

## Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil

Carmen Lucia Ferreira Alferes<sup>1</sup>  
René Rodrigues<sup>2</sup>  
Egberto Pereira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica FGEL – UERJ - lgqmuerj@gmail.com

<sup>2</sup>Departamento de Estratigrafia e Paleontologia da FGEL – UERJ - egberto@uerj.br, rene@uerj.br  
Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FGEL – UERJ)  
Rua São Francisco Xavier, no 524, sala 4006 – bloco A, 4º andar - Maracanã – Rio de Janeiro – RJ - CEP 20 550-013

### Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o estudo geoquímico detalhado da Formação Irati, através do furo de sondagem PALEOSUL-05-SM-PR, localizado em São Mateus do Sul (PR). A partir dos dados de carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel, definiram-se sete unidades quimioestratigráficas para a Formação Irati, nomeadas por letras de A a G. Analisaram-se, em cada unidade, o tipo de matéria orgânica, pelo método pirólise “Rock-Eval”, e sua composição, através do perfil dos alcanos. O ambiente deposicional foi caracterizado pela proporção entre as abundâncias dos biomarcadores observados. Os intervalos referentes às unidades quimioestratigráficas C, D, F e G apresentaram grande potencial gerador (S<sub>2</sub>), sendo as unidades D e G as de maior potencial gerador para óleo (S<sub>2</sub>). Nas referidas unidades D e G, encontram-se os teores mais elevados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH). No entanto, todas as amostras analisadas apresentaram pouca evolução térmica, nessa região, com valores de T<sub>max</sub> inferiores a 440°C, o que leva a Formação Irati, na seção estudada, apresentar-se apenas potencialmente geradora.

**Palavras-chave:** Formação Irati, geoquímica orgânica, biomarcadores

### Abstract

*The current research had its main focus on the geochemical study of Irati Formation, Permian sequence of the Paraná Basin. The samples have been collected from PALEOSUL-05-SM-PR borehole drilled at São Mateus do Sul (State of Paraná).*

*It was defined seven chemo-stratigraphic units for Irati Formation, from analytical data of total organic carbon, total sulfur and insoluble residue, named by letters A to G. The type of organic matter and the n-alkane composition were analyzed by Rock-Eval pyrolysis and GC-MS respectively. The depositional environment and the lithology were characterized by relative abundance of biomarkers. The chemo-stratigraphic units C, D, F and G presented high potential hydrocarbon generation (S<sub>2</sub>). The units D and G show the highest potential for oil. In the same units are concentrated the highest values of total organic carbon (TOC) and hydrogen index (HI). However, these intervals present only a potential generator; because all samples are thermally immature, with T<sub>max</sub> values lower than 440 °C.*

**Keywords:** Irati Formation, organic geochemical, biomarkers

## Introdução

A Formação Irati, Permiano da bacia do Paraná, representa um intervalo estratigráfico de grande importância econômica. Constitui a fonte de folhelhos betuminosos utilizados pela Petrobras, para a obtenção industrial de óleo, gás, enxofre e subprodutos, estes derivados do processo de industrialização dessas rochas. Este mesmo intervalo também é considerado como a principal fonte dos indícios de petróleo encontrados na bacia do Paraná. Assim, a obtenção de dados que possam agregar conhecimentos a essa formação será sempre de extrema importância.

## Arcabouço estratigráfico

Milani (1997) definiu seis supersequências tectono-sedimentares para a bacia do Paraná, sendo as três primeiras correspondentes a ciclos transgressivos-regressivos paleozóicos (rio Ivaí, Paraná e Gondwana I). As demais incluem os pacotes de sedimentos continentais e rochas ígneas, presentes na bacia (Gondwana II, Gondwana III e Bauru) (figura 1).

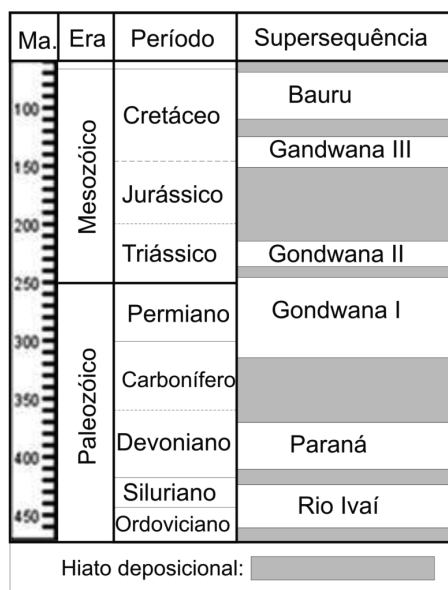


Figura 1 - Carta Estratigráfica simplificada da bacia do Paraná, modificada de Milani et al. (2007).

