

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGRÁFICA DOS
FOLHELHOS BETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI,
BACIA DO PARANÁ**

GUSTAVO CARBONARI COLLARES

ORIENTADOR – Profa. Dra. Taís Freitas da Silva
COORIENTADOR - Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

Porto Alegre, 2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGRÁFICA DO
FOLHELHOS BETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI,
BACIA DO PARANÁ**

GUSTAVO CARBONARI COLLARES

ORIENTADOR – Profa. Dra. Taís Freitas da Silva
COORIENTADOR - Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria do Carmo Peralba – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Dr. Marcos Muller Bicca – Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção
de título de Mestre em Ciências.

Porto Alegre, 2020.

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Collares, Gustavo Carbonari
CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGRÁFICA DOS
FOLHELHOS BETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO
PARANÁ / Gustavo Carbonari Collares. -- 2020.
75 f.
Orientadora: Tais Freitas da Silva.

Coorientador: Wolfgang Kalkreuth.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2020.

1. Biomarcadores. 2. Formação Irati. 3.
Hidropirólise. 4. Geoquímica. I. Silva, Tais Freitas
da, orient. II. Kalkreuth, Wolfgang, coorient. III.
Título.

RESUMO

A Formação Irati tem sido objeto de muitos estudos devido as rochas de granulação fina que apresentam conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT) com potencial de geração de hidrocarbonetos (óleo e gás). O presente estudo correlaciona aspectos geológicos, petrográficos e geoquímicos de amostras de folhelho da Formação Irati coletadas em três locais, identificando possíveis variações no COT, ambientes deposicionais, composição da matéria orgânica e maturidade, a fim de determinar o potencial de geração de óleo e gás ao longo da Formação Irati e as variações regionais. As amostras foram coletadas em São Matheus do Sul, Paraná (14-300); Pouso Redondo, Santa Catarina (14-239) e Chico Lomã, Rio Grande do Sul (18-077). Para avaliar o potencial das amostras para geração de hidrocarbonetos foi realizada a análise de pirólise *Rock Eval* nas amostras cujos resultados mostram que a amostra 18-077 tem um bom potencial e as amostras 14-300 e 14-239 apresentam excelente potencial para geração de hidrocarbonetos. O Índice de Hidrogênio (IH) e o Índice de Oxigênio (IO) indicam querogênio Tipo I para as amostras 14-300 e 14-239, e Tipo III para amostra 18-077. Pela análise de refletância da vitrinita (Rrandom) observou-se que a matéria orgânica nas amostras originais 14-300 e 14-239 tem baixo grau de evolução térmica (imatura), enquanto a amostra 18-077 está matura. As razões de biomarcadores indicam diferenças na fonte e no ambiente deposicional. A distribuição de biomarcadores na amostra 18-077 indica contribuição de matéria orgânica terrestre, o que pode estar relacionado a uma paleoambiente deposicional deltaico, enquanto as amostras 14-300 e 14-239 estão relacionadas a ambientes lacustres. Foram realizados experimentos de hidropirólise em diferentes tempos (0, 16 e 72 horas) sob mesma temperatura (350 °C) para caracterizar o comportamento da matéria orgânica durante a maturação térmica. Os produtos dos experimentos, óleo expelido e betume, apresentaram diferentes concentrações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares. A concentração de compostos polares predomina no betume das amostras 14-300 e 14-239, enquanto o óleo gerado apresentou maior concentração de hidrocarbonetos saturados nas amostras 14-300 e 18-077. A análise das razões de biomarcadores também mostrou evolução do grau de maturação com o aumento do tempo dos experimentos.

Palavras chave: Formação Irati, biomarcadores, hidropirólise, maturação

ABSTRACT

The Irati Formation has been object of many studies due the fine-grained rocks which have levels of total organic carbon contents (TOC) with potential of generation of hydrocarbons (oil and gas). The present study correlate geological, petrographical and geochemical aspects of Irati shale samples collected at three locations, identifying possible variations in TOC, depositional environments, organic matter composition and maturity, in order to point out levels with potential for oil and gas generation and storage along the Irati interval and its regional variations. The samples were collected at São Matheus do Sul, Paraná (1-SM); Pouso Redondo, Santa Catarina (2-PR); and Chico Lomã, in Rio Grande do Sul (3-CL). To evaluated the potential of samples for hydrocarbon generation Rock Eval analysis was performed on the original samples prior to hydrous pyrolysis showing that sample 3-CL has a good potential and samples 1-SM and 2-PR have excellent potential for hydrocarbon generation. The Hydrogen Index (IH) and Oxygen Index (OI) indicate type I kerogen in the 2-PR and 1-SM samples, and type III for the 3-CL sample. The reflectance of Vitrinite (R_{random}) indicate immaturity in samples 1-SM and 2-PR, while the sample 3-CL is mature. Biomarker ratios indicate differences in source and depositional environments. The biomarker distribution in sample 3-CL points to terrigenous contribution, suggesting a possible deposition in a deltaic environment, whereas biomarker distribution in samples 1-SM and 2-PR suggest a lacustrine environment. Hydrous pyrolysis experiments applying different times (0, 16 and 72h) at same temperature (350°C) were performed to characterized the behavior of the organic matter during thermal maturation. The products of experiments (expelled oil and bitumen) showed different concentrations of saturated, aromatic and polar compounds. The concentration of heavy compounds predominate in the bitumen of samples 1-SM and 2-PR. The expelled oil showed a higher concentration of saturated compounds in samples 1-SM and 3-CL. The biomarker ratios analysis also showed a positive correlation with the increase in time of experiments.

Keywords: Irati Formation, biomarkers, hydrous pyrolysis, maturity

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1. Bacias com reservas não convencionais (folhelhos) estimadas e comprovadas no mundo.(https://geopoliticadopetroleo.wordpress.com/reservas-petroliferas/bp-oil_chart_map_proved_oil_reserves_560/ . Acessado em 13/02/2020).	11
Figura 2. Localização das Bacias sedimentares brasileiras (modificado de Misuzaki & Thomaz-Filho, 2004).	13
Figura. 3. Localização e subdivisão estratigráfica da Bacia do Paraná (modificada de Milani, 1997).....	18
Figura. 4 Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, indicando a posição da Formação Irati (modificado de Milani, 2007).	21
Figura 5. Os dois membros da Formação Irati representados na sua forma mais comumente encontrada na Bacia do Paraná. A espessura da formação varia de 20 a 70 m ao longo da bacia sedimentar (modificado de Milani <i>et al.</i> , 2007).....	24
Figura 6. Localização das amostras na Bacia do Paraná.	26
Figura 7. Microscópio LEICA usado para aquisição dos dados de refletância da vitrinita.	29
Figura 8. Exemplo de gráfico obtido a partir da análise de Pirólise Rock Eval, onde estão representados os picos S1, S2, S3 e T _{max} (Fonte: http://wiki.aapg.org).	30
Figura 9. Diagrama do tipo Van Krevelen modificado baseado na razão de Índice de Hidrogênio vs Índice de Oxigênio. Os quatro tipos de querogênio evoluem em curvas diferentes em relação a maturação. As setas apontam em direção ao aumento da maturação. (modificado de Hunt, 1996).	32
Figura 10. Reatores utilizados para realização dos experimentos de hidropirólise. ...	33
Figura 11. Separação do óleo e água, após o experimento de hidropirólise.....	34
Figura 12. Índices de Hidrogênio e Oxigênio plotados no Diagrama do tipo Van Krevelen.	39
Figura 13. Diagrama das razões da isomerização do C29 esterano regular para as amostras originais e no óleo gerado na hidropirólise.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de gás não convencional na América Latina em trilhões de pés cúbicos (Fonte: Jeremy Martin e Vanessa Orco, “Shale Gas en América Latina”: http://energiaadebate.com/shale-gas-en-america-latina/ acessada em 14/08/2019).	15
Tabela 2. Indicadores do potencial gerador de hidrocarbonetos de uma rocha baseados no teor de COT (Peters e Cassa, 1994).	27
Tabela 3. Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica a partir da refletância da vitrinita segundo Tissot e Welte (1984) e Peters e Cassa (1994).	28
Tabela 4. Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica (Peters e Cassa, 1994).	31
Tabela 5. Parâmetros que definem o tipo de querogênio e seus respectivos produtos (Peters e Moldowan, 1993).	32
Tabela 6. Resultado das análises de Pirólise Rock Eval e petrografia das amostras originais e amostras residuais após os experimentos de hidropirólise.....	38
Tabela 7. Composição dos produtos gerados pela hidropirólise e extraídos das amostras hidropirolisadas.....	40

