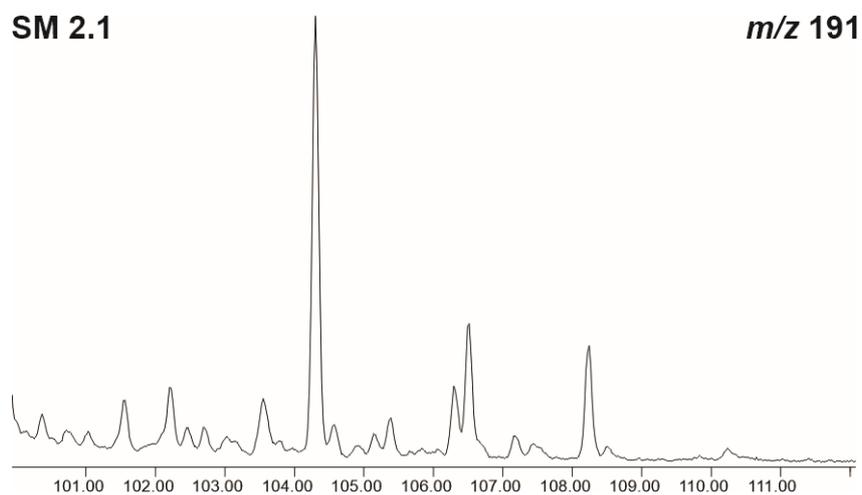
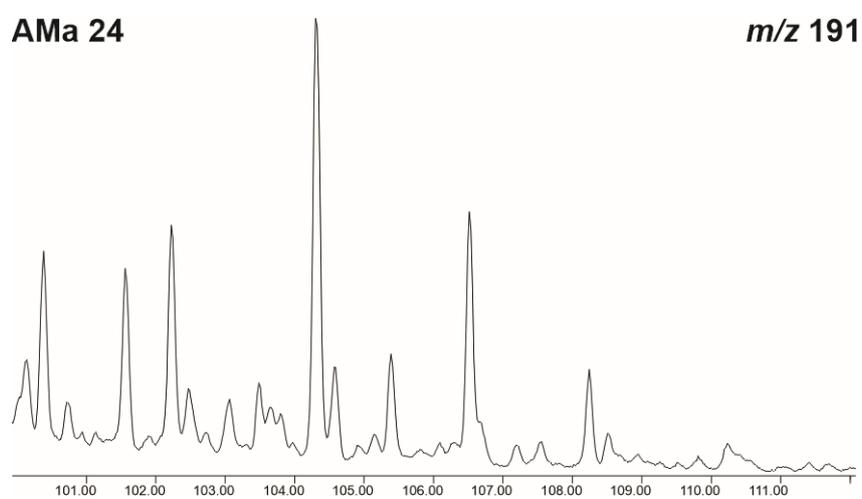
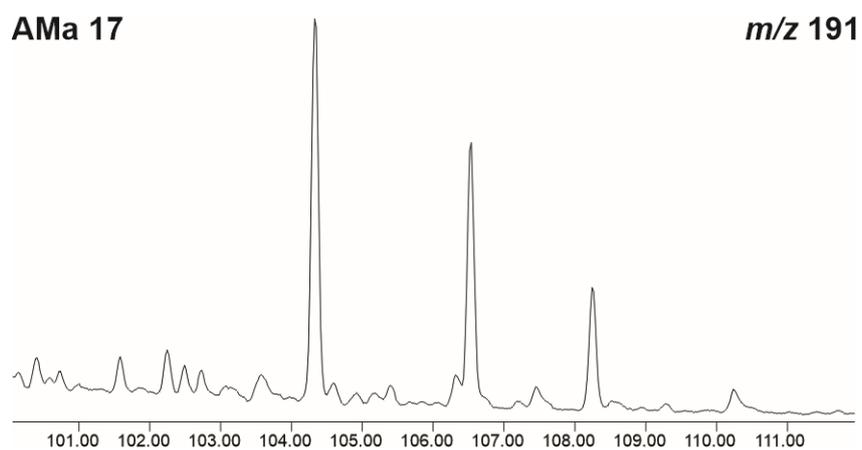


