



**Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito e Biodegradação do Óleo no Município de Araranguá,
Bacia do Paraná, Estado de Santa Catarina, Brasil**

Irati-Rio Bonito Petroleum System and Oil Biodegradation In The Araranguá, Paraná Basin, State of Santa
Catarina, Brazil

Fernanda Botelho de Assis; Marcus Vinicius Berao Ade;
Rene Rodrigues & Hernani Aquino Fernandes Chaves

*Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Programa de Pós-Graduação em Geociências:
Rua São Francisco Xavier 524, 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

E-mails: fernandabassis@gmail.com; marcus.ade@uerj.br; rene@uerj.br; hafchaves@gmail.com

DOI: http://doi.org/10.11137/2020_2_392_404; Recebido: 06/11/2019 Aceito: 04/05/2020

Resumo

Desde os anos 50 a Bacia do Paraná vem sendo alvo de campanhas exploratórias para hidrocarbonetos. Há décadas tem se realizado estudos, em algumas ocorrências de hidrocarbonetos, na tentativa de correlacionar a existência de óleos em arenitos da Formação Rio Bonito, às possíveis rochas geradoras das formações Ponta Grossa e Irati. Para as companhias de petróleo, o reconhecimento do sistema petrolífero, bem como o grau de biodegradação do óleo, afetam tanto na fase de exploração, seleção de possíveis “play” e prospecto, quanto de produção, devido ao impacto econômico no projeto de óleos degradados. A motivação no estudo de identificação da origem e grau de degradação de óleo, foi devido a ocorrência uma coluna de 26m de hidrocarboneto no poço MML-38. Através da presença ou ausência de um conjunto de biomarcadores identificados em cromatogramas e fragmentogramas torna-se possível a interpretação e identificação de sua origem bem como seus graus de biodegradação e Sistema Petrolífero. No óleo extraído do arenito da Formação Rio Bonito, presente no poço em estudo, foram feitas análises de cromatografia líquida e gasosa sendo que o conjunto de resultados; a razão pristano/fitano menor que 1, presença de gamacerano, razão gamacerano/C-30 Hopano maiores que 1/3 e razão C-27 Ts/Tm alta, sugere que o óleo teve origem na Formação Irati, confirmando o Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito(!). O moderado grau de biodegradação, nível 4 a 5, foi obtido a partir da razão de abundância entre os epímeros S e R do C29 esterano.

Palavras-chave: Sistema Petrolífero; Biomarcadores; Biodegradação

Abstract

Since the 1950s, the Paraná Basin has been the target of exploratory campaigns for hydrocarbons. For decades, studies have been carried out on some hydrocarbon occurrences, in an attempt to correlate the existence of oils in sandstones of the Rio Bonito Formation, with the possible source rocks of the Ponta Grossa and Irati formations. For oil companies, the recognition of the petroleum system, as well as the degree of biodegradation of the oil affects both the exploration phase, the selection of possible play and prospectus, as well as production, due to the economic impact on the degraded oil project. The motivation in the study to identify the petroleum system and degree of oil degradation was due to the occurrence of a 26m hydrocarbon column in the MML-38 well. Through the presence or absence of a set of biomarkers identified in chromatograms and fragmentograms, it is possible to interpret and identify the source of oil, different degrees of biodegradation as well as the Petroleum System. In the oil extracted from the sandstone of the Rio Bonito Formation, present in the well under study, analyzes of liquid and gas chromatography were carried out, being that the set of results; the pristane / phytane ratio less than 1, the presence of gammaceran, the gammaceran / C-30 Hopano ratio greater than 1/3 and the high C-27 Ts / Tm ratio, suggest that the oil originated in the Irati Formation, confirming the Irati -Rio Bonito (!) Petroleum System. The moderate degree of biodegradation, level 4 to 5, was obtained from the abundance ratio between the S and R epimers of C29 sterane.

Keywords: Petroleum System; Biomarkers; Biodegradation

1 Introdução

Empresas públicas e privadas têm estudado a Formação Rio Bonito devido não só aos recursos minerais que possui (carvão e urânio), como também a presença de hidrocarbonetos (sem caráter comercial, até o momento) associados a intervalos arenosos desta Formação. Na região carbonífera do estado de Santa Catarina, há indícios de hidrocarbonetos em arenitos de afloramentos, em corte de estradas, minas de carvão e em testemunhos de sondagem. Na Bacia do Paraná são reconhecidas duas rochas geradoras localizadas nas formações Ponta Grossa e Irati. A análise de geoquímica orgânica (cromatografias líquida e gasosa) do óleo coletado no testemunho de sondagem MML-38, objeto deste estudo, tem importância fundamental no sentido da identificação da rocha geradora e estabelecer o grau de biodegradação. Esta última direciona futuras explorações para o tipo de materiais e técnicas a serem utilizados bem como a avaliação econômica dos projetos, porque, quanto maior a grau de biodegradação menor é o valor de mercado deste óleo. Esta análise econômica não foi alvo deste estudo. O entendimento do sistema petrolífero

aumenta as chances de sucesso exploratórios uma vez que o “play” a ser escolhido requer uma serie de situações geológicas que, caso ocorram, aumentam as chances de ocorrências de acumulações de hidrocarbonetos.

Esta ocorrência de óleo nos testemunhos da sondagem MML-38, objeto deste estudo geoquímico, no município de Araranguá, juntamente com os poucos dados geoquímicos já existentes na literatura, vem a estimular e melhorar o conhecimento do sistema petrolífero bem como seu grau de biodegradação.

2 Geologia e Área de Estudo

A Bacia do Paraná caracteriza-se por englobar uma área de aproximadamente 1.500.000 Km², distribuída principalmente no território brasileiro, mas também nos países vizinhos Argentina, Uruguai e Paraguai. Seu depocentro, em torno dos 7 quilômetros de espessura, coincide geograficamente com o Rio Paraná. A sondagem utilizada neste estudo, onde foram identificados arenitos impregnados com hidrocarbonetos, está localizado no município de Araranguá, estado de Santa Catarina (Figura 1).

