

**Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP**

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

---

**Aplicação da Geoquímica Orgânica no Estudo dos Folhelhos Oleígenos Neopermianos da Formação Irati - Borda Leste da Bacia do Paraná – São Paulo, Brasil**

A. Carvalho Lisboa<sup>1</sup>, D. A. Azevedo<sup>2</sup>, F. T. T. Gonçalves<sup>3</sup>, L. Landau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Programa de Engenharia Civil (PEC/COPPE), Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia. (LAMCE/COPPE), [alissacl@lamce.ufrj.br](mailto:alissacl@lamce.ufrj.br), [landau@lamce.ufrj.br](mailto:landau@lamce.ufrj.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Departamento de Química orgânica (DQO), Instituto de Química, (IQ), [debora@iq.ufrj.br](mailto:debora@iq.ufrj.br)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Laboratório de Modelagem de Bacias Sedimentares (Lab2M/COPPE), [felix.goncalves@lab2m.coppe.ufrj.br](mailto:felix.goncalves@lab2m.coppe.ufrj.br)

**Resumo** – A formação Irati é considerada uma das mais importantes seqüências potencialmente geradoras de hidrocarbonetos da bacia do Paraná, sendo constituída por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica. O presente trabalho tem como principal objetivo caracterizar as rochas potencialmente geradoras da Formação Irati com base em parâmetros da geoquímica orgânica. Foram coletadas 29 amostras em afloramentos da região da cidade de Rio Claro (Estado São Paulo), borda leste da Bacia do Paraná, Brasil. As amostras foram submetidas a análises de teor de carbono orgânico e carbonato total, pirólise de Rock-Eval, extração, cromatografia líquida, cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) da fração de hidrocarbonetos saturados. Os resultados das análises serão correlacionados com dados geoquímicos de ocorrências de arenito asfáltico da região de estudo com o propósito de definir a gênese destas ocorrências e, dessa forma, entender melhor a dinâmica dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná.

Palavras-Chave: Folhelho oleígeno; Formação Irati; Biomarcadores, geoquímica orgânica

**Abstract** – The Irati Formation is considered one of the most important potential hydrocarbons source rock of the Paraná Basin. It comprises organic-rich shales and carbonates with a potential to generate liquid hydrocarbons. The main goal of this study is to characterize the potential source rocks of the Irati formation based on organic geochemical parameters. A set of 29 samples of oil shale were collected from different outcrops in the surroundings of the city of Rio Claro, São Paulo State, in the Eastern border of the Paraná Basin, Brazil. The samples were submitted total organic carbon and carbonate determinations, Rock-Eval and liquid chromatography (LC) analysis, and gas chromatography (GC) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) analysis of the saturates fraction. The results of these analyses will be correlated to the geochemical data from the tar sands occurrences located in the same region in order to define the origin of such occurrences, thus providing basis for a better understanding of the petroleum system dynamics in the Paraná Basin.

Keywords: oil-shale, Irati Formation, Biomarkers, Organic Geoghemistry

## 1. Introdução

A Formação Irati é considerada uma das mais importantes seqüências potencialmente geradoras da Bacia do Paraná. Em território brasileiro, a área aflorante tem uma forma de um grande “S”, que inicia no estado de São Paulo e prolonga-se aproximadamente 1700 Km, continuamente, até a fronteira do Brasil com Uruguai e Paraguai (Figura 1). É constituída por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica propicia a geração de óleo e que possuem um grau de evolução térmica de baixo a elevado (quando alterados termicamente sobre a influência local de intrusivas ígneas). Esta formação também concentra um dos maiores recursos mundiais de xisto betuminoso, com reservas potenciais da ordem de 1,9 bilhão de barris de óleo, 25 milhões de toneladas de gás liquefeito, 68 bilhões de metros cúbicos de gás combustível e 48 milhões de toneladas de enxofre.

Devido ao seu potencial para geração de hidrocarbonetos, desde o século XIX a Formação Irati tem sido objeto de diversos trabalhos técnicos e científicos. Apesar da grande quantidade de estudos realizados, ainda não existe um entendimento claro dos fatores que controlaram a existência e distribuição das ocorrências de petróleo associadas a esta formação, assim como o papel desempenhado pelas as intrusões ígneas durante o processo de geração e migração.