SUMÁRIO

1.	Estrutura da Dissertação	10
2.	Introdução.....	11
2.1.	Reservatórios não-convencionais.....	14
2.2.	Reservas de <i>Shale Gas</i> no mundo e na América do Sul.....	14
3.	Justificativa	15
3.1.	Objetivos.....	18
3.2.	Objetivos Específicos	19
4.	Estado da Arte.....	19
4.1.	Contexto Geológico - Bacia do Paraná.....	19
4.2.	Contexto Geológico – Formação Irati	22
5.	Metodologia	25
5.1.	Amostras	25
5.2.	Carbono Orgânico Total (COT).....	27
5.3.	Refletância da Vitrinita.....	28
5.4.	Pirólise <i>Rock Eval</i>	29
5.5.	Experimentos de Hidropirólise	33
5.6.	Extração do Betume	34
5.7.	Cromatografia Líquida em Coluna	35
5.8.	Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massa	35
6.	Resumo dos resultados e discussões	36
6.1.	Caracterização das Amostras.....	36
6.2.	Hidrocarbonetos	39
6.2.1.	Composição.....	40
6.2.2.	Biomarcadores.....	40
6.3.	Maturação da Matéria Orgânica	41
7.	Conclusões.....	43
8.	Referências	44

9.	Carta de submissão.....	48
10.	Artigo Científico	49

1. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação de mestrado está estruturada em 1 (um) artigo submetido em periódico classificado nos estratos Qualis-CAPES A3. A sua organização compreende as seguintes partes principais:

- **TEXTO INTEGRADOR:** Texto Integrador composto pelos seguintes capítulos:
 - a) Introdução com a formulação do problema de investigação e a hipótese;
 - b) Justificativa e objetivos da pesquisa;
 - c) Estado da arte do tema da pesquisa;
 - d) Contexto geológico da área;
 - e) Materiais e métodos utilizados;
 - f) Resumo dos principais resultados obtidos, interpretações desenvolvidas nos artigos e discussão integradora dos resultados;
 - g) Conclusões;
 - h) Referências bibliográficas.
- **Artigo:** Corpo Principal da Dissertação, constituído do artigo conforme os itens 1.1; 1.2 e/ou 1.3 da norma 118

2. Introdução

A indústria de óleo e gás natural é conhecida, um dos principais mercados reguladores da economia e geopolítica mundial, tamanha a importância que ela passou a exercer na sociedade a partir de suas primeiras descobertas exploratórias, em meados de 1870, pelo milionário norte-americano John D. Rockefeller. A partir disto, a utilização do óleo e gás se tornou essencial para evolução e transformação da civilização na forma como a vivemos hoje, exercendo um papel fundamental não só na matriz energética dos países, como também se tornou essencial para produção de diversos produtos derivados. Com a evolução e desenvolvimento desta indústria, a busca por novos recursos gerou descobertas de novas reservas não convencionais, onde os hidrocarbonetos são gerados e armazenados em folhelhos ricos em matéria orgânica. Reservatórios não convencionais de óleo estão distribuídos em escalas diferentes no mundo (Fig. 1), sendo já amplamente explorados na América do Norte.

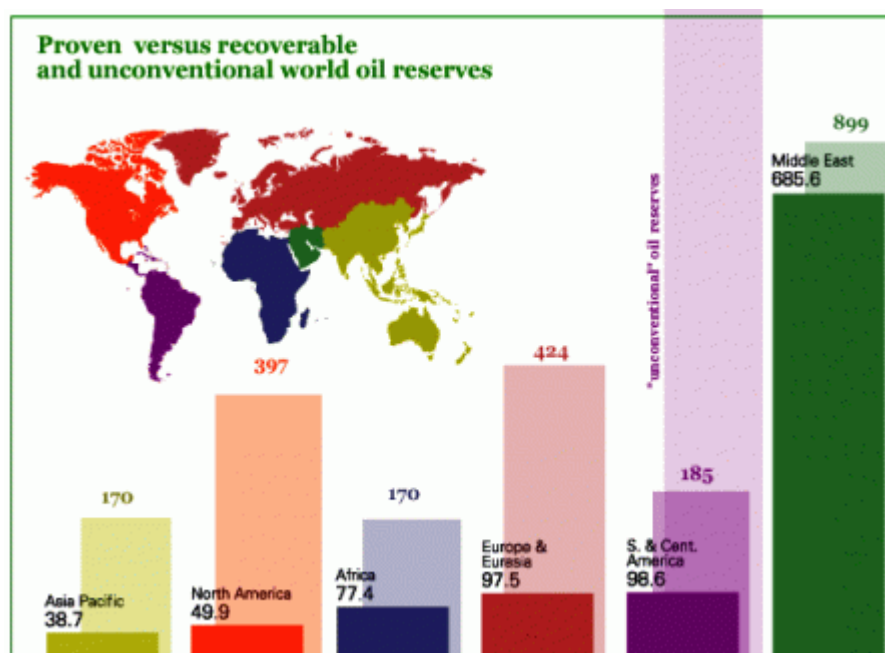


Figura. 1. Bacias com reservas não convencionais (folhelhos) estimadas e comprovadas no mundo. (https://geopoliticaopetroleo.wordpress.com/reservas-petroliferas/bp-oil_chart_map_proved_oil_reserves_560/. Acessado em 13/02/2020).

O Brasil iniciou neste mercado de procura e exploração de reservas de óleo e gás no fim da década de 30, a partir de uma campanha do governo para nacionalização dos bens existentes no subsolo.

Em 1939, foi realizado o primeiro poço exploratório em território nacional, na bacia do Recôncavo, denominado de poço de Lobato. Com isso, o Conselho Nacional do Petróleo, criado pelo presidente Getúlio Vargas em 1938, ganhou força e intensificou os trabalhos na região, gerando o campo de Candeias, na Bahia, o primeiro poço comercialmente viável do Brasil (ANP, 2019). Mais tarde, em 1953, a PETROBRAS é criada e a indústria do petróleo e combustíveis fósseis começa sua evolução definitiva.

A partir da descoberta dos campos de óleo e gás do pré-sal na Bacia de Santos, em 2007, o país ganhou destaque perante o cenário mundial de combustíveis fósseis, e ocupa hoje uma posição importante, pelo fato da descoberta de grandes reservas de óleo e gás nas bacias sedimentares *off-shore* (ANP, 2019).

O Brasil possui diversas bacias sedimentares (Fig. 2), sendo atualmente muitas delas são consideradas potenciais reservatórios não convencionais, com formações ricas em matéria orgânica e de largas extensões laterais e verticais, níveis de maturação suficientes e armadilhas para armazenar óleo e gás, sendo principalmente as bacias do Paraná, Recôncavo, São Francisco, Solimões, Parecis e a bacia do Paranaíba, também geradoras de óleo e gás convencional.



Figura 2. Localização das Bacias sedimentares brasileiras (modificado de Misuzaki & Thomaz-Filho, 2004).

A região sul do Brasil, que abrange os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, está inserida no contexto geológico da Bacia do Paraná, uma das maiores bacias sedimentares brasileiras, com formações ricas em matéria orgânica, como as formações Ponta Grossa, de idade Devoniana, e Rio Bonito e Irati, de idade Permiana. A Formação Rio Bonito é conhecida pela exploração de suas camadas de carvão há muitas décadas, sendo a responsável pela produção do carvão brasileiro, enquanto que as formações Ponta Grossa e Irati apresentam folhelhos ricos em matéria orgânica. Na cidade de São Matheus do Sul, no Paraná, existe a exploração destes folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Irati, onde eles são pirolisados (aquecidos), convertendo o querogênio em óleo e gás, numa unidade da PETROBRAS, denominada de PETROSIX, que faz uso desse recurso desde 1972.

A quantificação do potencial de geração de hidrocarbonetos através de estudos geológicos detalhados em vários pontos da Formação Irati, é um dos passos para a determinação da viabilidade econômica de extração deste recurso energético, podendo trazer benefícios socioeconômicos e impacto positivo na economia, não só na região, mas em todo Brasil.

2.1. Reservatórios não-convencionais

Reservatórios não convencionais são aqueles onde os hidrocarbonetos acumulam-se em rochas de permeabilidade muito baixa, e na maioria das vezes a extração do óleo/gás somente se torna possível através de alguma estimulação artificial. Quando se trata de um reservatório em folhelhos, essa permeabilidade é aumentada através do *fracking* (fraturamento hidráulico), técnica na qual a rocha é fraturada através da injeção de fluídos a alta pressão, para que os hidrocarbonetos possam ser extraídos.

2.2. Reservas de gás de folhelho (*Shale Gas*) no mundo e na América do Sul

As reservas de *shale gas*, por exemplo, armazenadas em extensas camadas de folhelho de granulação fina, porosas e pouco permeáveis, conforme a estimativa do relatório da EIA, 2013, ultrapassam 7 quatrilhões de metros cúbicos (10^{15} m³) em todo planeta. Atualmente, o gás proveniente do folhelho é explorado comercialmente pelo Canadá, China e principalmente pelos Estados Unidos, que iniciou a exploração de gás de folhelho no início do século XX e, com a modernização das técnicas de exploração, especialmente o *fracking* (faturamento hidráulico), tornou o gás natural não convencional um de seus principais recursos energéticos, tendo destaque o campo de gás do folhelho Barnett, 2º maior produtor de gás natural do país em 2009, representando 6% de todo gás explorado nos Estados Unidos.(EIA, 2009).