A supersequência Gondwana I é a unidade aloestratigráfica onde houve o maior volume de sedimentação da bacia do Paraná. Seus pacotes sedimentares são heterogêneos e complexos, registrando grandes variações paleoambientais, que ocorreram no Gondwana desde época glacial, no Pensilvaniano, até períodos secos e áridos no Triássico (Milani & Zalán, 1999).

O intervalo estudado pertence à Supersequência Gondwana I, de idade permo-carbonífera, que representa, no seu todo, um caráter transgressivo, em função do degelo e consequente subida do nível do mar (Milani et al., 1994). Essa supersequência iniciou-se com depósitos continentais da base do grupo Itararé (Formação Campo do Tenente), que rapidamente passaram a marinhos (Formação Mafra e Rio do Sul). Embora o mar continuasse a subir cobrindo toda a bacia no

## Formação Irati

A Formação Irati apresenta intervalos de rochas potencialmente geradoras, extremamente ricas em matéria orgânica (carbono orgânico total entre 8 e 13%, com picos de 24%, e matéria orgânica tipo IIs). Ela é subdividida em Membros

Foram utilizados os dados detalhados de carbono orgânico total, enxofre total, resíduo insolúvel, pirólise (método Rock-Eval) e cromatografia em fase gasosa com detector de massas, com o objetivo de definir unidades quimioestratigráficas de alta resolução e sua relação com a estratigrafia de sequências, e propor interpretações paleoambientais. Nesse estudo, foi analisado, em detalhe, o poço PALEOSUL-05-SM-PR, perfurado pelo projeto FINEP-CT-PETRO-PALEO-SUL.

Eopermiano, uma importante progradação foi registrada na área do “mar Itararé” (Formação Rio Bonito), que dá lugar a uma transgressão marinha (Formação Palermo) e ao máximo de inundação, que ocorreu na base dessa última formação (Milani, 1997).

A porção superior da sequência permocarbonífera documenta a progressiva continentalização a que foi então submetida a bacia do Paraná, originando as sequências regressivas: Formações Irati, Serra Alta, Teresina, Rio do Rasto e Corumbataí. Com sua subsidência já fortemente atenuada, um avançado estado de arrasamento das áreas-fonte e uma aridez crescente, a bacia do Paraná teve, paulatinamente, encerrados seus mecanismos de dinâmica sedimentar. Tais mecanismos estão relacionados a um corpo de água contínuo, como havia sido até então (Milani et al., 1994).

Taquaral e Assistência (Milani & Zalán, 1999).

O Membro Taquaral designa um intervalo pouco espesso de siltitos argilosos de coloração cinza-escuro, localizado na base da Formação Irati. Já o Membro Assistência

é composto por folhelhos cinza-escuros e folhelhos pretos pirobetuminosos, associados a calcários, por vezes dolomíticos (Schneider et al., 1974). As bacias intracontinentais caracterizam-se por possuir enormes dimensões e lentas taxas de subsidência, o que dificulta a acumulação de sedimentos durante o trato de sistemas de mar baixo. Assim, à superfície transgressiva, justapõe-se o limite de sequência na base da Formação Irati, definindo três sequências constituídas, exclu-

sivamente, por tratos de sistemas transgressivos e de mar alto, denominadas, por Araújo (2001), da base para o topo, de Sequência Irati 1, 2 e 3. O arcabouço estratigráfico das sequências é constituído por associações de litofácies de rampa interna, rampa intermediária e rampa distal, arranjado segundo padrão de empilhamento retrogradacional, progradacional e agradacional (Araújo, 2001).

## Materiais e métodos

Foram analisadas amostras dos testemunhos do furo de sondagem Paleosul-05-SM-PR, perfurado na borda leste da bacia do Paraná. Esse furo foi selecionado com base em sua localização e pela ausência de intrusões de diabásio. O furo Paleosul-05-SM-PR foi perfurado com recursos do projeto FINEP-CT-PETRO-PALEOSUL, desenvolvido pela UERJ, na faixa de afloramentos de unidades devonianas e permianas da bacia do Paraná. Esse furo localiza-se em São Mateus do Sul no estado do Paraná, com as coordenadas UTM (m): 7.141.610 N / 557.935 E (Figura 2).