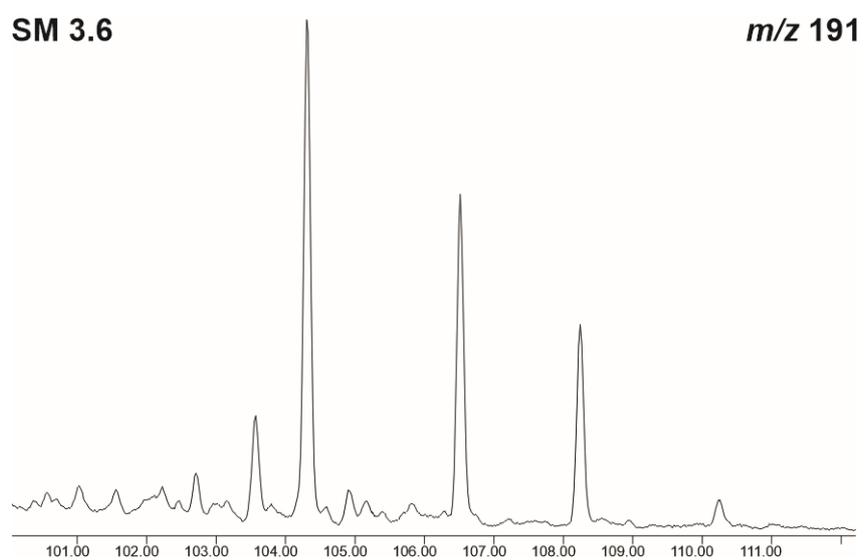
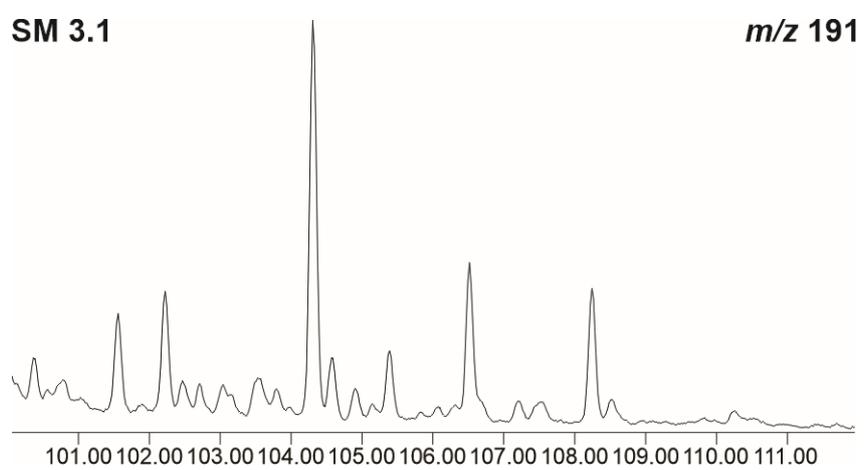
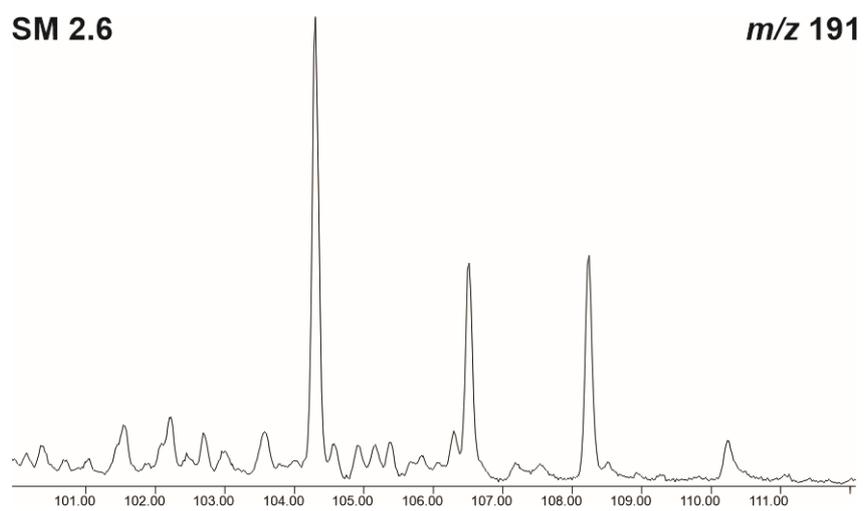