Nos últimos anos, a utilização deste recurso energético começou a ser investigado na América do Sul. A Tabela 1, mostra os valores estimados de gás não convencional recuperável em países sul americano.

Tabela 1. Potencial de gás não convencional na América Latina em trilhões de pés cúbicos (Fonte: Jeremy Martin e Vanessa Orco, “Shale Gas en América Latina”: <http://energiaadebate.com/shale-gas-en-america-latina/> acessada em 14/08/2019).

PAÍS	POTENCIAL DE GÁS DE FOLHELHO (TPC)	GÁS NÃO CONVENCIONAL RECUPERÁVEL (TPC)
ARGENTINA	2.732	774
MÉXICO	2.366	681
BRASIL	906	226
CHILE	287	64
PARAGUAI	249	62
BOLÍVIA	192	48
URUGUAI	83	21
COLÔMBIA	78	19
VENEZUELA	42	11

O exemplo mais próximo ao Brasil é a Argentina, que apresenta o maior potencial de gás de folhelho do continente (Tabela 1), é também o país sul americano mais avançado no aproveitamento de suas reservas não convencionais. Na Bacia de *Neuquén*, norte da Patagônia Argentina, na Formação *Vaca Muerta*, conhecida pela exploração de petróleo no país, descobriu-se em 2010 o potencial para *shale gas* em seus folhelhos, que cobrem uma área de 30.000km². Com isso, as reservas estimadas pela *EIA* (2013) nesta formação são próximas de 8,7 trilhões/m³, e desde 2012 a Argentina faz o uso deste recurso energético.

3. Justificativa

Combustíveis fósseis tornaram-se, ao longo de muitas décadas, essenciais a evolução e desenvolvimento da sociedade, da maneira como a conhecemos. Eles estão presentes no mundo moderno nas mais variadas formas e produtos, sendo essenciais ao mercado e as necessidades de consumo da população. Atualmente, apesar da busca por alternativas aos combustíveis fósseis, devido aos iminentes problemas causados pelo aquecimento global, ele ainda é considerado o recurso energético mais importante e abundante conhecido. Apesar de ser um agente poluente e a busca por fontes renováveis de energia seja cada vez maior, seu ápice de exploração e produção deverá ser atingido em 2030 (ANP, 2018), principalmente devido ao crescimento do uso de combustíveis fósseis pelos países que hoje são considerados em desenvolvimento e estão cada vez mais industrializados.

Segundo o relatório de 2013 da *Energy Information Administration* (EIA), as reservas de hidrocarbonetos no mundo perfazem um total de 32% de gás e 10% de óleo contidos em folhelhos betuminosos, estando o Brasil em 10º no ranking de reservas não convencionais, com 6,93 trilhões/m³ de gás nas bacias do Paraná, Parnaíba, Amazonas e Solimões totalizando uma área de 3.100.000km². Já em 2014, em relatório da Agência Nacional do Petróleo (ANP), foram acrescentadas as bacias do Acre, Parecis, Alto- Tapajós, Pantanal, Bananal, São Francisco e Marajó, aumentando o potencial estimado de geração de gás não convencional para 14 trilhões/m³ em 7.100.000km².

Mais recentemente, em 2016, o relatório do Comitê Temático de Meio Ambiente (CTMA), em parceria com o Ministério de Minas e Energia (MME) e a ANP, aponta para a possibilidade de produção de 4,5 trilhões/m³ de gás de folhelho até 2050, sendo produzido em bacias terrestres brasileiras.

Atualmente o projeto da Rede de Pesquisa e Desenvolvimento em Gás Não Convencional no Brasil (GASBRAS), no qual este trabalho faz parte, financiado pelo Governo Federal através do Ministério da Ciência e Tecnologia e com a participação de cinco institutos federais: Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Técnicas Analíticas Aplicadas à Exploração de Petróleo e Gás – INCT-PETROTEC, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Geofísica do Petróleo – INCT-GP, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente – INCT E&A, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Óleo e Gás – INOG e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – Recursos Minerais, Água e Biodiversidade - INCT-Acqua, tem como objetivo realizar uma avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos e armazenamento de gás natural associado a folhelhos nas bacias sedimentares brasileiras, e para isso diversos fatores estão sendo observados.

Um dos principais fatores é a quantidade de matéria orgânica presente na constituição da rocha, que precisa ter uma quantidade de Carbono Orgânico Total (COT) acima de 1% (em peso) (USDE, 2009), sendo que este valor estando acima de 4% (Peters & Cassa, 1994) já pode ser considerado como excelente para produção de hidrocarbonetos.

Outro fator importante para avaliação do potencial gerador é o tipo de matéria orgânica presente no folhelho, identificado como querogênio, que caracteriza-se por ser o produto da diagênese e fração insolúvel da matéria orgânica presente nas rochas. Tisso e Welte (1984) definem 3 tipos de querogênio: Tipo I, derivado de matéria orgânica lacustre e marinha, com elevado potencial para geração de óleo;

Tipo II, proveniente de matéria orgânica marinha ou mista, com potencial para geração de óleo e gás; Tipo III, classificado como matéria orgânica de origem predominantemente continental, de baixo potencial de geração de óleo.

A maturação da matéria orgânica também se faz necessária para observar o potencial de geração de hidrocarbonetos da rocha, onde há necessidade de o folhelho estar soterrado em uma condição de pressão e temperatura que levam à transformação da matéria orgânica em gás e óleo. É importante destacar a influência de intrusões magmáticas próximas à camada de folhelho (Souza *et al.*, 2008), ocorrência muito comum nas bacias sedimentares brasileiras, cujo calor afeta o grau de maturação, podendo tornar a matéria orgânica madura ou tornar a rocha improdutivo, devido ao aumento excessivo da temperatura no local.

A Bacia do Paraná (Fig. 3), sendo uma das maiores bacias sedimentares do Brasil possui um potencial elevado para geração de óleo e gás. Trabalhos prévios (Araújo, 2001; Lavina, 1991; Mendonça Filho, 1994; Araújo *et al* 2000; Santos *et al* 2006; Souza *et al* 2008; Dos Reis *et al*, 2018) mostram que teor e o tipo da matéria orgânica do folhelho da Formação Irati apresenta bons parâmetros para geração de hidrocarbonetos devido ao alto conteúdo de carbono orgânico total (COT) na rocha, o que faz com que seja considerado a formação com maior potencial de geração de hidrocarbonetos dentro da Bacia do Paraná.

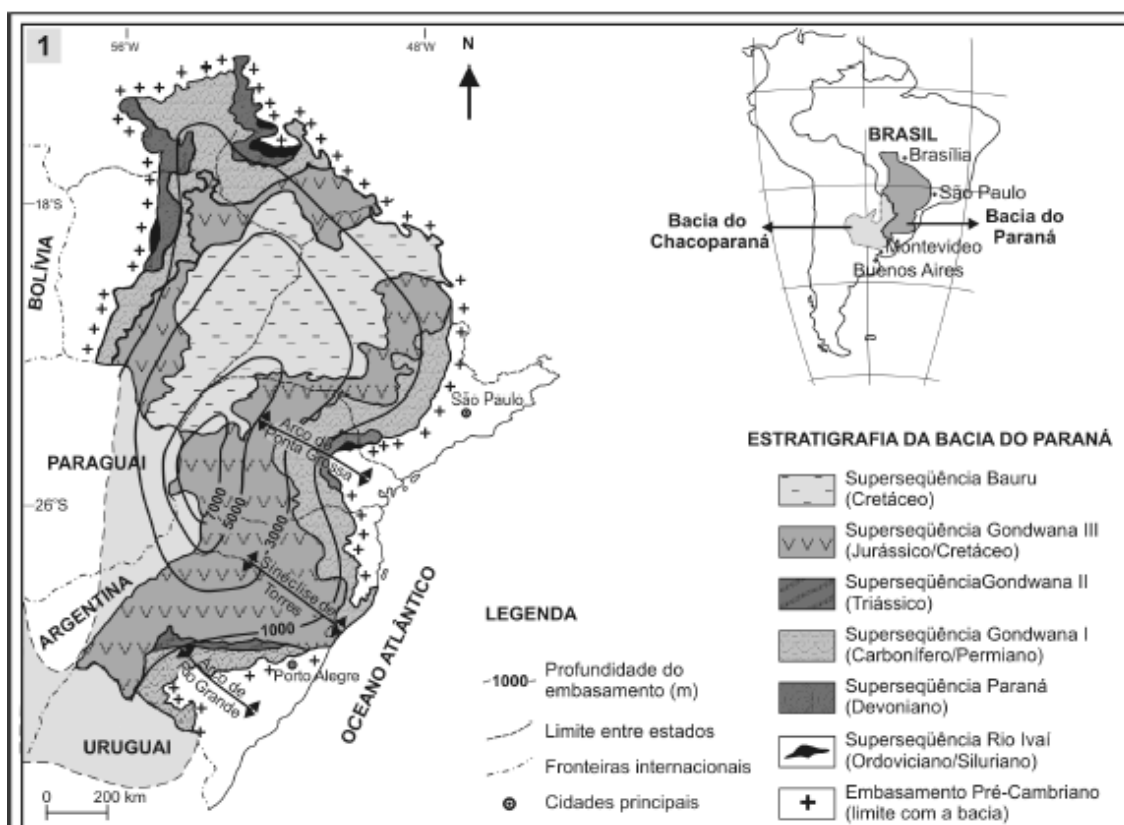


Figura. 3. Localização e subdivisão estratigráfica da Bacia do Paraná (modificada de Milani, 1997).