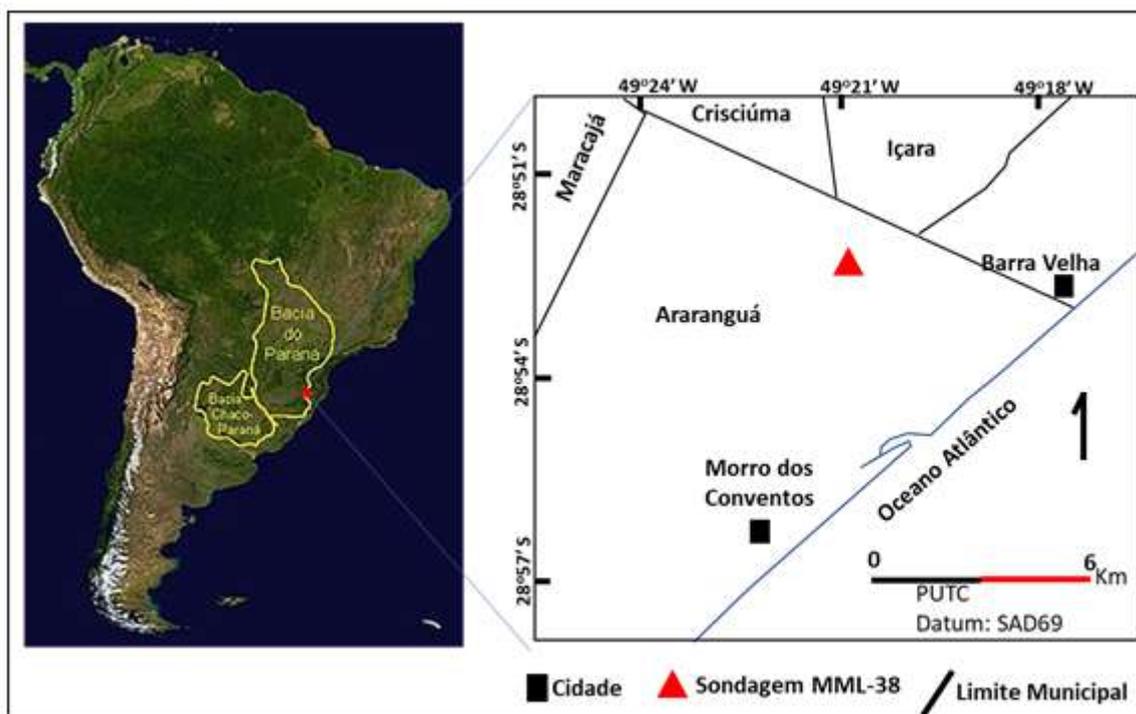


Figura 1 Mapa de localização da Bacia do Paraná na América do Sul e em detalhe, à direita, a localização da sondagem em estudo, triângulo vermelho.

Do ponto de vista sedimentológico-estratigráfico o primeiro trabalho foi realizado por White em 1908, seguidos então por Gordon Jr. (1947), Thomaz Filho & Medeiros (1972), Schneider *et al.* (1974), Lavina & Lopes (1987), Della Favera *et al.* (1992, 1994), Alves & Ade (1996), Milani (1997),

Milani *et al.* (1998), Holz (1998, 1999, 2003), Holz *et al.* (2010) e Milani *et al.* (2007), sendo este último a carta estratigráfica mais aceita e utilizada. A Figura 2 mostra a superseqüência Gondwana I, onde o intervalo estudado está inserido.

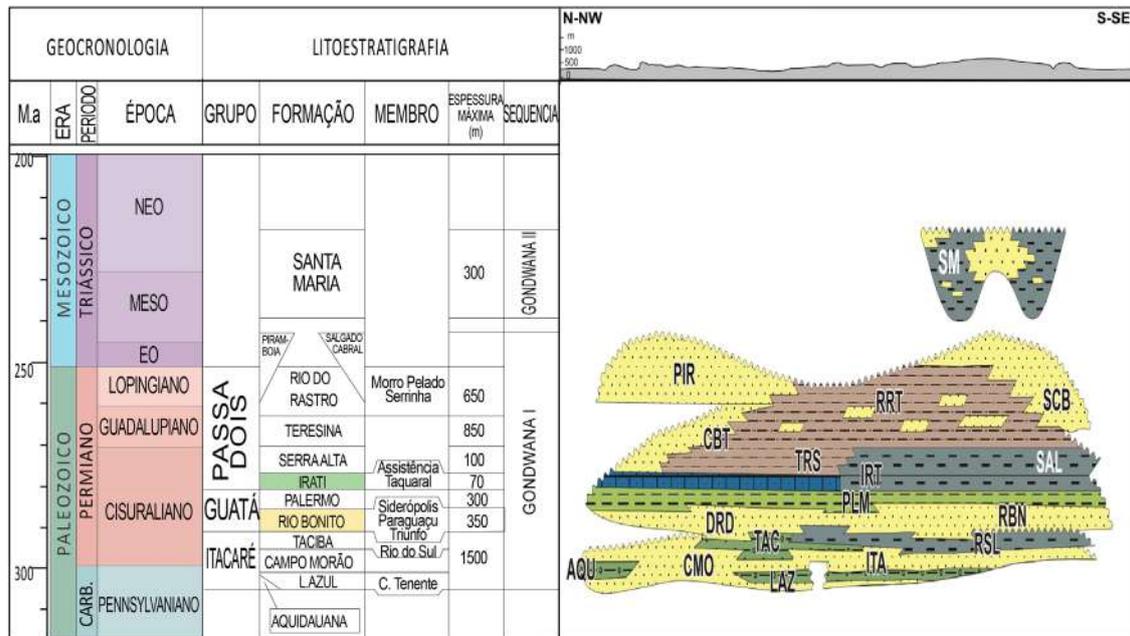


Figura 2 Recorte da Carta Cronoestratigráfica da superseqüência Gondwana I, Bacia do Paraná. Formação Irati em verde, geradora, e Formação Rio Bonito em laranja, reservatório.

Estudos de evolução tectono-estratigráfica da bacia foram realizados por Almeida (1980), Fulfaro *et al.* (1982), Cordani *et al.* (1984), Zalan *et al.* (1990, 1991), Milani (1992), Milani & Ramos (1998), Milani (2004), Corrêa & Pereira (2005),

Freitas *et al.* (2006) e Milani *et al.* (2007). Loutfi *et al.* (2010), uniu as estruturas da bacia quanto a sua cronologia e reativações em relação aos eventos tectônicos nela ocorridos (Figura 3).

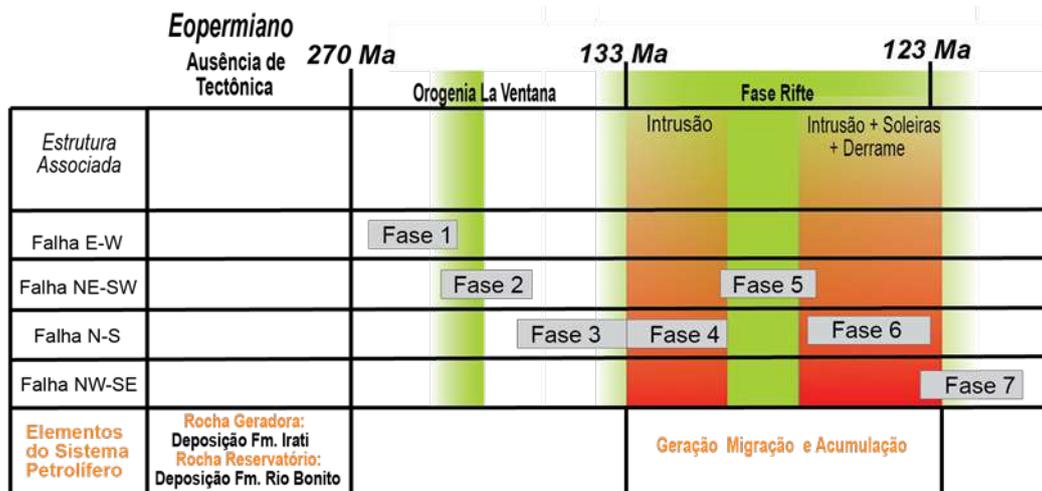


Figura 3 Gráfico relacionando as estruturas mapeadas e suas relações temporais com as diferentes fases tectônicas descritas, segundo Corrêa & Pereira (2005).

Do ponto de vista de rocha geradora as formações Ponta Grossa (Devoniano) e a Irati (Permiano) são as duas principais rochas geradoras desta bacia, sendo a primeira depositada em condições de plataforma rasa e a segunda em condições marinho restrito a hipersalino (Milani *et al.* 2007; Araújo *et al.* 2005). Os principais sistemas petrolíferos são Ponta Grossa – Itararé (!) e o Irati – Rio Bonito – Pirambóia (!), (Triguís, 1986; Mello *et al.*, 1993; Araújo *et al.*, 2000; Araújo *et al.*, 2005; Corrêa & Pereira, 2005; Oliveira, 2009 e Loutfi *et al.*, 2010).