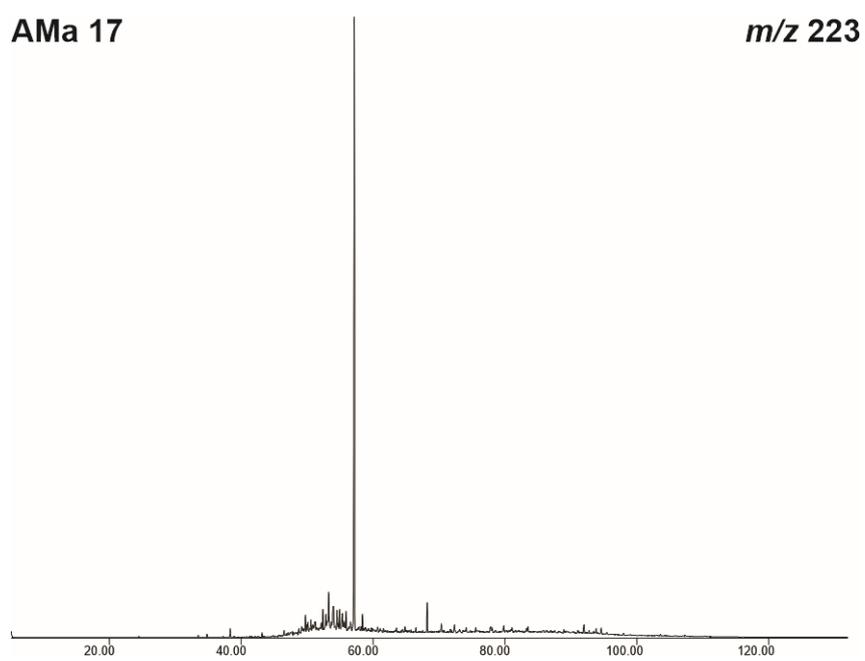
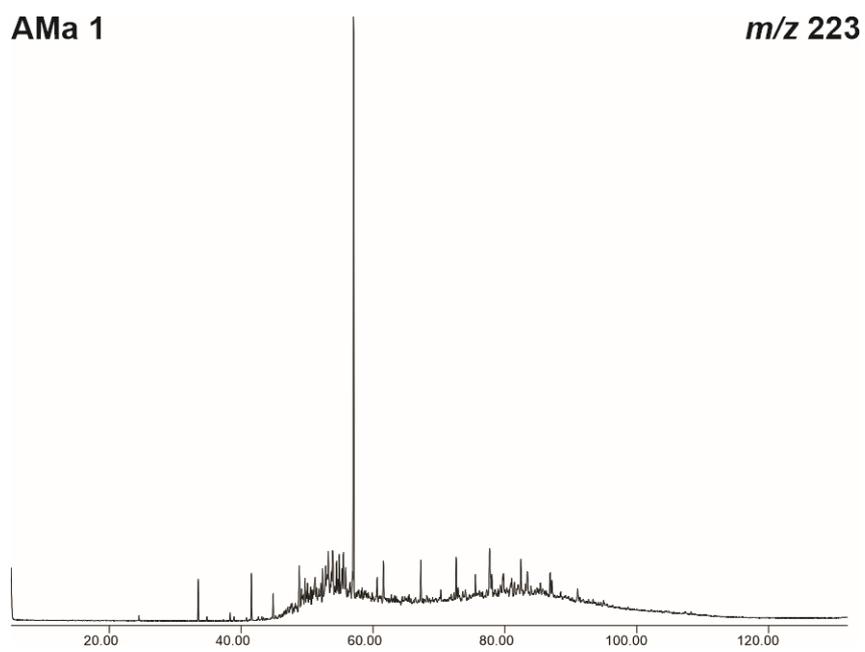
AMa 17***m/z* 170****AMa 24*****m/z* 170**