Sendo o Brasil um país em pleno desenvolvimento, econômico e industrial, e somando-se a isso a possibilidade de tornar-se uma das potências mundiais de energia, devido ao seu tamanho territorial e de suas bacias sedimentares, a investigação do potencial dos folhelhos betuminosos brasileiros pode ser favorável para o desenvolvimento econômico.

Deste modo, trabalhos e pesquisas direcionados a estas rochas da Formação Irati, com foco no potencial de geração de hidrocarbonetos, podem colaborar para o desenvolvimento e aplicação destes recursos não convencionais na matriz energética do país.

3.1. Objetivos

O presente estudo tem como objetivo realizar a caracterização geoquímica e petrográfica da Formação Irati em três locais diferentes na porção sul da Bacia do Paraná: São Matheus do Sul, no Paraná; Pouso Redondo, em Santa Catarina; e Chico Lomã, no Rio Grande do Sul, identificando possíveis variações no COT e na maturidade da matéria orgânica, a fim de verificar as variações regionais do potencial de geração de hidrocarbonetos dos folhelhos betuminosos da formação.

3.2. Objetivos Específicos

- Determinar o tipo de matéria orgânica (MO) e potencial de geração de hidrocarbonetos por análise de Pirólise *Rock Eval*.
- Obter o grau de maturação da MO através da análise de microscopia com luz branca refletida.
- Realizar experimentos de hidropirólise em diferentes tempos para avaliar o grau de transformação da MO com o aumento da maturação.
- Analisar os biomarcadores presentes nas amostras e nos produtos gerados pelos experimentos de Hidropirólise (óleo e betume).

4. Estado da Arte

4.1. Contexto Geológico - Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma bacia sedimentar do continente sul-americano com uma área próxima de 1.500.000 km² localizada na porção meridional do Brasil (Fig. 4), onde abrange os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. Estende-se ainda pela região nordeste da Argentina, norte do Uruguai e Paraguai oriental, onde se torna Bacia do Chaco-Paraná (Zalán *et al.*, 1990).

A coluna estratigráfica da bacia (Fig. 4) é composta por um regime sedimentar- magmático, onde a espessura máxima gira em torno de 7 mil metros no depocentro, que coincide com a calha do rio Paraná (Milani *et al.*, 2007). Milani (1997) separou o registro estratigráfico em seis unidades de ampla escala ou Supersequências (Vail *et al.* 1977). Cada unidade representa pacotes rochosos com intervalos de duração de dezenas de milhões de anos entre discordâncias regionais. São as 6 unidades: Rio Ivaí (Ordoviciano- Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico a Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). O registro total representa um intervalo entre 450-65 Ma (Fig. 4). As três primeiras supersequências são de sedimentos relacionados a ciclos transgressivo-regressivos resultantes da oscilação do nível relativo do mar no Paleozoico, e as outras correspondem a pacotes de sedimentos continentais associados a rochas ígneas.

A supersequência Rio Ivaí é composta por 3 unidades (Fig. 4): Alto Garças, Iapó e Vila Maria (Assine *et al.*, 1994). A Formação Alto Garças é basicamente

arenosa, com até 300 m de espessura. Já a Formação Iapó tem 20 m de espessura, sendo composta por diamictitos com clastos e blocos de rochas originários de diversas fontes, apresentando matriz areno-argilosa. Ocorre com grande extensão lateral na bacia e define um marco estratigráfico, já que é relacionado com a glaciação neo-ordoviciana que ocorreu no supercontinente Gondwana. Por fim, a Formação Vila Maria é uma unidade argilosa com grande conteúdo fossilífero, sendo um marco cronoestratigráfico e seus pelitos, marcadores da maior inundação desta supersequência, apresentando mais de 1000 m de espessura em seu depocentro.

A supersequência Paraná (Fig. 4), com até 800 m de espessura, compreende a formação Furnas, composta de arenitos quartzosos médios a grossos, com forte presença de caulinita e o típico “arenito Furnas”, com estratificações cruzadas de diversas naturezas. Traços fósseis de Trilobitas (Assine, 1996) indicam uma deposição em plataforma marinha rasa. Em direção ao topo da formação, arenitos finos com estratificação cruzada truncada por ondas se intercalam com a porção basal da Formação Ponta Grossa. Esta segunda unidade é argilosa, com quase 600 m de espessura, dividida em três membros: parte basal, interpretada como evento de máxima inundação do Devoniano na bacia; porção média, sendo uma seção regressiva de complexos deltaicos arenosos; porção final sendo um pacote de folhelhos rico em macro fósseis, que comprovam a idade devoniana.

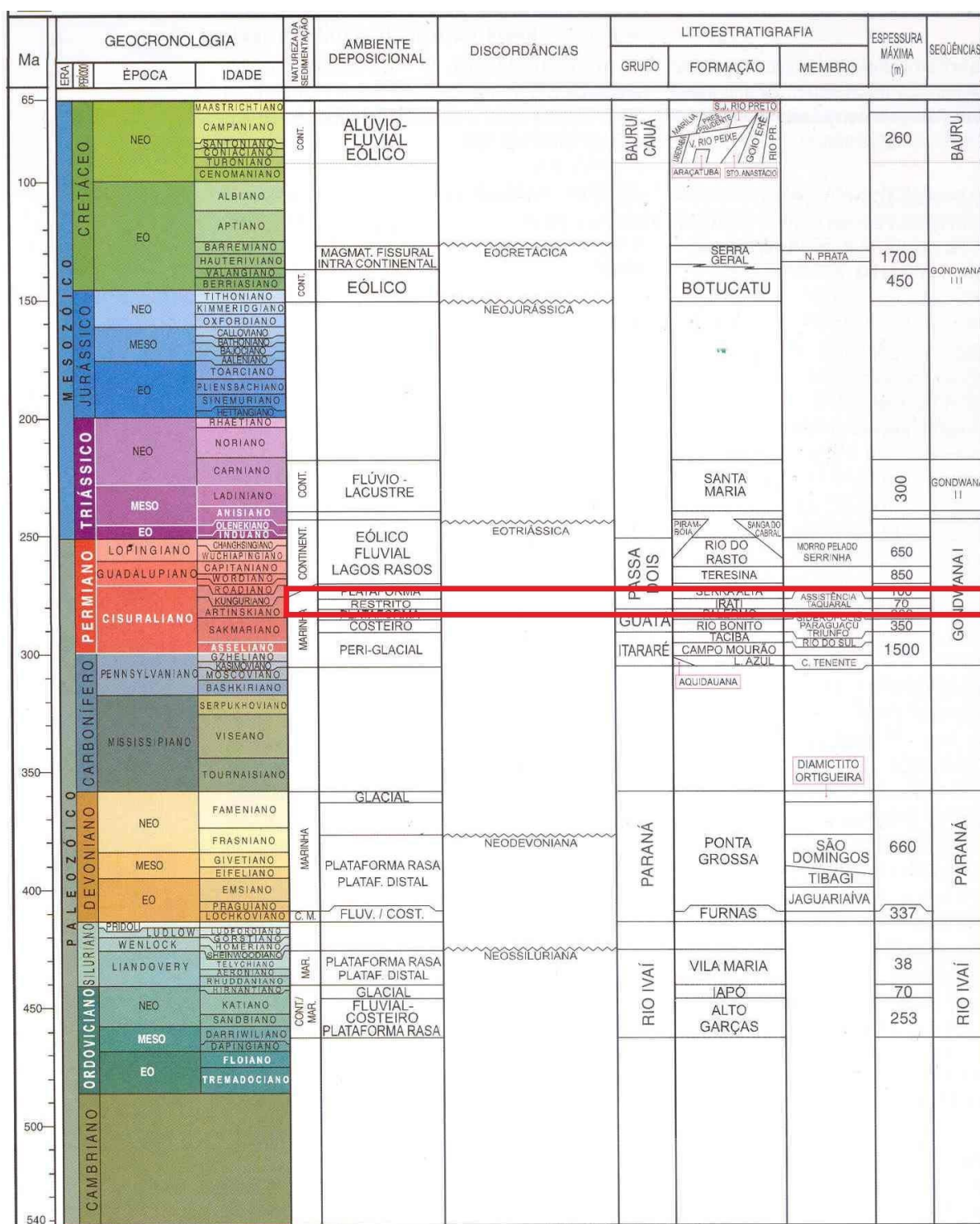


Figura. 4 Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, indicando a posição da Formação Irati (modificado de Milani, 2007).