3 Material e Método

Amostras de arenito impregnados com óleo foram coletados, na porção inferior (406,6m) e superior (380,7m), em um intervalo testemunhado na sondagem MML-38, coordenadas (LON 661007 e LAT 6804963), gentilmente cedida pela mineradora Maracajá Ltda.

As análises de cromatografia líquida e gasosa foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) na Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

A análise de biomarcadores é composta basicamente por três etapas: a aquisição do extrato orgânico, o fracionamento através de cromatografia líquida e a análise de cromatografia gasosa via GC/MS.

A obtenção do extrato orgânico foi realizada através do sistema de extração Soxhlet e utilizando como solvente extrator o diclorometano P.A. Esse processo leva aproximadamente 48h onde o solvente aquecido passa por vários ciclos de refluxo que vão gradualmente levando o composto desejado para o frasco de destilação.

Após, obtém-se a concentração de betume através da retirada do solvente (diclorometano), solvente este em solução com o composto orgânico retirado da amostra anteriormente. Essa retirada é feita através da evaporação do solvente no rotaevaporador. A resultante concentração orgânica

é comumente transferida para um novo recipiente e seu peso medido para determinação do extrato orgânico da amostra.

O extrato orgânico é fracionado pelo processo de cromatografia líquida. Para isto, utiliza-se uma coluna de vidro (bureta) contendo uma fase sólida filtrante composta por sílica gel e alumina (razão 1:2). Este intervalo filtrante é limitado por algodões extraídos no topo e na base. O extrato orgânico passa por essa coluna em solução com hexano (comumente na proporção de 3,5ml por grama de fase sólida). A fração final deste fracionamento resulta nos compostos alcanos saturados.

Retidos na porção sólida dentro da coluna de vidro, os aromáticos são eluídos após adição da mistura de hexano e diclorometano (proporção 1:1 e 4ml por grama de fase sólida) e armazenados em outro frasco. Por fim, ficam apenas retidos na coluna os asfaltenos. Após fracionamento, cada composto é concentrado por evaporação e pesado. Na última fase, a Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massas (GC/MS), as frações de alcanos saturados (misturado com 1,5 ml de hexano) e de aromáticos (hexano e diclorometano, 1:1) são transferidas para um vial. O correspondente a 1 µl de cada vial é injetado no sistema GC/MS. Nesse sistema a amostra vaporiza-se e passa por uma corrente de gás inerte através de uma coluna empacotada (Figura 4). O interior dessa coluna empacotada é coberto por uma película de um determinado líquido que corresponde a fase estacionária. Cada componente contido na amostra apresentará um deslocamento diferente e diretamente relacionado ao grau de interação dos mesmos com a fase estacionária não volátil. Desta forma, as que possuem maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo em relação às que possuem menor interação. Conforme as substâncias avançam pela coluna em tempos distintos, elas são quantificadas pelo detector que é o espectrômetro de massas. O espectrômetro de massas ioniza as moléculas e as divide através do movimento desses íons gasosos em campos elétricos e magnéticos. Sendo possível,

portanto, classificá-los segundo a razão massa/carga (m/z). Ao final da corrida cromatográfica são obtidos os cromatogramas das amostras.

No LGQM, o cromatógrafo gasoso usado corresponde ao modelo 6890 e o detector de massas

ao modelo 5973 Network ambos da marca Agilent. A coluna capilar corresponde à HP-5MS da J&W Scientific, sua fase estacionária é composta por 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano.

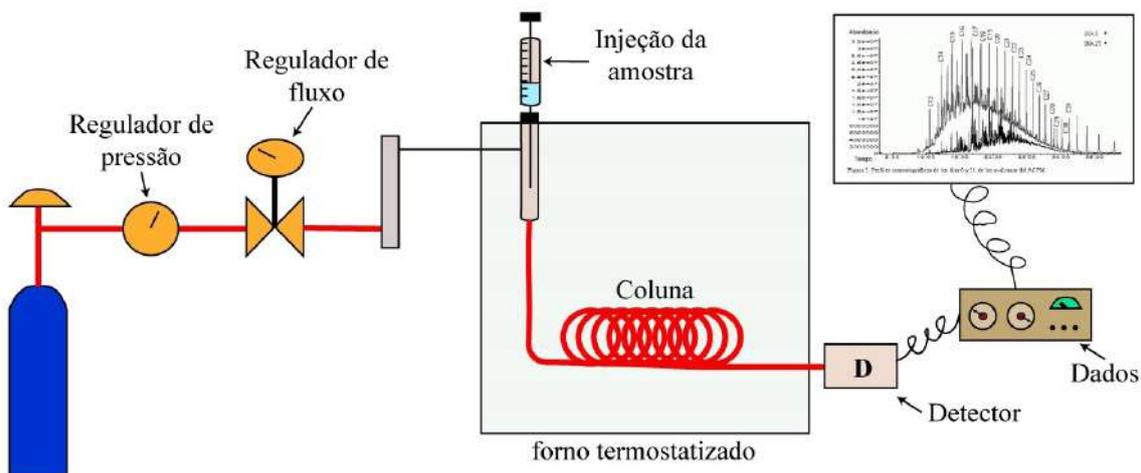


Figura 4 Desenho esquemático de um cromatógrafo a gás.

3.1 Biomarcadores

Os biomarcadores são estruturas as quais é possível interpretar sua origem biológica. Por apresentarem pequena ou nenhuma mudança quanto a estrutura molecular orgânica original, são considerados como fósseis moleculares. Eles são compostos principalmente por carbono e hidrogênio, além de outros elementos (Silva, 2007).

A análise de biomarcadores é comumente usada para relações importantes como: correlações óleo – rocha geradora e óleo – óleo, interpretação paleoambiental, grau de maturação térmica e

de degradação. Os grupos mais estudados de biomarcadores são os hidrocarbonetos acíclicos (alcanos), cíclicos e aromáticos, conforme trabalhos de Waples & Machiara (1991), Peters & Moldowan (1993), Rodrigues (1995), Mackenzie *et al.* (1982), Sofer (1984), Sofer *et al.* (1993), Nunes *et al.* (2017), entre outros.

Neste trabalho foram analisados cromatogramas dos hidrocarbonetos saturados (acíclicos e cíclicos) conforme Tabela 1 e as principais razões utilizadas e suas respectivas interpretações (Figura 5).

Principais razões utilizadas	Interpretações
Pristano/Fitano	<1, (F>>P): Ambiente hipersalino
Ts/Tm	Aumenta com o crescimento da maturação térmica
Gamacerano/C30-Hopano	> 1/3: Ambiente hipersalino.
20S/(20S+20R) do C29 $\alpha\alpha$	Aumenta com o crescimento da evolução térmica.

Tabela 1 Principais razões utilizadas neste trabalho.