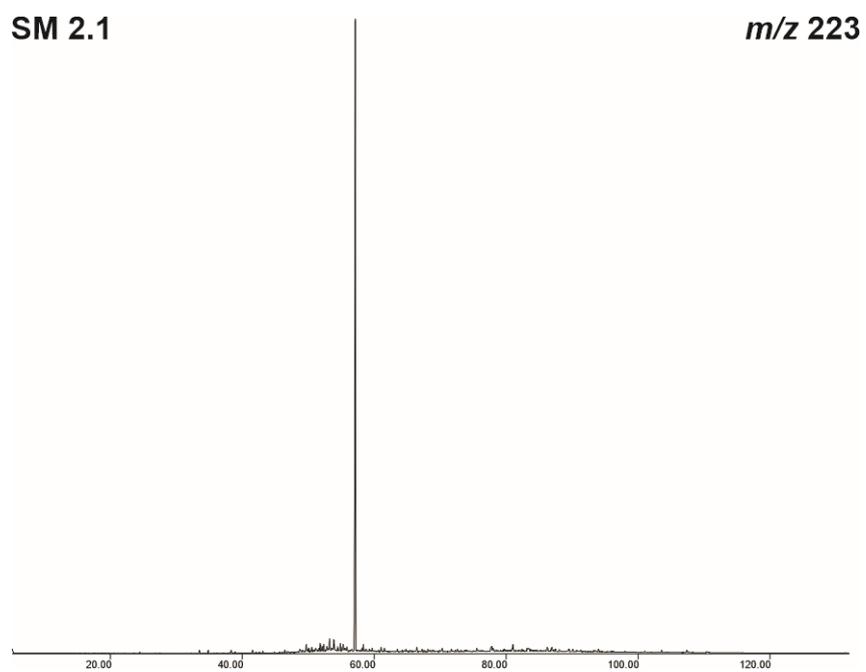
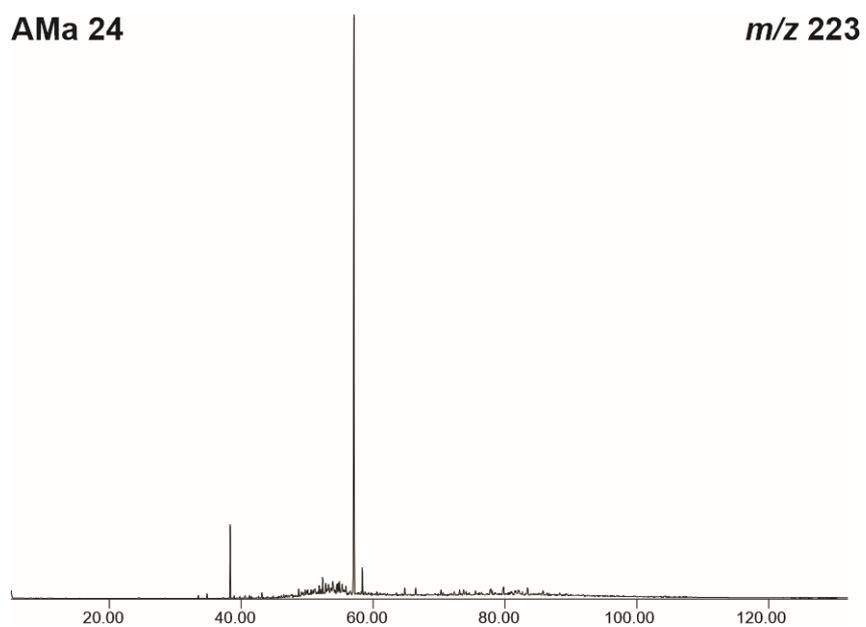