Análises em rocha total de carbono orgânico total (COT), enxofre total (S) e resíduo insolúvel (RI) foram realizadas em 230 amostras no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Faculdade de Geologia da

UERJ. O resultado do resíduo insolúvel foi obtido por processo de acidificação a quente, para eliminação de carbonatos presentes, na rocha, na forma de calcita e dolomita. Utilizou-se o analisador LECO SC-444, para a determinação do carbono orgânico total e enxofre total, na amostras previamente acidificadas. A partir desses resultados, foram selecionadas 50 amostras, para análise de pirólise e biomarcadores.

As análises de pirólise foram executadas no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES/GEOQ), através de um acordo de cooperação técnica, no equipamento da marca Vince, modelo Rock Eval II, segundo metodologia proposta por Epitalié et al. (1977).

Para o procedimento analítico de biomarcadores, foi realizada a extração da fração solúvel da matéria orgânica das amostras em sistema tipo Soxh-

let, com solvente diclometano P.A., por 48 h. O betume extraído foi concentrado em rotaevaporador e fracionado por cromatografia líquida, como descrito por Obermajer et al. (1998), para se obter uma fração com apenas compostos orgânicos saturados.

A fração de compostos orgânicos saturados foi injetada no cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 6890, acoplado a um detector de massas da mesma marca, modelo 5973 Network. Trabalhou-se com a coluna capilar HP-5MS da J&W Scientific, com as seguintes dimensões: 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme de fase estacionária. A composição da fase estacionária foi de 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (característica apolar).

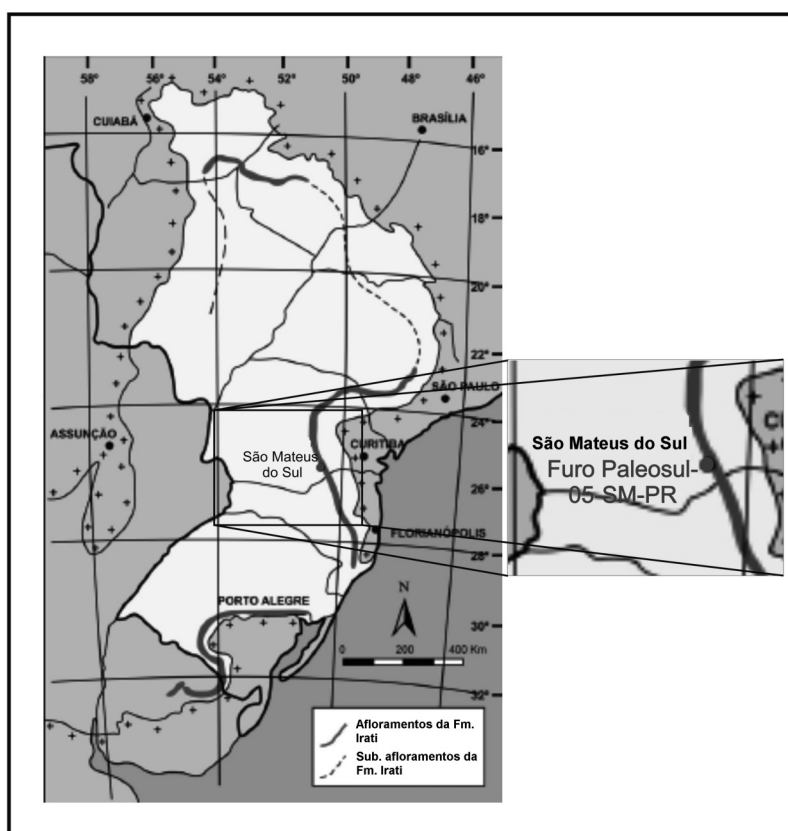


Figura 2 - Mapa de localização do furo de sondagem Paleosul-05-SM-PR na bacia do Paraná (adaptação do mapa de afloramentos da Fm. Irati produzido por Chaves et al., 1988).

## Resultados e discussão

Com base nos parâmetros geoquímicos e na associação faciológica, foi possível estabelecer um arcabouço estratigráfico, constituído por três seqüências de 4ª ordem, limitadas por superfícies transgressivas, considerando-se os princípios estratigráficos propostos por Posamentier e Allen (1999) (Figura 3).