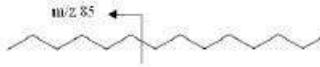
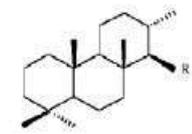
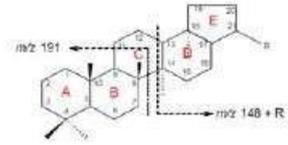
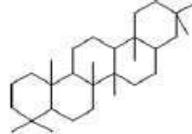
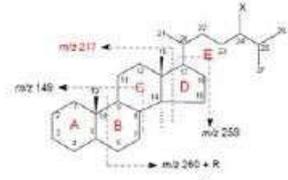
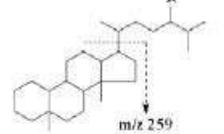
Biomarcador	Estrutura genérica	Precursor	Informação
<i>n</i> -alcano (C ₁₅ , C ₁₇ , C ₁₉)		Algas marinhas	Origem da matéria orgânica
<i>n</i> -alcano (C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁)		Plantas terrestres	Origem da matéria orgânica
Pristano e Fitano		Organismos fototróficos	Tipo de ambiente deposicional
Terpanos tricíclicos		Organismos procariontes	Grau de maturação
Hopanos		Organismos procariontes	Grau de maturação da matéria orgânica
Gamacerano		Protozoas	Condições de hipersalinidade
Esteranos		Organismos eucariontes	- Grau de maturação da matéria orgânica - Origem da matéria orgânica
Diasteranos		Organismos eucariontes	Grau de maturação da matéria orgânica

Figura 5 Principais biomarcadores estudados (extraída de Silva, 2007).

Para que ocorra a geração de hidrocarbonetos a rocha geradora deve ser submetida a uma temperatura que irá transformar a matéria orgânica adequada em hidrocarboneto. Esta temperatura é registrada através da reflectância da vitrinita (Ro) que na janela de óleo fica entre 0,5% e 2%. Na análise desta maturação foram utilizados os esteranos C₂₉ααα para fazer uma correlação com a reflectância da vitrinita (Ro) a partir da equação abaixo, de Sofer (1984) and Sofer *et al.* (1993).

$$Ro = 0,5 \times [C_{29} \alpha\alpha\alpha S / C_{29} \alpha\alpha\alpha R] + 0,35$$

4 Resultados

Duas amostras, nas profundidades 380,70m e 406,60m, com óleo do poço MML-38 foram utilizadas para a análise de biomarcadores com a finalidade de detectar qualidade e proveniência do óleo. Para isso foram analisados dados dos compostos *n*-alcanos, isoprenóides, terpanos e esteranos.

Examinando o Cromatograma de Ion Total (TIC) das amostras (Figura 6), nota-se a quase ausência dos *n*-alcanos. Inclusive, na profundidade

406,60 m, os isoprenóides pristano (P) e fitano (F) não foram possíveis de identificação. Ainda, através do TIC se constata a predominância dos terpanos

em relação aos esteranos. Dentre os terpanos são os Pentacíclicos (hopanos) que possuem as maiores abundâncias nas amostras.

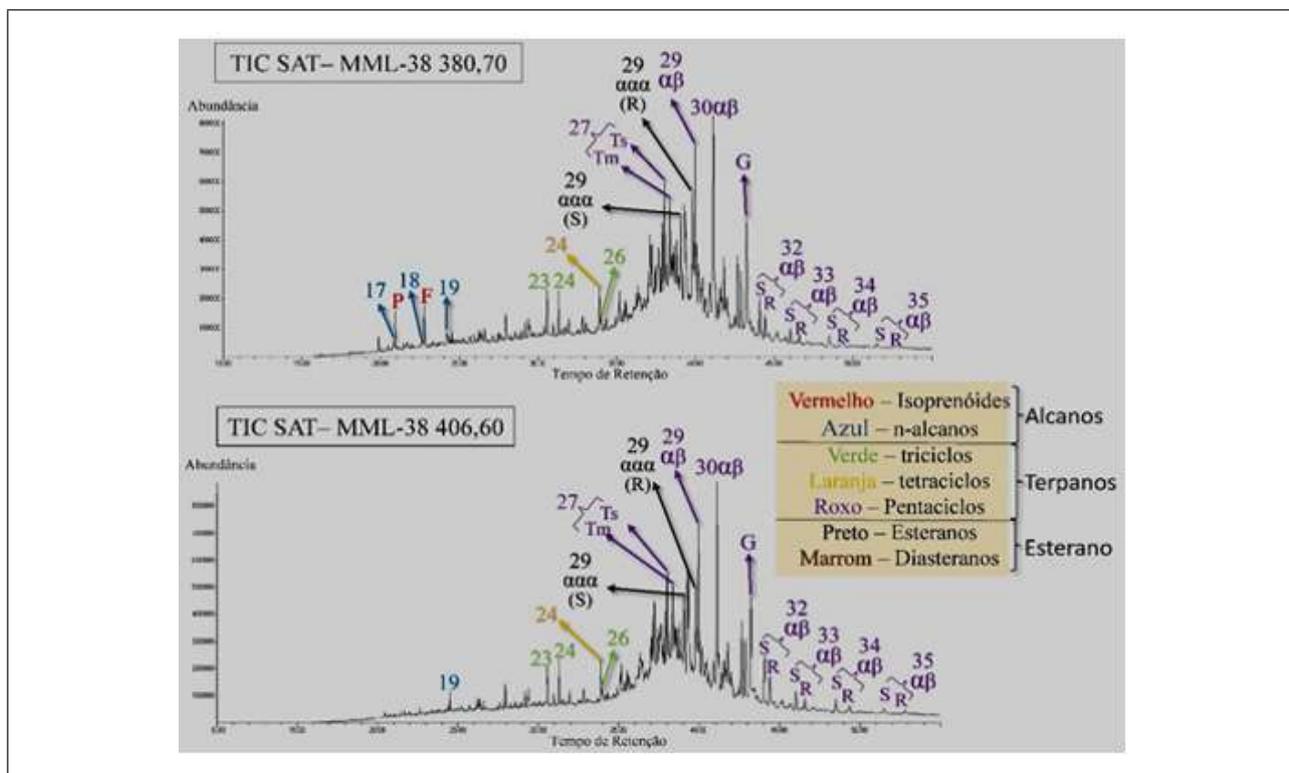


Figura 6 Fragmentograma TIC dos compostos saturados das amostras. Os números no cromatograma indicam o número de carbono na cadeia, P=Pristano e F= Fitano,

O cromatograma do íon m/z 85, das duas amostras (Figura 7), mostram baixos valores de abundância e ausência das cadeias mais leves. Os isoprenóides pristano (P) e fitano (F), na amostra 380,70 m são compostos facilmente visualizados,

porem na amostra 406,60m esta identificação torna-se difícil. Na amostra de 380,70 m, o isoprenóide fitano é mais abundante que o pristano, mostrando razão P/F= 0,85.