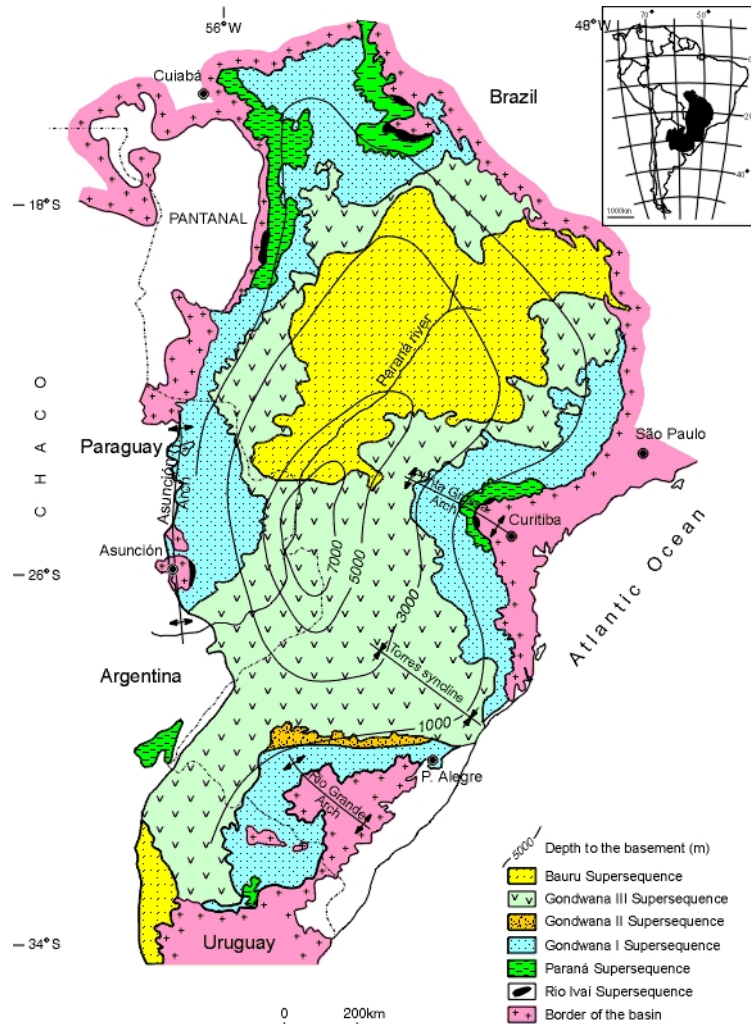


**Figura 1-** Mapa de afloramento da Formação Irati (Chaves et al,1998)

## 2. Geologia da Área de Estudo

A Bacia do Paraná é uma extensa bacia intracratônica desenvolvida sobre a crosta continental, preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas. Localizada na América do sul, ocupa uma área de 1.400.000 Km<sup>2</sup>, estendendo-se pelo Brasil (1.100 Km<sup>2</sup>), metade oriental do Paraguai (100.000 Km<sup>2</sup>), metade ocidental do Uruguai (100.000 Km<sup>2</sup>) e região ocidental da Argentina (100.000 Km<sup>2</sup>) onde é chamada de Bacia Chaco-Paraná (Zalán et al.,1990). No Brasil abrangem os territórios dos estados do Mato Grosso, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e parte dos estados de Minas Gerais e Goiás (Figura 2). O seu nome deriva do Rio Paraná, que corre paralelo ao seu eixo maior, numa direção NE-SO, por cerca de 1500 Km, até defletir numa direção E-O, cruzando o Arco de Assunção e formando a fronteira entre Paraguai e Argentina. A sua formação teve início a 400 milhões de anos, no Siluriano, sendo essa cessada no Cretáceo. A bacia possui uma forma alongada na direção NNE-SSO (1.750 Km de comprimento) com uma largura média de 900 Km. Dois terços da porção brasileira (734.000) são cobertos por derrames de lava basáltica de idade Jurássica-Cretácea, que podem atingir até 1.700 m de espessura, e o restante (um terço) é representado por um cinturão de afloramentos em torno da capa de lavas, onde podem ser observados os diversos pacotes sedimentares que preenchem a bacia (Zalán et al., 1990).