A supersequência Gondwana I (Fig. 4) inicia com o Grupo Itararé, que é marcado por sedimentos glaciais marinhos e continentais, com até 1400 m de espessura, dominando o trato de sistema transgressivo. O Grupo Guatá inicia com a Formação Rio Bonito, um *front* deltaico arenoso com pacotes pelíticos alternados. A Formação Palermo marca a superfície de inundação máxima do Gondwana I e tem

composição silítico- pelítica. Acima desta formação inicia o Grupo Passa Dois, que inicia com a Formação Irati, composta por pelitos, margas e folhelhos betuminosos na porção sul da Bacia, e por calcários e evaporitos esporádicos na porção norte. Acima desta está a Formação Serra Alta (Fig. 4) com seus pelitos, que representa a última incursão marinha na Bacia do Paraná. A Formação Teresina e seus depósitos neríticos e costeiros marca uma forte continentalização da Bacia do Paraná. A Formação Rio do Rasto encerra a supersequência, e é constituída de arenitos e folhelhos flúvio-lacustres, acomodados na região central da bacia remanescente.

A Supersequência Gondwana II (Fig. 4) ocorre apenas na porção sul da Bacia do Paraná, restrita ao estado do Rio Grande do Sul e ao norte do Uruguai. Consiste apenas da Formação Santa Maria, composta por depósitos flúvio-lacustres de conglomerados, arenitos e folhelhos, com camadas menos representativas de calcrites e gipsita. Possui uma abundante fauna de répteis e mamíferos do Triássico Médio e Neotriássico (Barberena *et al.* 1985) .

A Supersequência Gondwana III, depositada no período entre o Jurássico e o Neocretáceo (Fig. 4), é composta pelos arenitos finos a médios da Formação Botucatu em sua porção inferior, sendo um registro de desertificação de grande escala do Gondwana, que antecederam o evento de ruptura do paleocontinente. Acima, a Formação Serra Geral, é uma pilha de sucessivos derrames basálticos a dacíticos, com mais de 1500 m de espessura em determinados locais, sobreposta aos sedimentos paleozóicos da Bacia do Paraná.

Por fim, a Supersequência Bauru (Fig. 4) apresenta depósitos conglomeráticos e arenitos de até 250 m de espessura, sendo os conglomerados compostos por clastos de litologia variada. Também ocorrem depósitos de menor porte de carbonatos e rochas magmáticas alcalinas (Fernandes e Coimbra, 1996). O espaço para acumulação de sedimentos nesta supersequência é resultado de reajustes flexurais negativos decorrentes da abertura do paleocontinente Gondwana, que originou a Formação Serra Geral.

4.2. Contexto Geológico – Formação Irati

O termo Irati foi primeiramente usado por White (1908), ao propor a coluna estratigráfica da Bacia do Paraná, para designar uma espessa sequência de folhelhos pretos, os quais continham fósseis de *Mesossaurus Brasiliensis* na seção tipo, próximo à cidade de Irati, no estado do Paraná. Mendes *et al.* (1966), ao descrever o *Mesossaurus* para o Relatório White, correlacionam estes fósseis com

outros equivalentes, encontrados nas bacias do continente africano, atribuindo assim ao “Folhelho Irati” a idade Permiana. Santos *et al.* (2006), usando o método de datação por U- Pb SHRIMP obtiveram a idade de 278.4 Ma para a base da Formação Irati, posicionando a mesma no Artinskiano médio a superior, com espessura média de 40 metros ao longo da formação, sendo a máxima de 70 metros (Mendes *et al.*, 1966).

Como já foi descrito no contexto da Bacia do Paraná, a Formação Irati está inserida na Supersequência Gondwana I (Fig. 4), sendo a parte basal do Grupo Passa Dois. A formação é composta por sedimentos finos, como siltitos, argilitos e folhelhos, por rochas carbonáticas e subordinadamente por conglomerados. Segundo Schneider *et al.* (1974), a Formação Irati pode ser dividida em dois membros: Taquaral e Assistência, que podem ser reconhecidos ao longo de praticamente toda Bacia do Paraná e estão apresentados esquematicamente na Fig. 5.

O Membro Taquaral, na porção basal da formação, é composto por siltitos e folhelhos, que, segundo Schneider *et al.* (1974), representam uma deposição em ambiente de baixa energia e marinho. Porém, por inexistência de fósseis típicos de água salgada, Petri & Fulfaro (1983) atribuem esta formação a uma deposição em ambiente lagunar. O Membro Assistência, topo da formação, é constituído de folhelhos, por vezes betuminosos, intercalados com horizontes de rochas com composição calcária dolomítica e siltitos (Fig. 5). No Brasil a Formação Irati aflora nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Goiás.

No Uruguai, a formação é chamada de Formação Mangrullo (Delaney & Goñi, 1963). Ao longo de sua extensão dentro da Bacia do Paraná, são observadas algumas variações faciológicas. No Rio Grande do Sul e no sul do Paraná, a Formação Irati é composta por duas sucessões de folhelhos betuminosos separadas por pelitos (argilitos, folhelhos cinza e siltitos cinza) e calcários, enquanto que em São Paulo, norte do Paraná e Santa Catarina, é composta por uma sucessão de folhelhos betuminosos, não betuminosos, calcários e dolomitos (Padula, 1968).

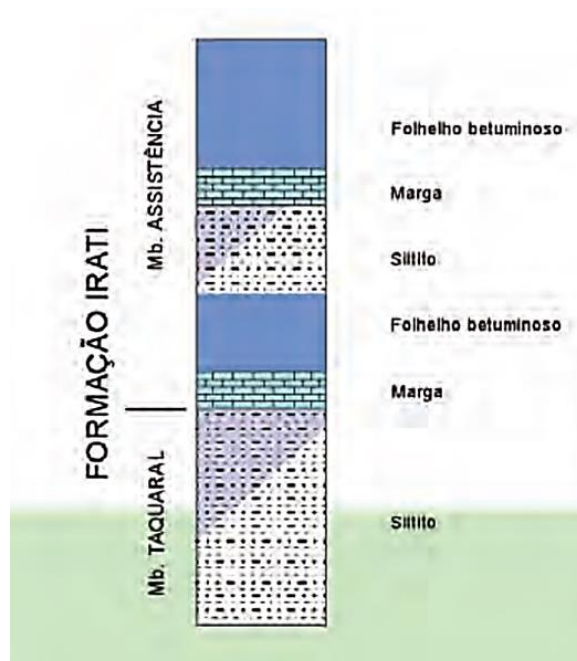


Figura 5. Os dois membros da Formação Irati representados na sua forma mais comumente encontrada na Bacia do Paraná. A espessura da formação varia de 20 a 70 m ao longo da bacia sedimentar (modificado de Milani *et al.*, 2007).

Em relação ao paleoambiente da Formação Irati, a maioria dos autores supõe que esta foi depositada em ambiente marinho (Beurlen, 1957; Schneider *et al.*, 1974; Holz *et al.*, 2010). O Membro Taquaral teria sido depositado em ambiente epicontinental (marinho raso), ficando abaixo do nível das ondas e com pouca ligação com o mar aberto, apresentando uma circulação melhor que o membro superior. O Membro Assistência, teria como paleoambiente um mar raso e muito extenso, com conexão para o oceano Pantalassa apenas no extremo sul da América do Sul, gerando uma estratificação das águas, sendo as mais densas, com maior salinidade, concentradas no fundo. A estagnação do ambiente favoreceu as águas do fundo e as mais superficiais de não se misturarem, permitindo assim um ambiente sapropélico no fundo, depositando os folhelhos betuminosos ricos em matéria orgânica (Beurlen, 1957; Lavina, 1991).

Os folhelhos betuminosos desta formação foram alvos de diversos estudos (Mendonça Filho, 1994; Araújo *et al* 2000; Santos *et al* 2006) devido ao seu alto teor de matéria orgânica, sendo potencialmente uma rocha geradora de óleo e gás. O nível de maturação da matéria orgânica por vezes é baixo, tendo atingido a maturação ideal em porções próximas ao depocentro, ou em regiões com intrusões de rochas ígneas (Mendonça Filho, 1994).