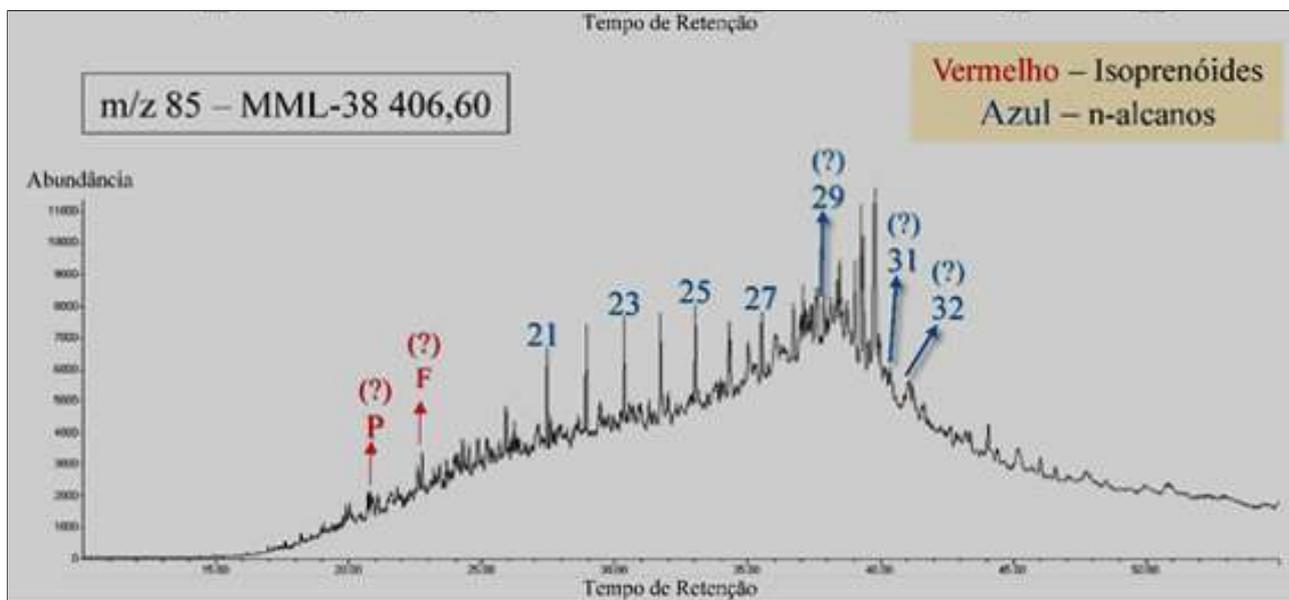


Figura 7 Fragmentograma de massa m/z 85 das amostras. Os números no cromatograma indicam o número de carbono na cadeia, P=Pristano e F= Fitano.

Com relação aos terpanos, o cromatograma de massas m/z 191 das amostras, foi utilizado para sua identificação. Nele se destaca a abundância do Gamacerano (G) que, ao ser comparado ao 30 hopano (razão G/ C-30 Hopano), alcançam valores

0,67 (amostra 380,70m) e 0,58 (amostra 406,60m) (Figura 8). A razão dos isômeros hopanóides C27 Ts/Tm, embora menos expressiva, apresenta valores considerados altos 0,86 e 0,68 nas amostras 380,7m e 406,60m, respectivamente.

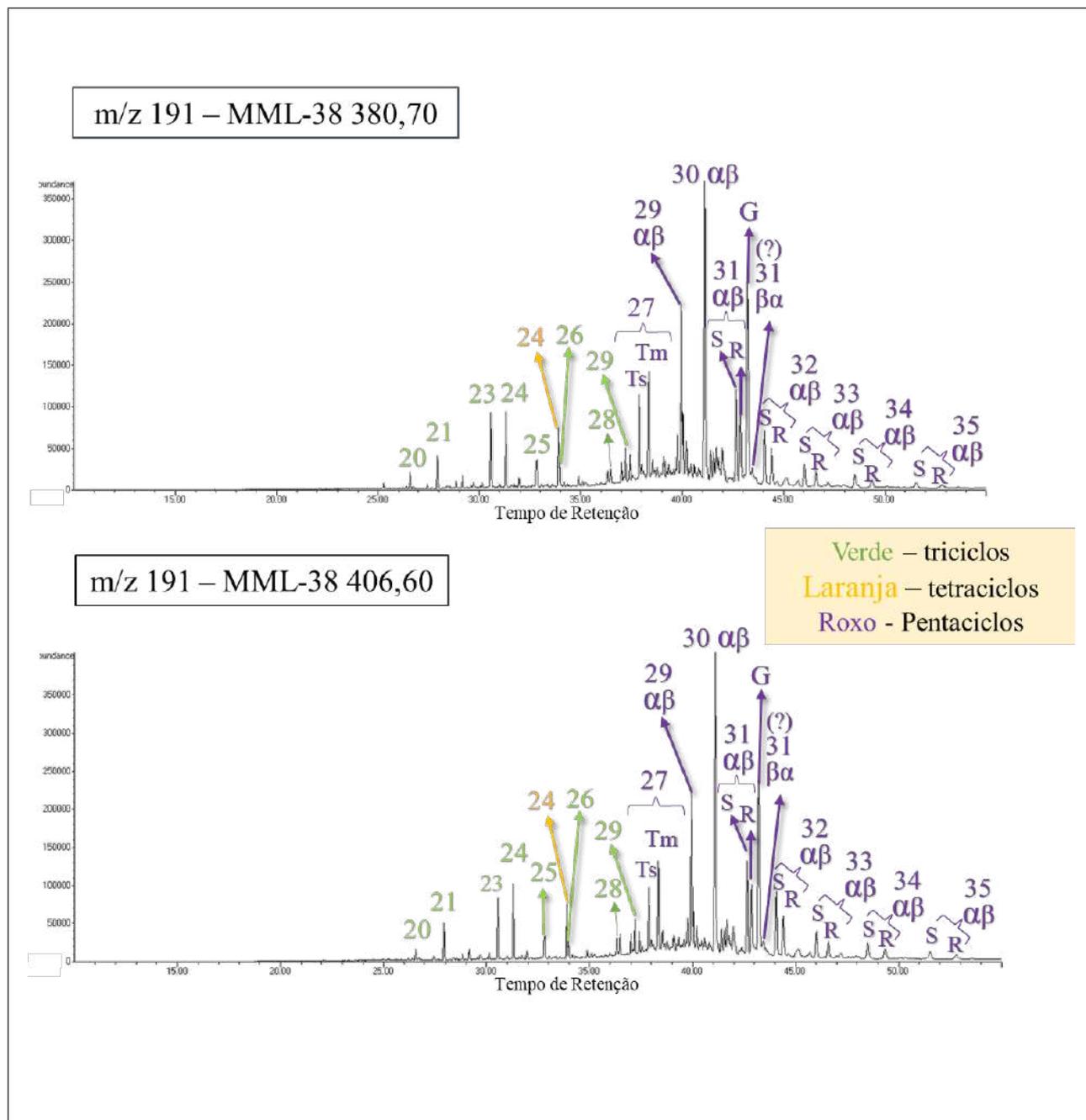


Figura 8 Fragmentograma de massa m/z 191 das amostras. Os números no cromatograma indicam o número de carbono na cadeia.

A identificação dos esteranos foi realizada através do cromatograma m/z 217 (Figura 9) e, secundariamente, do m/z 218 para acurácia da caracterização dos compostos $\alpha\beta\beta$. A determinação do grau de evolução térmica foi feita através da razão de abundância entre os epímeros S e R do C29

$\alpha\alpha\alpha$ esterano.

Utilizando a equação de Sofer (1984) e Sofer *et al.*, (1993), $Ro = 0,5 \times [C_{29} \alpha\alpha\alpha S / C_{29} \alpha\alpha\alpha R] + 0,35$, em ambas as amostras, obteve-se valores ao redor de 1 para a Reflectância da Vitrinita (Ro).