A espessura máxima estimada do preenchimento sedimentar e de rochas magmáticas gira em torno de 7.500 metros, no depocentro da bacia, próximo à fronteira do Brasil e Paraguai (Milani, 1989). A distribuição e o conteúdo deste preenchimento da Bacia do Paraná mudaram substancialmente ao longo do tempo geológico (Zalán et al., 1990). Inicialmente passou por uma fase de subsidência termal, permitindo a deposição dos sedimentos Silurianos e Devonianos. Na segunda fase, depositaram-se rochas de idade Permo-Carbonífera. Na última e principal fase de subsidência, expressivos volumes de lavas vulcânicas e sedimentos continentais do Grupo Bauru de idade Neo-Cretácica acabaram de preencher a bacia.



**Figura 2:** Mapa de Localização e Geológico da Bacia do Paraná

### 3. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal reconstruir a evolução das condições paleoambientais que prevaleceram durante a deposição das rochas geradoras e do controle exercido por estas condições sobre as variações na matéria orgânica sedimentar e no potencial gerador de hidrocarbonetos na borda leste da Bacia do Paraná. Além disso, pretende estudar o efeito térmico das intrusões ígneas sobre os processos de maturação da matéria orgânica e de geração e expulsão do petróleo. Os resultados serão correlacionados com resultados de estudos realizados em outras regiões a fim de investigar o grau de variabilidade lateral das rochas geradoras da Formação Irati ao longo da bacia. Adicionalmente, os resultados das análises serão correlacionados com dados geoquímicos de ocorrências de arenito asfáltico da região de estudo com o propósito de definir a gênese destas ocorrências e, dessa forma, entender melhor a dinâmica dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná.

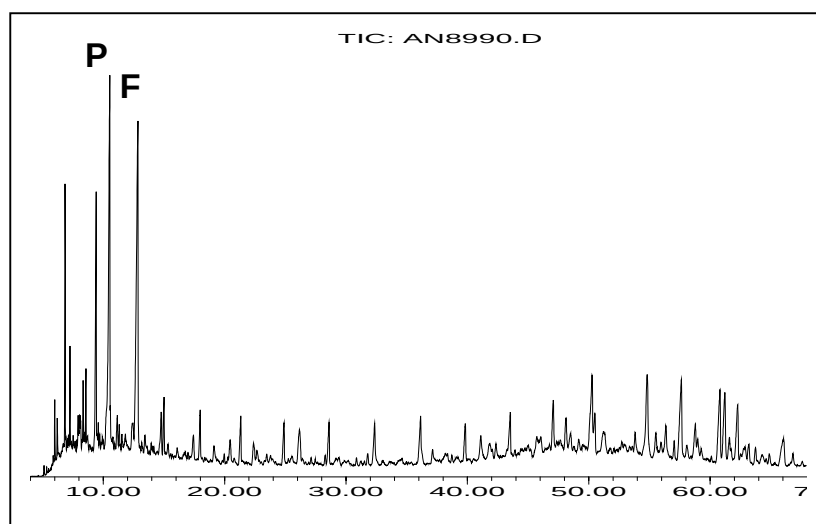
## 4. Metodologia

Foram coletadas cerca de 29 amostras de folhelhos oleígenos em afloramentos distintos na região da cidade de Rio Claro, no Estado de São Paulo, Brasil. Os afloramentos amostrados fazem parte da faixa de afloramentos da Formação Irati da borda leste da bacia do Paraná.

As amostras coletadas foram submetidas à determinações do conteúdo de carbonato e carbono orgânico totais, e análises de pirólise de Rock-Eval, extração, cromatografia líquida, e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) da fração de hidrocarbonetos saturados.