Os resultados de carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel permitiram definir sete unidades quimioestratigráficas para a Formação Irati, denominadas por letras de A a G. As unidades A, B e E apresentam teores de carbono orgânico total (COT) baixos e resíduo insolúvel alto, o que

indica que essas unidades são, essencialmente, siliciclásticas e pobres em matéria orgânica. As unidades C e F são seqüências carbonáticas, pois possuem teores de resíduo insolúvel baixos. As unidades D e G constituem-se nos intervalos que apresentaram os maiores teores de carbono orgânico total. Tais intervalos são formados pelos folhelhos betuminosos (Figura 3).

A definição das unidades quimioestratigráficas concordou, a princípio, com a limitação dos tratos de sistemas. No entanto, os tratos de sistemas de mar alto das seqüências 1 e 2 foram divididos em duas sucessões distintas: a primeira siliciclástica e uma outra car-

bonática, esta facilmente visualizada nos dados de resíduo insolúvel. A relação entre as fácies químicas e os tratos de sistemas mostra a influência que o nível do mar exerce sobre a produção primária, sobre o tipo e a preservação da matéria orgânica, fato que pode ser observado no gráfico (Figura 3), onde os teores de carbono orgânico total tendem a aumentar no trato de sistemas transgressivo e têm seus maiores valores em torno das superfícies de inundação máxima, principalmente no segundo (26%) e no terceiro evento (20,5%), respectivamente SIM-2 e SIM-3.

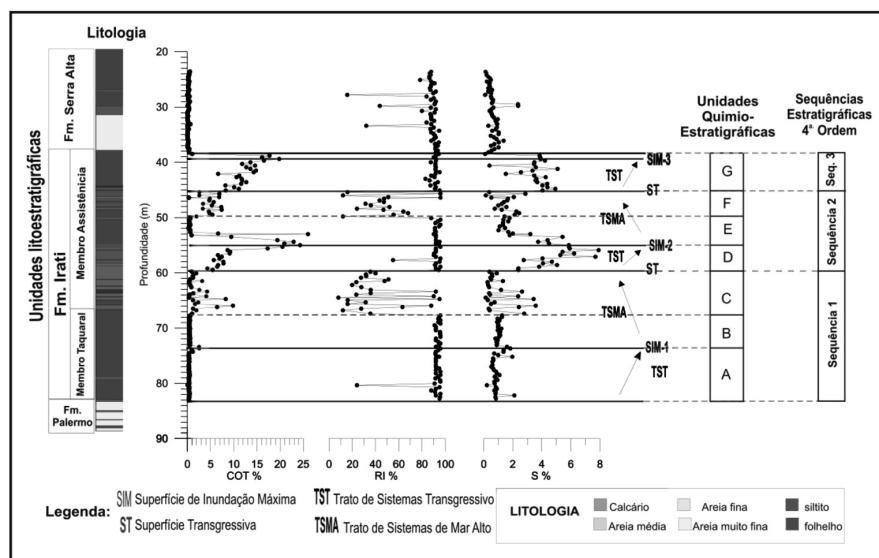


Figura 3 - Divisão estratigráfica do furo de sondagem com base nas análises de carbono orgânico total, enxofre e resíduo insolúvel.

## Potencial gerador

Segundo Espitalié et al. (1985), rochas que apresentam o parâmetro S2 maior que 10 mg HC/g rocha e Índice de Hidrogênio (IH) superior a 300 mg HC/g COT revelam um excelente potencial gerador para óleo. A Formação Irati possui intervalos com essas características, sendo os mais importantes representados pelas unidades D e G. Os teores de carbono orgânico total (COT) da unidade D variam até 26%, com valores máximos de S2 de 120 mg HC/g rocha e Índice de Hidrogênio em torno de 500 mg HC/g COT. A unidade G também apresenta elevados teores de carbono orgânico (~20%), valores médios de 80 mg HC/g rocha, para o S2, e Índice de Hidrogênio ao redor de 500 mg HC/g COT (Figura 4).

Os folhelhos intercalados aos carbonatos das unidades

C e F apresentam, também, um elevado potencial gerador para óleo; com valores de COT de cerca de 5%, S2 em torno de 40 mg HC/g rocha e IH superior 400 mg HC/g COT, valores estes adequados à geração de hidrocarbonetos (Figura 4).