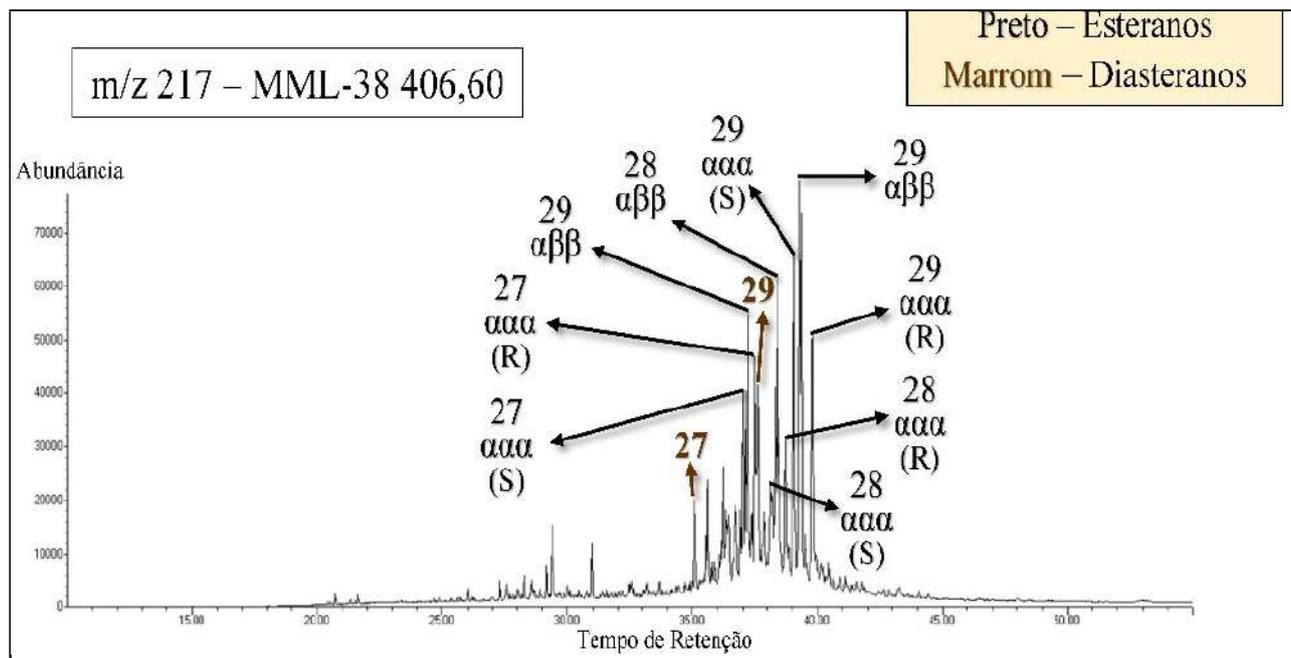


Figura 9 Fragmentograma de massa m/z 217 das amostras. Os números no cromatograma indicam o número de carbono na cadeia.

A tabela 2 abaixo resume as razões aqui calculadas

Amostras	Alcanos P/F	Terpanos		Esteranos Ro
		Ts/Tm	G/C30	
380,70 m	0,85	0,86	0,67	1,06
406,60 m	-	0,68	0,58	1

Tabela 2 Resumo das razões calculadas.

5 Discussões

O estudo da biodegradação do óleo e ambiente deposicional da rocha geradora é antigo e as causas, desenvolvimento e impacto econômico é bem relatado na literatura, tais como: Hunt (1996), White *et al.* (2003), Head *et al.* (2003) and Nunes *et al.* (2017), entre tantos outros.

A degradação do óleo aqui analisado pode ser percebida através de uma série de resultados obtidos que no conjunto permite uma caracterização bastante sólida do grau de biodegradação.

A biodegradação pode ser observada na Figura 6 através baixa abundância dos n-alcanos sendo as cadeias mais leves inexistentes (a primeira identificação inicia no C21 na amostra mais profunda e no C16 na amostra mais rasa), redução de isoprenoides e, além disso, uma maior proporção de terpanos sobre os esteranos. A razão pritano/fitano (P/F) também é utilizada para sugerir grau de

degradação (Figura 7). Na amostra mais profunda não foi possível observar estes compostos, porem na amostra mais rasa a razão P/F foi inferior a 1 (um).

Estas três relações, ausência dos n-alcanos, terpanos > esteranos e razão P/F <1, são forte indicativos da ação bacteriana na acumulação de hidrocarbonetos.

Por fim, as informações obtidas sugerem um nível de biodegradação do óleo caracterizado como moderado, conforme trabalho de Peters & Moldowan (1993). Foi determinado moderado nível 4 para a amostra na profundidade 380,70m, por ela apresenta maior preservação dos isoprenóides em relação a amostra de profundidade 406,60m, moderado nível 5. Esses autores determinaram o grau de biodegração com base em indicadores qualitativos (biomarcadores) que evidenciam a degradação do óleo através da sua mudança composicional, fruto da ausência cada vez maior dos seus constituintes orgânicos (Figura 10).

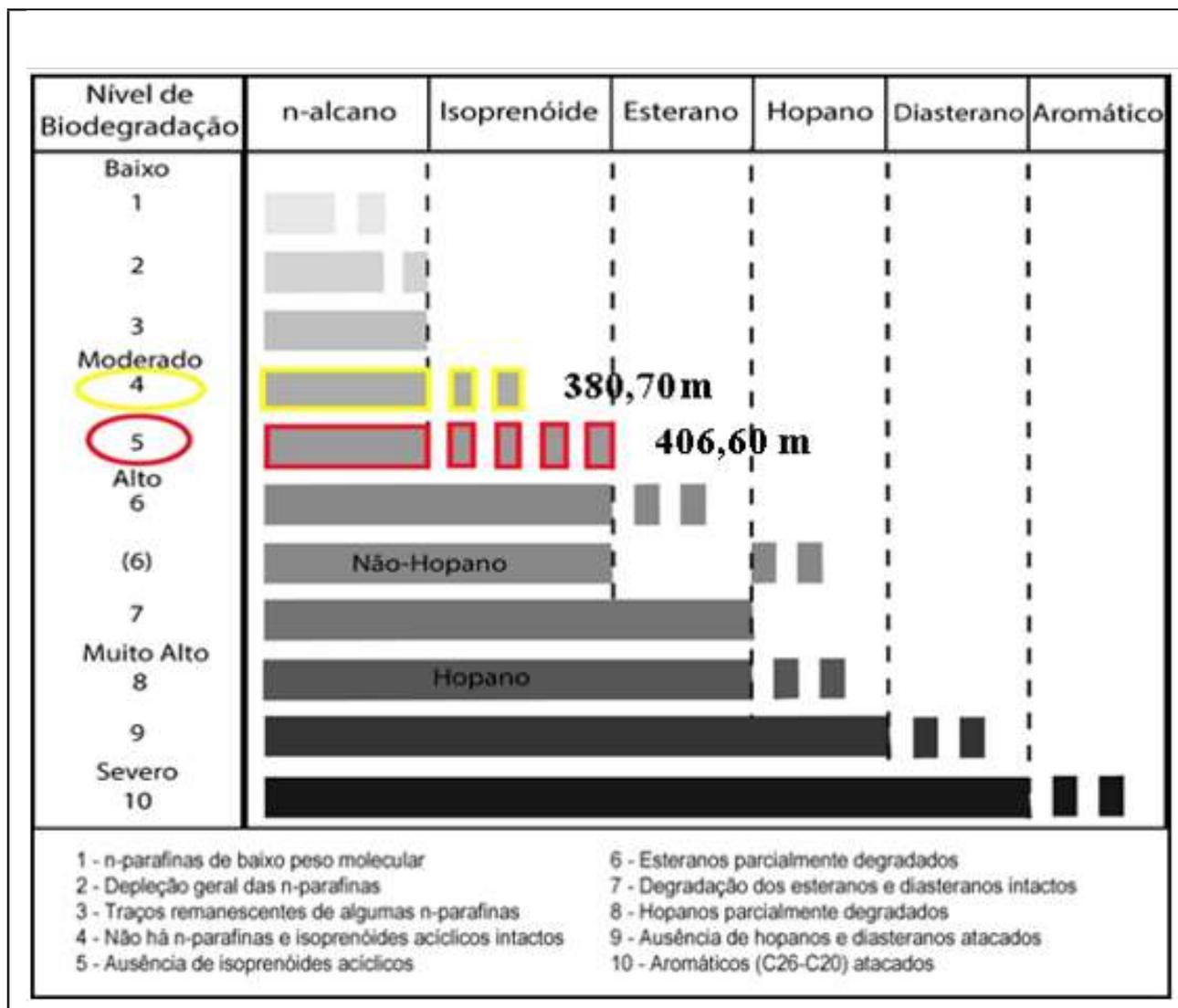


Figura 10 Classificação do nível de Biodegradação segundo Peters & Moldowan (1993). Evidenciado os níveis de degradação das amostras 380,70m em amarelo e 406,60m em vermelho.