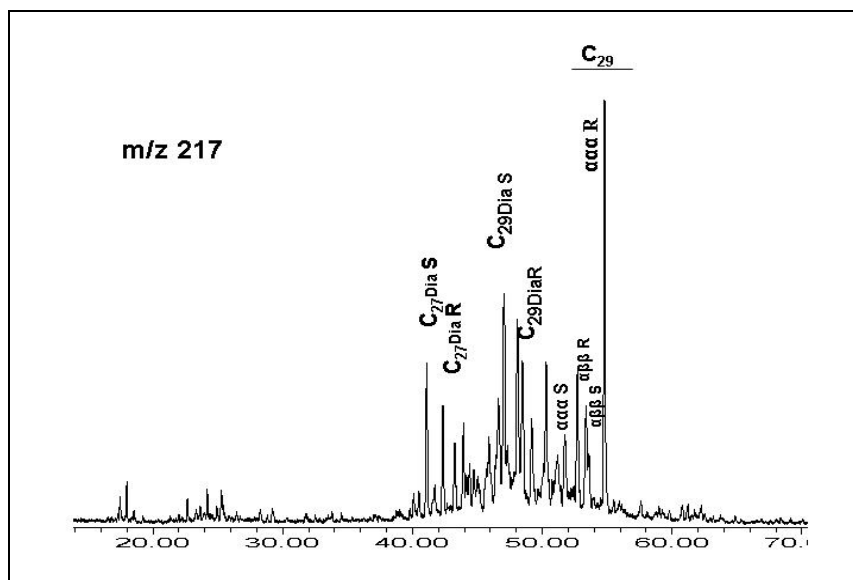
O processo de extração do óleo contido na rocha foi realizado em banho de ultra-som sendo utilizado diclorometano como solvente. Os extratos foram concentrados em evaporador rotatório e submetidos à cromatografia líquida utilizando uma mini coluna de vidro preenchida com sílica gel ativada. As frações dos compostos saturados, aromáticos e NSO, separadas pela cromatografia líquida, foram eluídas com n-hexano, n-hexano:diclorometano e diclorometano:metanol, respectivamente. A fração de hidrocarbonetos saturados foi analisada por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (CGAR-EM) em um cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 series II acoplado a um espectrômetro 5972 com coluna capilar DB-5 de sílica fundida. A análise foi executada através de varredura linear (SCAN) na faixa de 50-380 u.m.a, e por monitoramento seletivo de íons (SIM). Os íons selecionados para a análise foram: m/z 191, 217, 218, 177, 231 e o 259.

## 5. Resultados e Discussões

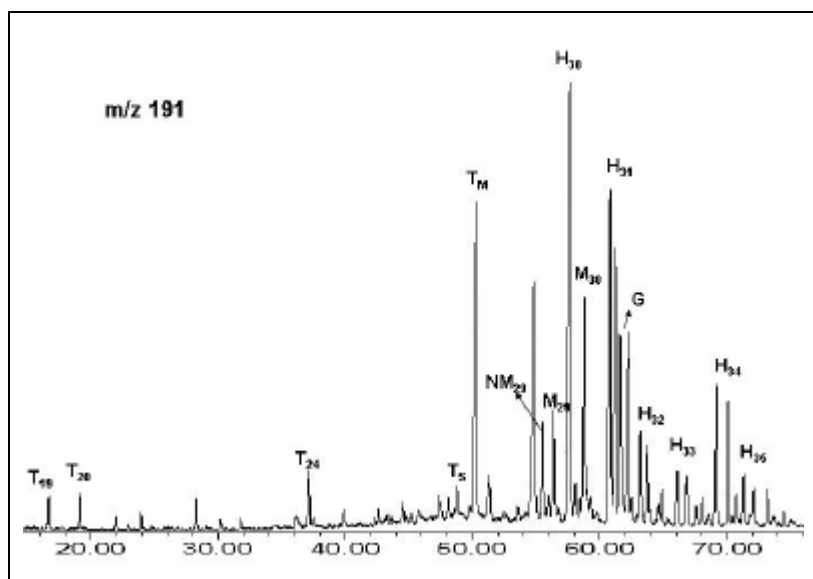


**Figura 3:** Cromatograma de íons totais representativo das amostras de folhelhos oleígenos da Formação Irati (P-Pristano; F-Fitano)

A alta abundância relativa dos isoprenóides em relação aos n-alcanos com desenvolvimento elevado na região dos esteranos e triterpanos (figura 3), caracteriza os folhelhos neopermianos da Formação Irati pouco evoluídos termicamente. O elevado valor para razão pristano/fitano (1,25) indica a deposição de matéria orgânica não ocorreu sob condições oxidantes.