A base da unidade B, referente ao primeiro evento de inundação máxima (SIM-1), embora pouco espessa, também apresenta valores compatíveis com a geração de hidrocarbonetos, com teor de COT de 2%, S2 superior a 10 mg HC/g rocha e IH maior que 300 mg HC/g COT (Figura 4).

Os valores de Tmax inferiores a 440°C indicam que toda seção é, termicamente, imatura. Indicam, também, que a referida seção não sofreu qualquer influência térmica por intrusões de diabásio (Figura 4).

## Características das unidades quimioestratigráficas

As unidades A e B, pertencentes ao membro Taquaral, contidas na seqüência 1, apresentam um perfil de distribuição de alcanos com alta proporção de

alcanos de maior peso molecular (Figura 5). Esse fato indica, segundo Tissot e Welte (1984), uma maior contribuição de vegetais terrestres na origem da ma-

téria orgânica. Constatou-se, através da relação entre os alcanos nC17/nC25 (0,78 a 1,018), um ligeiro incremento na concentração de parafinas de mais

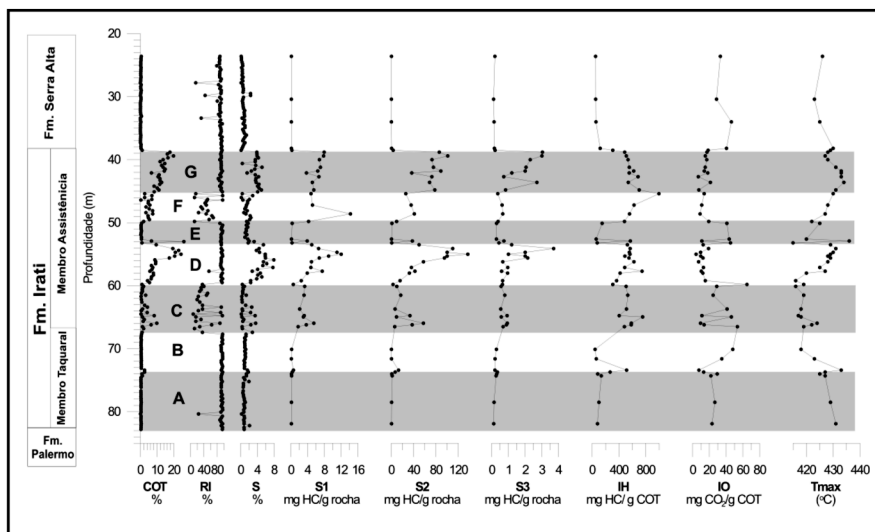
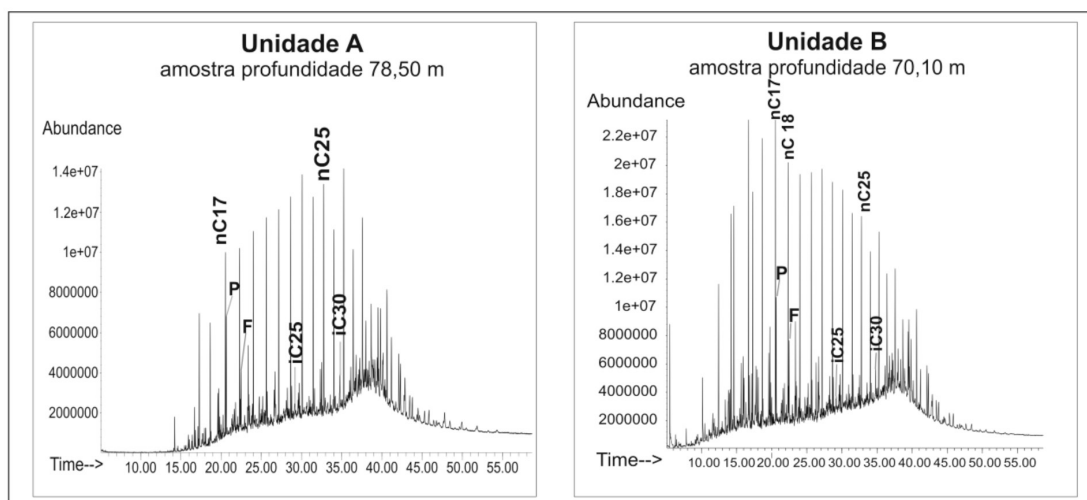


Figura 4 - Comparação dos dados de carbono orgânico total, enxofre, resíduo insolúvel e pirólise para as sete unidades quimioestratigráficas definidas para a Fm. Irati.