Da mesma forma como se avaliou a biodegradação, o conjunto dos biomarcadores foram fundamentais para a correlação óleo-rocha geradora, e então, identificar em que ambiente deposicional a rocha geradora deste óleo estava associada. Com esta relação podemos identificar o sistema petrolífero atuante nesta área.

Em relação as características ambientais deposicionais, a identificação de Gamacerano (Terpano) (Figura 8) caracteriza ambiente hipersalino. Também a relação observada de Gamacerano com o C30 Hopano (razão G/ C30 Hopano) em proporções de 1/3, reforça a condição hipersalina. Corroborando neste sentido, razão P/F menor do que 1 (Figura 7) sugere também condição mais salinas durante a deposição da rocha geradora que deu origem ao óleo analisado. Outros

valores que também sugerem o caráter hipersalino importante foi a razão dos isômeros hopanóides C27 Ts/Tm, para ambas amostras (Figura 8), cujos valores elevados 0,86 (amostra 380,70m) e 0,68 (amostra 406,60m) sugerem a condição hipersalina. Em ambas as razões, G/C30 Hopano e C27 Ts/Tm, os valores calculados são superiores na amostra 380,70 m em relação a 406,60 m. Isto pode ser um indicio de que embora o óleo tenha a mesma proveniência, o extraído da amostra 380,70m provavelmente veio de uma região da rocha geradora depositada, possivelmente, em uma condição mais salinidade.

Analisando os fragmentogramas de massas dos alcanos (m/z 85), esteranos (m/z 217) e terpanos (m/z 191), e também com base nas razões aqui calculadas (Tabela 2), pode-se afirmar que o óleo é proveniente de uma rocha geradora cujo ambiente

deposicional era hipersalino. Dentro do contexto geológico da Bacia do Paraná, a rocha geradora que mais se enquadra, neste perfil, está inserida na Formação Irati, especificamente os intervalos de folhelhos dentro do seu Membro Assistência, que apresentam esta mesma assinatura única hipersalina. Sendo assim o sistema petrolífero, segundo o sistema Magoon & Dow (1994), é Irati – Rio Bonito.

Embora a Formação Irati, na Bacia do Paraná, seja caracterizada como um intervalo imaturo, para a geração de hidrocarbonetos, do ponto de vista de um sistema petrolífero convencional, a bacia apresenta indícios de óleo na Formação Rio Bonito.

Através da equação de Sofer (1984) e Sofer *et al.*, (1993) foi possível estimar a reflectância da vitrinite que foi de 1% e 1,06% (Tabela 2), indicando que a geradora entrou na janela de geração.

Para que esta geração ocorra vindo da Formação Irati, há de se pensar em geração atípica, uma vez que este intervalo é considerado imaturo, do ponto de vista convencional. Assim sendo a presença de intrusivas junto ou muito próxima a geradora desempenhariam a função do soterramento para o aumento da temperatura até a janela de geração. Esta situação, atípica, é amplamente abordado nos trabalhos de Rodrigues (1995), Araújo *et al.* (2000), Loutfi *et al.* (2010), Ribas *et al.* (2017), Martins (2019), Ciocarri & Mizusaki (2019), entre outros.

6 Conclusões

Análise de biomarcadores do óleo nas duas amostras, contido no poço MML-38, no arenito da Formação Rio Bonito, provém de uma rocha geradora cujo ambiente deposicional era hipersalino; devido a presença de Gamacerano, a razão Gamacerano/C30 hopano, a razão C27 Ts/Tm elevada (0,86 e 0,68) e razão P/F <1. Dentro do contexto geológico da Bacia do Paraná, a rocha geradora que mais se enquadra são os folhelhos do Membro Assistência da Formação Irati, que está localizada, estratigraficamente, acima da Formação Rio Bonito. Neste sentido o sistema petrolífero adequado para esta ocorrência seria Irati-Rio Bonito (!). Este fato mostra que a migração do óleo deve ter ocorrido através de falhas normais que deslocaram, localmente, a Formação Irati em profundidades abaixo da Formação Rio Bonito e serviram também de caminhos para a migração. A relação dos biomarcadores com a reflectância da vitrinite mostra que a rocha geradora está na janela

de geração ($R_o=1$), embora, para toda a bacia, a Formação Irati está termicamente imatura. A geração foi possível, nesta área, devido a presença de intrusivas que aumentaram o gradiente termal colocando localmente a geradora dentro da janela de geração.

A biodegradação foi caracterizada pela ausência de n-alcenos de baixo peso molecular, terpanos > esteranos, redução dos isoprenoides e razão P/F <1. Dentro destas características os intervalos amostrados mostraram níveis 4 e 5 de biodegradação, posicionando o óleo num estágio de biodegradação moderada.

7 Agradecimentos

Este trabalho só foi possível de ser realizado graças ao apoio da Mineradora Rio Deserto que cedeu os testemunhos para estudo e ao suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ.

8 Referências

- Almeida, F.F.M. 1980. Tectônica da Bacia do Paraná no Brasil. *Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo (IPT)*, São Paulo, (Rel. 14.091).
- Alves, R.G. & Ade, M.V.B. 1996. Sequence stratigraphy and organic petrography applied to the study of Candiota Coalfield, RS, South Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 30: 231–248.
- Araújo, L.M.; Trigüis, J.A.; Cerqueira, J.R. & Freitas, L.C.S. 2000. The atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. *American Association of Petroleum Geologist*, Tulsa, Okla, Memoir 73, p. 377-402.
- Araújo, C.C.; Yamamoto, J.K.; Rostirolla, S.P.; Madrucci, V. & Tankard, A. 2005. Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: structural and magmatic controls of hydrocarbon charge. *Marine and Petroleum Geology*, 22(5):671-685.
- Ciocari, G.M. & Mizusaki, A.M.P. 2019. Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras – Uma revisão. *UNESP Geociências*, 38(2): 367-390.
- Corrêa, L.M.S.A. & Pereira, E. 2005. Estudo da distribuição das intrusões mesozóicas e sua relação com os sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná. *In: SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS*, 3, Cabo Frio, 2005. *Anais*, 1: 21-26.
- Cordani, U.G.; Brito Neves, B.B.; Fuck, R.A.; Porto, R.; Thomaz Filho, A. & Cunha, F.M.B. 1984. Estudo preliminar de integração do pré-cambriano com os eventos

- tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Ciência. Técnica. Petróleo. Seção: exploração de petróleo*, Rio de Janeiro, 15: 1-70.
- Della Fávera, J.C.; Chaves, H.A.F.; Pereira, E; Medeiros, M.A.M. & Filho Câmara, L.M. 1992. Geologia da área de Candiota. Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul. *Relatório Curso de Projetos de Análise de Bacias*, 89p.
- Della Fávera, J.C.; Chaves, H.A.F., Pereira, E; Medeiros, M.A.M. & Filho Câmara, L.M. 1994. Evolução geológica da sequência permiana da região de Candiota – RS – Brasil. *Publicações Acta Geologia Leopoldensia*, 39(1): 235-246.
- Freitas, R.C.; Rostirolla, S.P. & Ferreira, F.F.J. 2006. Geoprocessamento multitemático e análise estrutural no Sistema Petrolífero Irati - Rio Bonito, Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14(1): 71-93.
- Fúlfaro, V.J.; Saad, A.R.; Santor, M.V. & Vianna, R.B. 1982. Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 12(4): 590-611.
- Gordon Jr., M. 1947. Classificação das formações gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. *Departamento Nacional de Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia, Notas Preliminares e Estudos*, 38: 1-20.
- Head, I.; Jones, D.M. & Larter, S.R. 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, 426: 344-352.
- Holz, M. 1998. The eo-permian coal seams of the Paraná basin in southernmost Brazil: Na analysis of the depositional conditions using sequence stratigraphy concepts. *International Journal of Coal Geology*, 36: 141-163.
- Holz, M. 1999. Early Permian sequence stratigraphy and the palaeophysiographic evolution of the Parana Basin in southernmost Brazil. *Journal of African Earth Science*, 29: 51-61.
- Holz, M. 2003. Sequence stratigraphy of a lagoonal estuarine system - an example from the lower Permian Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. *Sedimentary Geology*, 162: 305-331.
- Holz, M.; França, A.B.; Souza, P.A., Iannuzzi, R. & Rohn, R. 2010. A stratigraphic chart of the late carboniferous/permian sucession of the eastern border of the Paraná basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*, 29: 381-399.
- Hunt, J.M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York, W.H. Freeman and Company, 743p.
- Lavina, E.L.C. & Lopes, R.C. 1987. A transgressão marinha do Permiano Inferior e a evolução paleogeográfica do Supergrupo Tubarão no Estado do Rio Grande do Sul. *Paula-Coutiana*, 1: 51-103.
- Mackensie, A.S.; Brassel, S.C.; Eglinton, G. & Mawell, J.R. 1982. Chemical fossil: The geological fate of steroids. *Nature*, 217: 491-504.
- Loutfi, I.S.; Pereira, E.; Rodrigues, R. & Cardozo, C.L. 2010. Controle tectonoestratigráfico dos processos de geração, migração e traçamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na região carbonífera de Santa Catarina. *Boletim de Geociências Petrobras*, 18(2): 271-290.
- Magoon, L.B. & Dow, W.G. 1994. The Petroleum System. In: Magoon, L.B. & Dow, W.G. (eds) *The petroleum system – from source to trap*. p.3-24 (AAPG Memoir 60).
- Martins, L.P. 2019. *Estratigrafia química e potencial gerador da Formação. Pimenteiras, Bacia do Parnaíba*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Tese de Doutorado em Geologia, 169p
- Mello, M.R.; Koutsoukos, E.A.M; Santos Neto, E.V. & Telles Jr, A.C.S. 1993. Geochemical and micropaleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins. In: *Source rocks in sequence stratigraphic framework*. Tulsa: p.17-34. (AAPG Studies in Geology, n. 37).
- Milani, E.J. 1992. Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná Basin, Brazil. In: De Wit, M.J. & Ransome, I.D. (eds.). *Inversion tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous basins of Southern Africa*. Balkema, 101-108.
- Milani, E.J. 1997. *Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 255p.
- Milani, E.J. 2004. Considerações sobre a estratigrafia do Fanerozóico no Brasil. II REUNIÃO BRASILEIRA DE ESTRATIGRAFIA – SBG, Porto Alegre.
- Milani, E.J.; Faccini, U.F.; Scherer, C.M.; Araújo, L.M. & Cupertino, J.A. 1998. Sequences and Stratigraphic Hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. *Boletim IG USP, Série Científica*, 29: 125-173.
- Milani, E.J.; Melo, J.H.G.; Souza, P.A.; Fernandes, L.A. & França, A.B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2): 265-287.
- Milani, E.J. & Ramos, V.A. 1998. Orogenias paleozóicas no domínio sul-continental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de*

- Geociências*, 28(4): 473-484.
- Nunes, N.M.M.; Ade, M.V.B.; Rodrigues, R.; Assis, F.B.; Nascimento, F. & Leite, R.T.N. 2017. Oil Biodegradation in Siliciclastic Reservoir: an Example from Paleogene, Oliva Block, North of Santos Basin, Brazil. *Anuário do Instituto de Geociências*, UFRJ, 40(3): 222-231.
- Oliveira, E.B. 2009. *Geração não convencional de hidrocarbonetos na região carbonífera de Santa Catarina*. Programa de Pós-graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 141p.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey, Prentice Hall, 363p.
- Ribas, L.; Neto, J.M.R.; França, A.B. & Alegre, H.K.P. 2017. The behavior of Irati oil shale before and after the pyrolysis process. *Journal of Petroleum and Engineering*, 152:156-164.
- Rodrigues, R. 1995. *A geoquímica orgânica na bacia do Paranaíba*. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 251p.
- Schneider, R.L.; Muhlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R.A.; Daemon, R.F. & Nogueira, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. *Congresso Brasileiro De Geologia*, 28, Porto Alegre. *Anais*, 1: 41-65.
- Silva, C.G.A. 2007. *Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dissertação de Mestrado, 238p.
- Sofer, Z. 1984. Stable carbon isotope composition of crude oil: Application to source depositional environments and petroleum alteration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68(1): 31-49.
- Sofer, Z.; Regan, D.R. & Muller, D.S. 1993. Sterane isomerization ratios of oils as maturity indicators and their use as an exploration tool, Neuquen basin, Argentina. In: XII CONGRESO GEOLÓGICO ARGENTINO Y II CONGRESO DE EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS, Actas I, pp. 407-411.
- Thomas Filho, A. & Medeiros, R.A. 1972. Projeto Rio Bonito, Fase II, Relatório 413, PETROBRAS/DESUL.
- Triguís, J.A. 1986. An Organic Geochemical Investigation of Heat-Effected Sediments in the Paraná Basin, University of New Castle, England, Tese de Doutorado, 203p.
- Waples, D.W. & Machiara, T. 1991. Biomarkers for geologists – A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Methods in Exploration*, 9:1-91.
- White, N.; Thompson, M. & Barwise, T. 2003. Understanding the structural and thermal evolution of deep-water continental margins. *Nature*, 426: 334-343.
- Zálan, P.V.; Wolff, S.; Astolfi, M.A.M.; Vieira, I.S.; Conceição, J.C.J.; Appi, V.T.; Santos Neto, E.V.; Cerqueira, J.R. & Marques, A. 1991. The Parana Basin, Brazil. In: *Interior Cratonic Basin*. American Association of Petroleum Geologists, Special Volume, 33: 681-708.
- Zálan, P.V.; Wolff, S.; Conceição, J.C.; Marques, A.; Astolfi, M.A. Vieira, M.I.S.; Appi, C.J. & Zanotto, O.A. 1990. Bacia do Paraná. In: RAJA GABAGLIA, G.P.; MILANI, E.J. (coord), *Origem e evolução de bacias sedimentares*, Rio de Janeiro, Petrobrás, 2ª Ed., p. 135-168.