**Figura 4:** Fragmentograma m/z 217 representativo das amostras de folhelhos Oleígenos da formação Irati ilustrando a distribuição de esteranos



**Figura 5:** Fragmentograma m/z 191 representativo das amostras de folhelhos oleígenos da Formação Irati ilustrando a distribuição de terpanos

As amostras apresentam preponderância de C<sub>29</sub> esteranos em relação aos C<sub>27</sub> e C<sub>28</sub> (figura 4), significativo de aporte de matéria orgânica terrestre (Peters & Moldowan, 1993). Outros parâmetros que também evidenciam o aporte de matéria orgânica terrestre são: razão pristano/fitano >1, abundância de C<sub>20</sub> tricíclicos (T<sub>20</sub>), baixos valores para razão Ts/Tm e elevadas concentrações de C<sub>31</sub> homopanos (H<sub>31</sub>).

As amostras analisadas também apresentaram elevada abundância relativa de gamacerano (G) (figura 5), o que caracteriza a deposição de matéria orgânica em ambiente salino ou com pronunciada estratificação de corpo d'água (Peters & Moldowan, 1993)

Para avaliação do grau de evolução térmica foram obtidos valores de 0,25 e 0,38 para as relações de esteranos regulares C<sub>29</sub> ααα (S/S+R) e C<sub>29</sub> αββ/(ααα+αββ) respectivamente, indicando que as amostras são pouco evoluídas termicamente, possivelmente abaixo da zona madura.

## 6. Apêndice

Legenda referente as figuras 4 e 5:

**T<sub>20</sub>** - Tricíclico Terpano C<sub>20</sub>

**T<sub>24</sub>** - Tricíclico Terpano C<sub>24</sub>

**T<sub>26</sub>** - Tricíclico Terpano C<sub>26</sub>

**T<sub>24</sub>** - Tetracíclico Terpano C<sub>24</sub>

**Ts** - 17α(H)-22,29,30 Trisnorhopano

**Tm** - 18α(H)-22,29,30 Trisnorhopano

**NM<sub>29</sub>** - Normoretano (C<sub>29</sub>)

**M<sub>29</sub>** - Moretano (C<sub>29</sub>)

**H<sub>29</sub>** - Hopano (C<sub>29</sub>)

**H<sub>30</sub>** - Hopano (C<sub>30</sub>)

**M<sub>30</sub>** - Moretano (C<sub>30</sub>)

**H<sub>31</sub>** - 22S e 22R C<sub>31</sub> 17α(H) Hopano

**G** - Gamacerano

**H<sub>32</sub>** - 22S e 22R C<sub>32</sub> 17α(H) 21β(H) Hopano

**H<sub>33</sub>** - 22S e 22R C<sub>33</sub> 17α(H) 21β(H) Hopano

**H<sub>34</sub>** - 22S e 22R C<sub>34</sub> 17α(H) Hopano

**H<sub>35</sub>** - 22S e 22R C<sub>35</sub> 17α(H) Hopano

**C<sub>27</sub> DiaS** - 20R,13α(H),17β(H) Diaesterano

**C<sub>27</sub> DiaS** - 20S,13α(H),17β(H) Diaesterano

**C<sub>29</sub> Dia S** - 20S,13 β(H),17α(H) Diaesterano

**C<sub>29</sub> Dia R** - 20R,13 β(H),17α(H) Diaesterano

**C<sub>29</sub>** - Esteranos Regulares:

20S,5α(H),14α (H),17α(H)

20R,5α(H),14β(H),17β(H)

20S,5α(H),14β(H),17β(H)

20R,5α(H),14α (H),17α(H)

## Referências Bibliográficas

Milani, J. E., Kinoshita E. M., Araújo, L. M., Cunha, P.R.C., 1990, Bacia do Paraná: Possibilidades Petrolíferas da Calha Central. Bol. Geoci. Petrobrás, Rio de Janeiro, 4 (1), pp21-34

Peters, K. E. & Moldowan, J. M. (1993), The biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, New Jersey.

Thomaz Filho, 1982, Ocorrência de Arenito Betuminoso em Anhembi (SP). Cubagem e Condicionamento geológico. Anais do XXXII congresso brasileiro de Geologia, Salvador-Bahia Vol.5, pp2344-2346.

Zalán, P. V., Wolff, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I. S., Conceição, J. C., Appi, V. T., Neto, E. V. S., Cerqueira, J. R., Marques, A. 1990 The Paraná Basin, Brazil. In: Interior Cratonic Basins. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, memoir 51.p. 681 – 707