Figura 5 - Fragmentogramas (ion total) das frações de hidrocarbonetos saturados das unidades A e B.



baixo peso molecular no sentido da superfície de inundação dessa sequência (Figura 6). Esse comportamento sugere um enriquecimento de matéria orgânica derivada de algas ao longo do trato de sistema transgressivo, não deixando de existir, no entanto, uma grande contribuição de vegetais terrestres.

O betume extraído desse intervalo apresenta maior

proporção de hidrocarbonetos lineares, em relação aos ramificados. Essa proporção é indicada pelos valores da relação pristano e o alcano linear nC17 (P/nC17), sempre inferiores a 1. O referido betume também apresenta um predomínio do isoprenóide pristano, em relação ao fitano. Tal predomínio é representado pela relação P/F > 1 (Figura 6). Esses indicado-

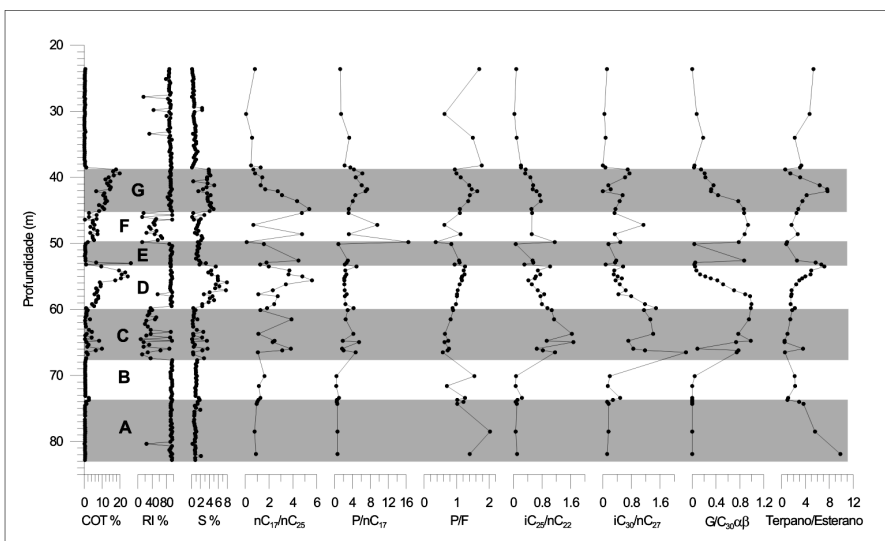


Figura 6 - Dados da relação dos biomarcadores nC17/nC25, P/nC17, P/F, iC25/nC22, iC30/nC27, G/C30αβ, terpano/esterano nas sete unidades quimioestratigráficas definidas da Fm. Irati.

res sugerem um palioambiente deposicional predominantemente aeróbico de salinidade normal (Brooks et al., 1969; Powel & McKirdy, 1973; Dicyk et al., 1978).

As unidades C e F são seções essencialmente carbonáticas, com baixos valores de resíduo insolúvel (Figura 4). O perfil dos alcanos muda drasticamente, em relação ao das unidades A e B, não havendo mais o predomínio dos alcanos lineares, mas dos ramificados e cíclicos (Figura 7). Essa composição dos alcanos é característica de matéria orgânica de origem aquática em ambientes sedimentares de elevada salinidade. A abundância relativa dos indicadores de salinidade registra crescimento das proporções de alcanos ramificados, em relação aos lineares (P/nC17), do composto gamacerano (G), dos isoprenóides pentametilicosano (iC25) e do esqualano (iC30) (Brassel, et al., 1981). Os valores da relação P/F tendem para valores menores que 1, valores estes

compatíveis com um ambiente de salinidade elevada (Figura 6).

As unidades D e G correspondem aos intervalos de folhelhos betuminosos. Tais unidades também apresentam predomínio dos alcanos ramificados e cíclicos, em relação aos alcanos lineares. Contudo observa-se uma diminuição na proporção relativa dos indicadores de salinidade [2,6,10,15,19-pentametilicosano (iC25), esqualano (iC30) e gamacerano (G)], em relação às unidades anteriores, de origem carbonática. Assim, conclui-se que, provavelmente, houve uma redução da salinidade, indicando um ambiente de salinidade normal (Figuras 6 e 8).