Trabalhos realizados anteriormente mostram teores elevados de matéria orgânica nos folhelhos da Formação Irati, principalmente no estado do Paraná, onde chega a atingir faixas entre 17,3% (Souza *et al.*, 2008) e 21% de Carbono Orgânico Total (Silva, 2007). Já no estado do Rio Grande do Sul, em trabalhos realizados na porção nordeste do estado, os folhelhos desta formação apresentaram baixo conteúdo de matéria orgânica, com teores máximos variando entre 2,95% (Souza *et al.*, 2008) até 3,08% de COT (Collares, 2015).

5. Metodologia

5.1. Amostras

Foram selecionadas 3 amostras de folhelho da Formação Irati, coletadas em diferentes locais da porção sul da Bacia do Paraná (Fig. 6). A amostra 18-077 foi selecionada do furo de sondagem CBM – 001- CL – RS, no nordeste do Rio Grande do Sul, a uma profundidade de 303,60 m. A amostra 14-239 é oriunda do estado de Santa Catarina, da cidade de Pouso Redondo, selecionada na profundidade de 35 m do furo de sondagem SRPR – 01. Por fim, amostra 14-300 é pertencente a mina do projeto PETROSIX, na cidade de São Matheus do Sul, coletada em uma frente de lavra a céu aberto.

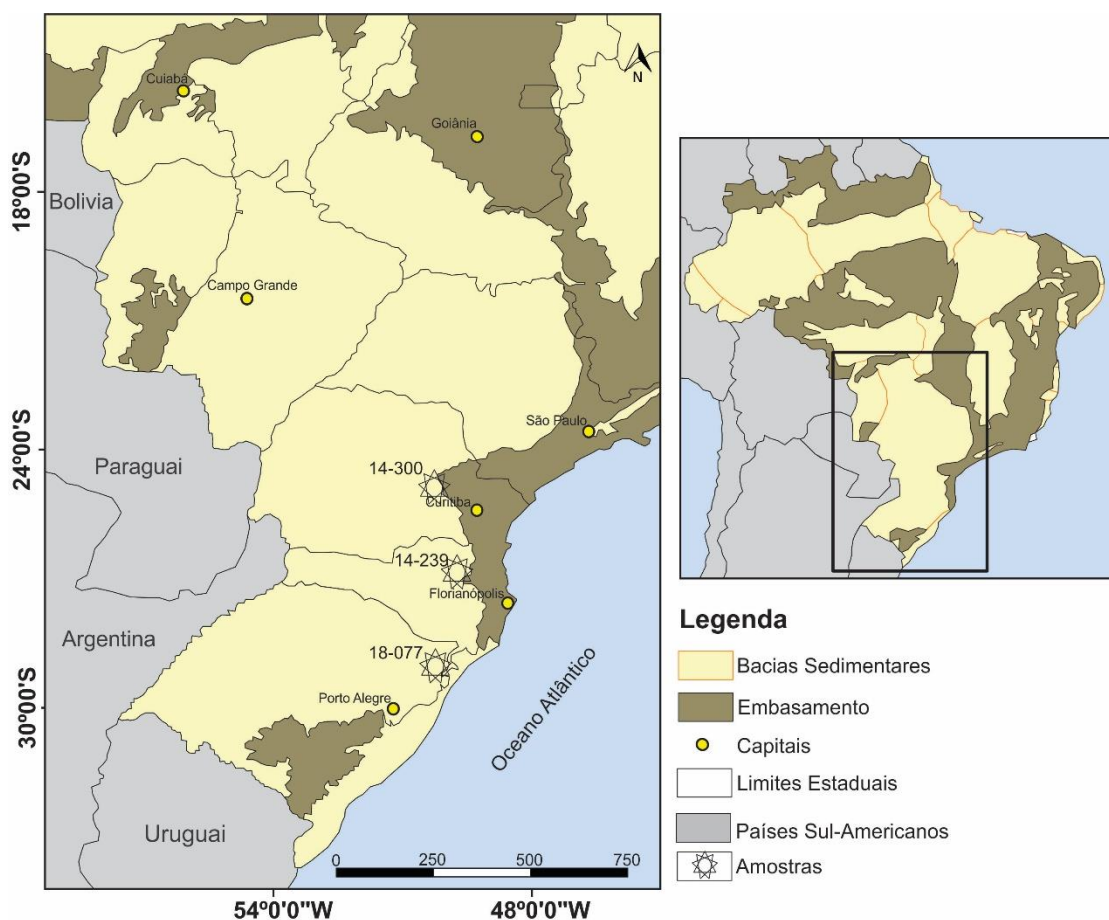


Figura 6. Localização das amostras na Bacia do Paraná.

Para análise de refletância da vitrinita, cada amostra foi cominuída em um triturador de mandíbulas e separada em peneiras. Após o quarteamento das amostras, 20 g da fração entre 1-2 mm foi utilizada para confeccionar o embutimento para petrografia (*plug*): o material foi colocado no fundo de uma forma plástica, untada com vaselina, e embutido com resina epóxi, na proporção de 80 vol.% de resina (Araldite GY279) e 20 vol.% de endurecedor (Aradur HY951).

Após o embutimento, os plugs foram submetidos a um desgaste na politriz automática (marca Buehler, modelo EcoMet4 com cabeçote de potência AutoMet2). Primeiramente, para o lixamento foram utilizados rebolos planos diamantados (grãos de 45 μm e 9 μm), utilizando limpeza de ultrassom após cada passo para evitar contaminação de grãos abrasivos no passo subsequente. Após o lixamento, no polimento foram utilizados pratos com panos de polimento Pellon com uma suspensão de alumina de 0,3 μm . O polimento final foi feito com uma suspensão de alumina de 0,05 μm , utilizando dois panos de seda sobre um pano Pellon. Finalmente as amostras foram lavadas em banho de ultrassom por dois minutos para remover os contaminantes do polimento.

Para as análises de COT e Pirólise *Rock Eval*, as amostras foram cominuídas em um triturador de mandíbulas, quarteadas e moídas em um moinho pulverizador e peneiradas até a fração menor que 200 *mesh* (74 μm).

5.2. Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total corresponde ao carbono orgânico que foi preservado na rocha, sendo considerado tanto o betume, que é a matéria orgânica solúvel, como também o querogênio, a matéria orgânica insolúvel em solventes orgânicos e reflete as condições pela qual a matéria orgânica passou no ambiente geológico onde foi depositada (Killops & Killops, 1994), e é um dos indicadores do potencial gerador de hidrocarbonetos de rochas geradoras (Tabela 2). O teor de COT é afetado durante sua maturação, diminuindo progressivamente ao longo do tempo pelos processos de catagênese e metagênese (Tissot & Welte, 1984).

Tabela 2. Indicadores do potencial gerador de hidrocarbonetos de uma rocha baseados no teor de COT (Peters e Cassa, 1994).

Potencial gerador	COT
Pobre	0- 0,5
Razoável	0,5-1
Bom	1-2
Muito bom	2-4
Excelente	>4

Para determinação do COT, as amostras foram tratadas com ácido clorídrico com o objetivo de eliminar os carbonatos inorgânicos presentes na composição da rocha. Em seguida, a amostra é lavada com água destilada para eliminação do ácido. Então, a amostra é seca em um forno de baixa temperatura (110 °C) por no mínimo 4 horas, ou até que o solvente não consiga extrair mais betume, e então pesada. Por fim, a amostra é submetida à combustão em um analisador LECO C230, onde é aquecida até uma temperatura de 1200°C na presença de oxigênio. Tanto o monóxido quanto o dióxido de carbono são gerados, sendo o monóxido de carbono convertido para dióxido de carbono por um catalisador. O dióxido de carbono então é medido por um *IR cell*, sendo a resposta em relação a massa comparada ao padrão com COT já conhecido. Este procedimento foi realizado no *Geological Survey of Denmark and Greenland*, em Copenhagen (Dinamarca).

5.3. Refletância da Vitrinita

A vitrinita é uma partícula existente em grande parte do querogênio sedimentar, sendo um maceral, classificação análoga aos minerais em uma rocha. Sua presença em rochas sedimentares com presença de matéria orgânica se deve ao fato da preservação de paredes de células de plantas, constituída de polímeros, celulose e lignina.

As partículas do grupo da vitrinita foram analisados em plugs confeccionados para cada amostra, através de medidas de refletância, que é o percentual da intensidade de um feixe de luz incidente refletido da superfície polida do maceral. O aumento da maturidade provoca um aumento da aromatização da estrutura das moléculas na vitrinita, que se correlaciona com um aumento da sua capacidade de reflexão. A maturação causa alterações na estrutura molecular, que aumentam a refletância da vitrinita exponencialmente com o aumento da temperatura (Tyson, 1995). As categorias de maturação estão enumeradas na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica a partir da refletância da vitrinita segundo Tissot e Welte (1984) e Peters e Cassa (1994).

Rrandom (%)	Maturidade
0.2- 0.6	Imaturo
0.6- 1.35	Maturo
>1.35	Supermaturo

As medidas de refletância foram realizadas em plugs, utilizando um microscópio óptico (Leica DM6000 M) com objetivas e oculares de aumento de 20x, utilizando óleo de imersão. O software de análise foi o programa FOSSIL. Os equipamentos utilizados estão localizados no Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (Fig. 7) do Instituto de Geociências da UFRGS.