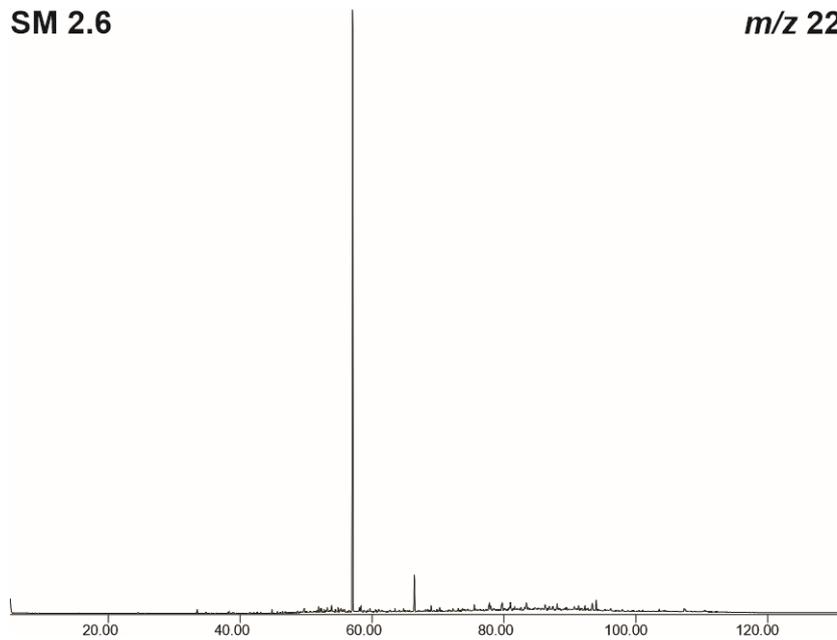




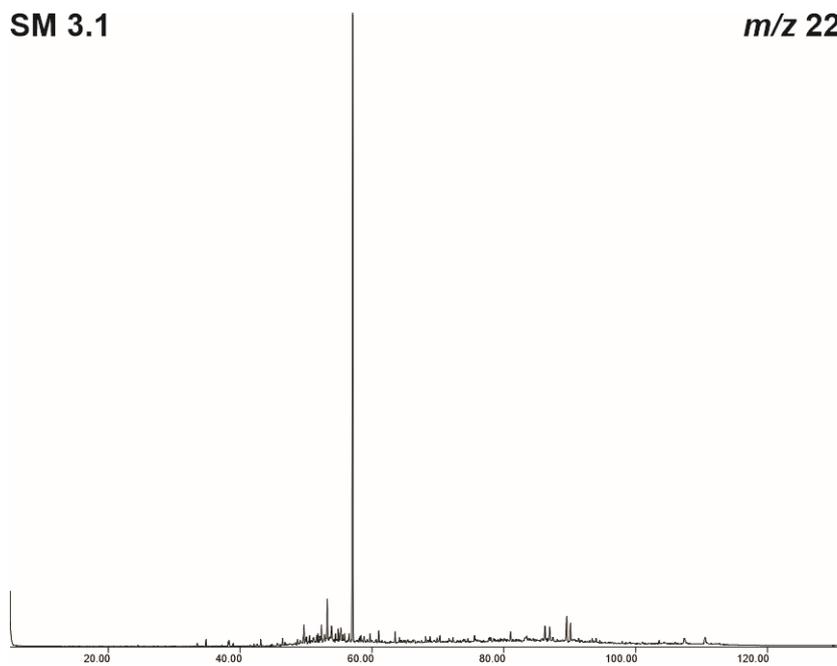




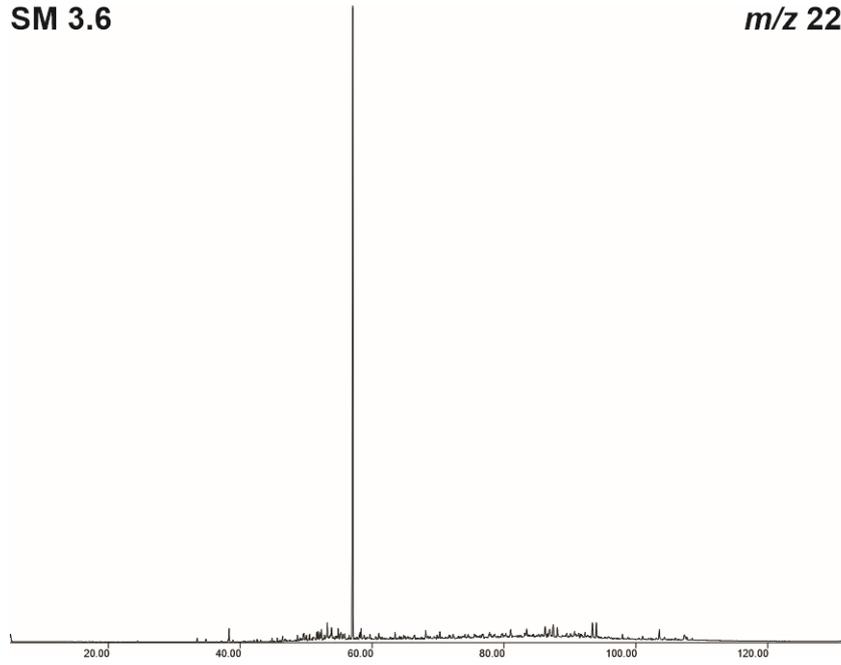
SM 2.6

 m/z 223

SM 3.1

 m/z 223

SM 3.6

 m/z 223

AMa 1

 m/z 231