A unidade D é marcada pelos teores máximos de enxofre (Figura 4). Esse fato aponta para um ambiente anóxico, propício ao crescimento de bactérias sulfatorredutoras. A predominância de biomarcadores terpanos, em relação ao esteranos, de acordo Waples e Machihara (1991), indica o predomínio

de bactérias na origem da matéria orgânica. Esse predomínio foi verificado pelo aumento entre a razão do terpano pentacíclico  $17\alpha$  (H)  $21\beta$ (H)  $C_{30}$  hopano e o esterano  $C_{29aaa}$  (R), representado no gráfico pela razão terpano/esterano. Essa razão teve um aumento de seus valores, inicialmente, na unidade G, com diminuição para o topo, podendo indicar uma variação na composição da matéria orgânica ao longo dessa unidade (Figura 6).

Na unidade E, os alcanos ramificados e cíclicos mantêm sua predominância, em relação aos alcanos lineares (Figura 8). A abundância de pristano e fitano, praticamente, se iguala (P/F~1), enquanto que a abundância relativa dos isoprenóides pentametilicosano (iC<sub>25</sub>) e esqualano (iC<sub>30</sub>) e gamacerano mantém-se baixa (iC<sub>25</sub>/nC<sub>22</sub> em torno de 0,5, iC<sub>30</sub>/nC<sub>27</sub> de 0,3 e G/C<sub>30 $\alpha\beta$</sub>  de 0,05) (Figura 6). Esses indicadores remetem a um ambiente deposicional de salinidade normal.

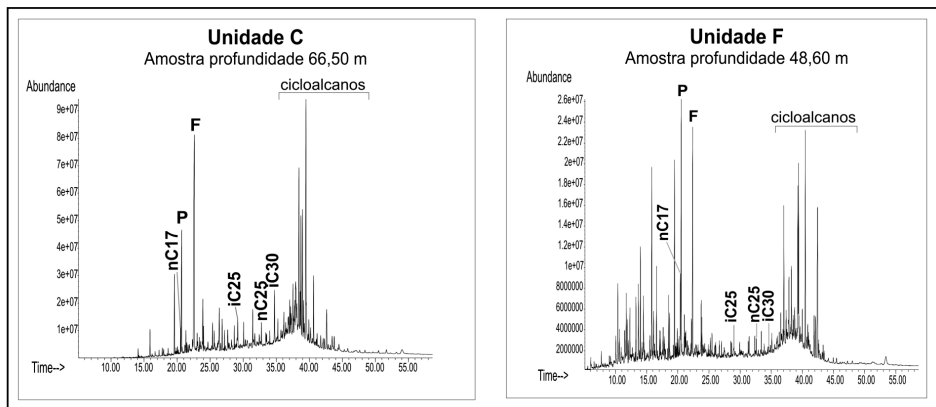


Figura 7 - Fragmentogramas (íon total) das frações de hidrocarbonetos saturados das unidades C e F.

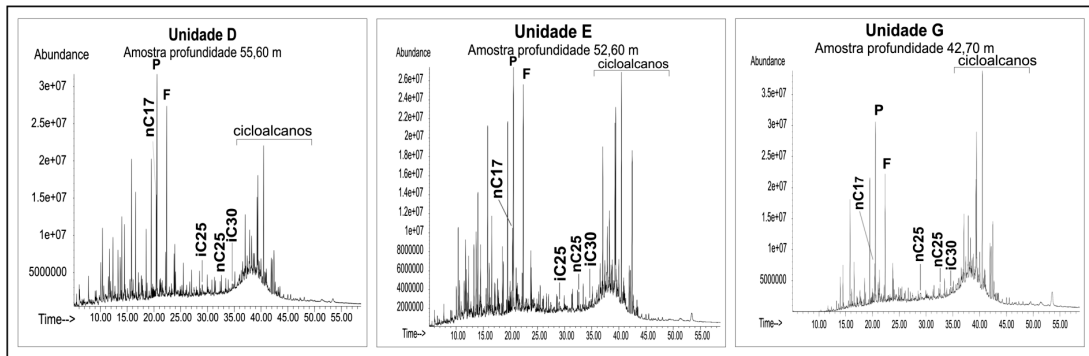


Figura 8 - Fragmentogramas (íon total) das frações de hidrocarbonetos saturados das unidades D, E e G.