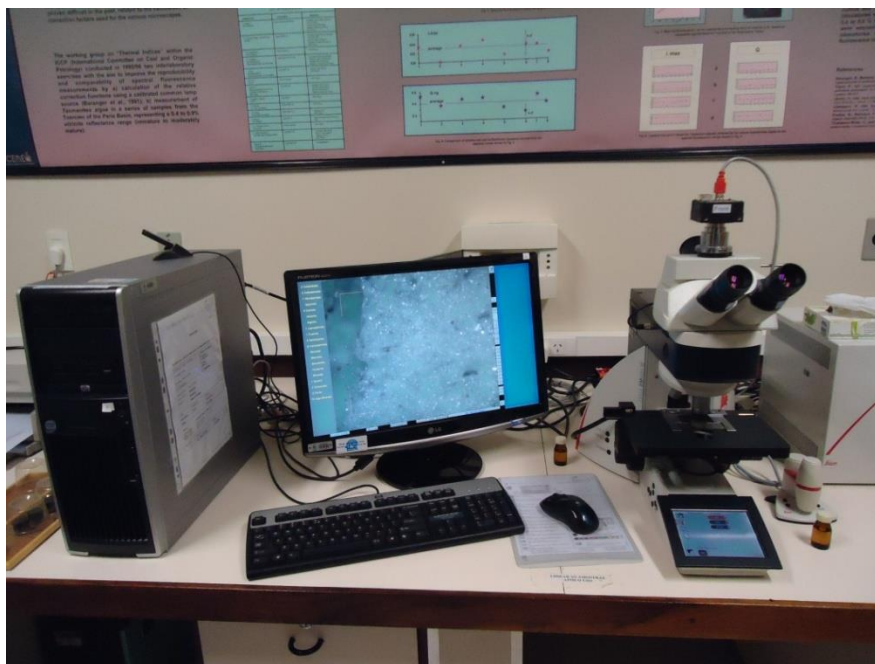


Figura 7. Microscópio LEICA usado para aquisição dos dados de refletância da vitrinita.

5.4. Pirólise *Rock Eval*

A pirólise “*Rock Eval*” é uma técnica analítica em que o processo de maturação da matéria orgânica é simulado em laboratório. Para esta análise foram utilizadas de 15 a 20 g de cada amostra pulverizada (80 *mesh*), as quais foram colocadas no cadinho do equipamento HAWK e são aquecidas a uma taxa de 25°C por minuto, até atingir 550°C. Na parte superior do forno existe um divisor de fluxo, que separa em duas partes iguais os gases liberados durante o aquecimento da matéria orgânica contida nas amostras. Uma parte é conduzida para análise no detector de ionização de chama (DIC) para medição de hidrocarbonetos, e a outra é conduzida a um sistema armazenador de dióxido de carbono (CO₂). No DIC são medidos os picos S1 e S2 (Fig. 8). O pico S1 é detectado a uma temperatura inferior a 300°C, e indica a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na rocha (mg HC/g rocha), ou seja, corresponde à quantidade de matéria de origem orgânica que pode ser extraída da rocha com a utilização de solventes orgânicos. O pico S2 é detectado em temperaturas entre 300 e 550°C, e representa a quantidade de hidrocarbonetos (mg HC/g rocha) gerados durante o craqueamento de matéria orgânica. Depois destes dois processos, o gás armazenado (CO₂) é quantificado. O pico gerado (S3) corresponde à quantidade de dióxido de carbono liberada pelo craqueamento do querogênio (mg CO₂/g rocha) e é quantificado por um detector de

condutividade térmica. A temperatura (T_{max}) medida no pico de máxima geração de hidrocarbonetos (S_2) reflete o grau de evolução térmica da matéria orgânica, representando seu estágio de maturação

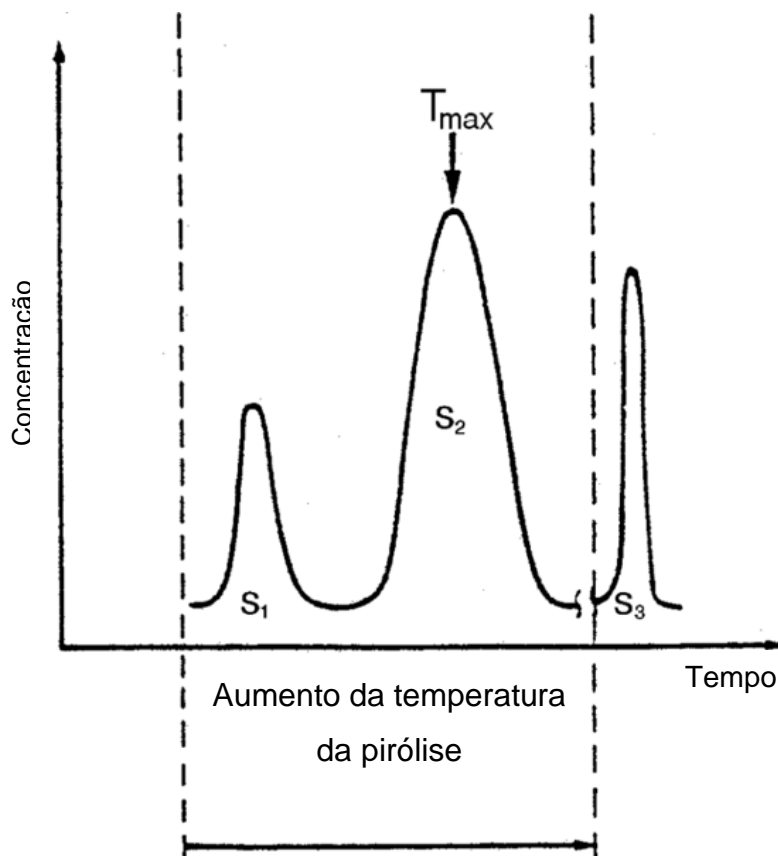


Figura 8. Exemplo de gráfico obtido a partir da análise de Pirólise Rock Eval, onde estão representados os picos S_1 , S_2 , S_3 e T_{max} (Fonte: <http://wiki.aapg.org>).

Os parâmetros de T_{max} e Índice de Produção (IP) indicam a maturidade térmica da matéria orgânica (Tabela 4), onde o T_{max} indica a temperatura de máxima geração de hidrocarbonetos durante o craqueamento do querogênio. O Índice de Produção (IP) é um indicador do processo de maturação da rocha, obtida a partir da relação S_1/S_1+S_2 , obtendo-se parâmetros de geração de hidrocarbonetos (Peter e Cassa, 1994).

Tabela 4. Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica (Peters e Cassa, 1994).

Tmax	IP	Maturidade
< 435°C	<0,1	Imaturo
435-445°C	0,1- 0,15	Brevemente Maduro
445°C- 450°C	0,25-0,40	Pico da maturação
450°C- 470°C	>0,40	Maturação tardia
>470°C	-	Supermaduro

Os resultados obtidos por Pirólise Rock Eval relacionados com os resultados de Carbono Orgânico Total (COT) permitem a identificação do tipo de querogênio existente na amostra (Espitalié *et al.*, 1985, Tissot & Welte, 1984). Através desta análise são determinados parâmetros de Índice de Hidrogênio (IH), obtido a partir da razão entre S2 e COT e Índice de Oxigênio (IO), obtido pela razão S3 e COT. Estes dois indicadores são utilizados para a identificação do tipo de querogênio, através do gráfico do tipo Van Krevlen (Fig. 9), podendo ser do Tipo I, II ou III (Peters e Moldovan, 1993) e do tipo IV (Bujak *et al.*, 1977) fornecendo a qualidade o tipo de matéria orgânica presente na rocha, assim como seu produto, seja óleo ou gás (Peters e Moldovan, 1993), conforme a Tabela 5. Este procedimento foi realizado no *Geological Survey of Denmark and Greenland*, em Copenhagen (Dinamarca).