## Conclusão

Com base nos dados geoquímicos do furo PALEOSUL-05-SM-PR, localizado em São Mateus do Sul (PR), definiu-se sete unidades quimioestratigráficas para a Formação Irati, denominadas por letras de A a G. Os limites das unidades con-

cordaram, de maneira geral, com os tratos de sistemas definidos para as sequências descritas na seção estudada. Contudo os tratos de sistemas de mar alto das sequências 1 e 2 foram divididos em duas seções distintas, definidas pela presença de

uma fase siliciclástica e outra carbonática.

Com relação às perspectivas de geração de hidrocarbonetos, as unidades quimioestratigráficas D e G apresentaram o maior potencial gerador para óleo. Essas unidades são compostas por folhelhos com teores elevados de COT e enxofre total, folhelhos estes depositados em um ambiente anóxico de salinidade normal. A matéria orgânica da unidade D é derivada, principalmente, de bactérias, enquanto a unidade G

apresentou uma variação, na origem da matéria orgânica, ao longo da seção.

As unidades C e F também apresentaram um bom potencial para geração de hidrocarbonetos. São seções carbonáticas, com uma composição de alcanos característica de matéria orgânica de origem aquática. Essas seções foram depositadas em ambientes sedimentares de elevada salinidade.

## Agradecimentos

À PETROBRAS/ CENPES, pelas análises de pirólise realizadas. À FINEP, pelo suporte à pesquisa. E. Pereira agradece à FAPERJ e ao CNPq pelos apoios recebidos.

## Referências bibliográficas

- ARAÚJO L. M. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, v. 1, p. 45-55, 2001. (Tese de doutorado).
- BRASSEL, J. J., HINES, H., BURLIGAME, A. L., KLOK, J., RIJPSTRA, W. I. C., DE LEEUW, J. W., EDMUNDS, K. E., EGLINGTON, G. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*, v. 290, p. 693-696, 1981.
- BROOKS, J. D., GOULD, K., SMITH, J. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, v. 222, p. 257-259, 1969.
- CHAVES, H. A. F., REZENDE, J., PORTO ALEGRE, H. K. Geoestatística aplicada à pesquisa do xisto, Formação Irati, São Mateus do Sul, Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*, v. 2, n. 2/4, p. 209-215, 1988.
- DICYK, B. M., SIMONEIT, B. R. T., BRASSEL, S. C., EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, v. 272, p. 216-222, 1978.
- ESPITALIÉ, J., DEROD, M., MARQUIS, F. La Pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Rev. Inst. Français Pétrol.*, v. 40, p. 755-784, 1985.
- ESPITALIÉ, J., LAPORTE, J. L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Français Pétrol.*, v. 32, p. 23-43, 1977.
- MILANI, E. J. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-ocidental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, v. 1 e 2, 1997. 235p. (Tese de Doutorado).
- MILANI, E. J., FRANÇA, A. B., MEDEIROS, R. A. Roteiros geológicos e rochas reservatório da Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2007.
- MILANI, E. J., ZALÁN, P. V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, v. 22, n. 3, p.199-203, 1999.
- MILANI, E. J., FRANÇA, A. B., SCHNEIDER, R. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 69-82, 1994.
- OBERMAJER, M., FOWLER, M. G., SNOWDON, L. R. A geochemical characterization and a biomarker re-appraisal of the oil families from southwestern Ontario, Canada. *Bulletin of Canadian petroleum geology*, v. 46, n. 3, p. 350-378, 1998.
- POSAMENTIER, H. W., ALLEN, G. P. Siliciclastic Sequence Stratigraphy – Concepts and Applications. *SEPM. Concepts in Sedimentology and Paleontology*, n. 7, 1999. 204 p.
- POWELL, T. G., MCKIRDY, D. M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature*, v. 243, p. 37-39, 1973.
- SCHNEIDER, R. L., MÜHLMANN, H., TOMMASI, E., MEDEIROS, R. A., DAEMON, R. F., NOGUEIRA, A. A. Revisão estratigráfica da Bacia do Para-

- ná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28. Anais... Porto Alegre, v. 1, p.41-65, 1974.
- TISSOT, B. P., WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag. New York: 1984. 699 p.
- WAPLES, D. W., MACHIHARA, T. Biomarkers for geologists - a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology (AAPG Methods in Exploration, 9). Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1991. 91p.