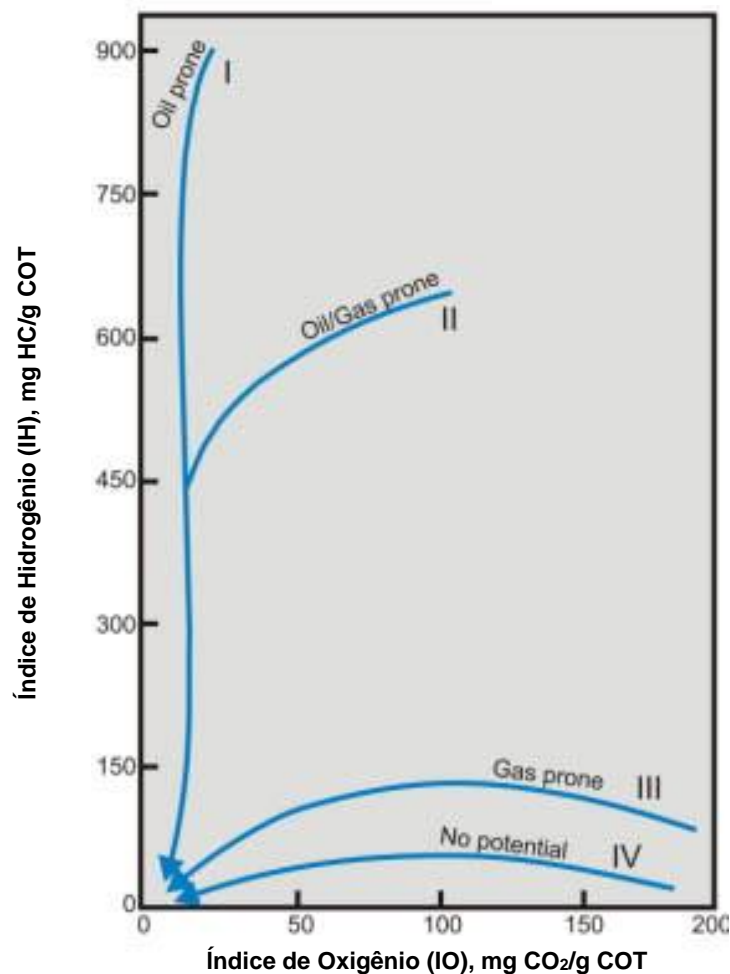


Figura 9. Diagrama do tipo Van Krevelen modificado baseado na razão de Índice de Hidrogênio vs Índice de Oxigênio. Os quatro tipos de querogênio evoluem em curvas diferentes em relação a maturação. As setas apontam em direção ao aumento da maturação. (modificado de Hunt, 1996).

Tabela 5. Parâmetros que definem o tipo de querogênio e seus respectivos produtos (Peters e Moldowan, 1993).

Tipo de Querogênio	HI	Produto
I	>600	Óleo
II	300- 600	Óleo
II/ III	200- 300	Óleo e gás
III	50- 200	Gás
IV	<50	-

5.5. Experimentos de Hidropirólise

O experimento de hidropirólise consiste na simulação da maturação da matéria orgânica em laboratório. Os equipamentos utilizados (Fig. 10) consistem em três reatores de 250 mL, três fornos de cerâmica para o aquecimento dos reatores e um controlador de temperatura COEL, mantendo uma taxa de aquecimento controlada de 3,7°C/ min.



Figura 10. Reatores utilizados para realização dos experimentos de hidropirólise.

Para realização dos ensaios, foi colocado 45 g de amostra de folhelhos da Formação Irati trituradas e peneiradas na granulação 1-2 cm dentro do reator com 250 mL. Neste mesmo reator, adicionou-se 86 ml de água destilada junto a amostra. Após, o reator foi fechado hermeticamente e nele foi passado fluxo do gás inerte argônio (Ar), de modo a retirar todo ar presente ainda dentro do sistema e manter a pressão interna de 27 *psi*.

Os experimentos foram realizados com temperatura constante de 350°C com diferentes tempos de duração (0, 16 e 72 horas). O ensaio realizado no tempo de 0 hora foi programado para cessar o aquecimento e desligar o forno assim que a temperatura atingisse 350°C.

Após o término de cada experimento, os gases gerados foram coletados e armazenados para análises futuras. Coletado o gás, o reator é aberto e a amostra é

retirada, juntamente com a água residual e o óleo gerado pela amostra. A água é medida e descartada, enquanto que a amostra residual (rocha hidropirolisada) é colocada para secagem a temperatura ambiente. O óleo gerado é separado da água através de um funil de decantação (Fig. 11), e quantificado.



Figura 11. Separação do óleo e água, após o experimento de hidropirólise.

5.6. Extração do Betume

O betume da amostra original e da rocha residual após hidropirólise foi extraído utilizando-se o equipamento Soxhlet e diclorometano:metanol (proporção 1:1) como solvente. Após o extrato orgânico (betume) foi concentrado em um sistema de rotaevaporador. Após a eliminação total do solvente por evaporação, o betume de cada amostra foi transferido para um frasco identificado e o betume quantificado.

5.7. Cromatografia Líquida em Coluna

O betume da rocha residual e os produtos gerados nos experimentos de hidropirólise foram submetidos a cromatografia líquida para obtenção de frações puras de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares, para posterior análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Para cromatografia líquida utilizou-se sílica gel Merck (0,063 - 0,2 mm), seguida de alumina Merck (0,063 - 0,2 mm), as quais foram previamente tratadas por extração em aparelhagem de Soxhlet com diclorometano PA por 48 horas. A sílica foi ativada em estufa a 120°C por 12 horas para a retirada de qualquer resíduo de água e de solvente. Após resfriamento, a sílica e a alumina foram mantidas em dessecador até o momento do uso (por no máximo uma semana).

O extrato orgânico foi adicionado no topo da coluna recheada com sílica (1,5 g) e alumina (3 g). Os hidrocarbonetos saturados foram eluídos com 20 mL de hexano (F1); hidrocarbonetos aromáticos com 20 mL de hexano/tolueno (8:2) (F2) e os compostos polares com 20 mL de uma solução de tolueno/MeOH (1:1) (F3). Cada fração foi recolhida em um balão e concentrada em evaporador rotatório. Após evaporação do solvente, foram transferidas para frasco de 2 ml previamente pesados para posterior análise cromatográfica.

5.8. Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massa

Os hidrocarbonetos saturados foram analisados em um cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 7890A equipado com amostrador automático e acoplado a espectrômetro de massas quadrupolar (EM) Agilent (5975C MDS), equipado com gás carreador hélio a 1,2 mL/min, em módulo de vazão constante. Coluna capilar DB-5 Agilent Technologies, EUA (J & W; 5% fenil, 95% metilsilicone, 30 m x 0,25 mm d.i.; $df = 0,25 \mu\text{m}$). Temperatura do injetor foi de 290 °C, e modo de injeção sem divisão de fluxo com volume de injeção de 1 μl . No Modo monitoramento seletivo de íons a programação de temperatura do CG foi: temperatura inicial do forno de colunas 80 °C (3 min), em seguida programada para elevar-se a 150 °C a 35 °C /min, depois a 310 °C a 3 °C/min (15 min). Temperatura da linha de transferência 300 °C. No modo varredura linear a programação de temperatura do CG foi: temperatura inicial do forno de 40 °C (1 min), em seguida programada para elevar-se a 300 °C a 6 °C /min (25 min). Temperatura da linha de transferência 300 °C. Condições de operação do Espectrômetro de Massas:

temperatura da fonte iônica, 280 °C; temperatura da interface, 300 °C; temperatura do quadrupolo, 150 °C; voltagem de ionização, 70 eV. A identificação dos compostos foi realizada pela análise dos espectros de massas, tempo de retenção dos compostos e comparação com dados da literatura.

6. Resumo dos resultados e discussões

6.1. Caracterização das Amostras

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos na análise petrográfica e geoquímica das amostras originais e das amostras submetidas aos experimentos de hidropirólise sob uma temperatura de 350° C nos tempos de 0, 16 e 72 horas.

As 3 amostras originais apresentaram valores de COT (Tabela 7) de 1,58% para amostra 18-077; 12,38% para amostra 14-239 e 19,38% para amostra 14-300. Estes valores indicam que a amostra 18-077 apresenta bom potencial para geração de hidrocarbonetos, enquanto que as outras duas amostras podem ser classificadas como excelentes geradoras, de acordo com o conteúdo de carbono orgânico.

As medidas de refletância da vitrinita (Tabela 6) apontam para um nível maduro para amostra original 18-077, com Rr 0,7%, enquanto que as amostras originais 14-300 e 14-239 apresentam Rr= 0,45, sendo classificadas como imaturas. A medida que as amostras foram submetidas aos experimentos de hidropirólise, todas apresentaram um comportamento de evolução de maturação da matéria orgânica, onde as amostras 14-300 e 14-239 atingiram maturidade nos experimentos de 16h e 0h, respectivamente. Os valores de Tmax apontaram para amostras maduras somente após a hidropirólise.

Os hidrocarbonetos livres na rocha, indicados no parâmetro S1 (Tabela 7), apresentam valores de 1,02 mg HC/g rocha para amostra 18-077, enquanto que a amostra 14-239 mostra o valor de 4,78 mg HC/g rocha. O valor mais elevado de S1 é obtido na amostra 14-300, com 7,45 mg HC/g rocha. O S1 apresentou queda significativa dos valores nas amostras residuais dos experimentos de hidropirólise, indicando um decréscimo dos hidrocarbonetos livres na rocha com o aumento da maturação.

Os valores de S2 (Tabela 7), considerado o potencial de geração da rocha, por ser quantificado como os hidrocarbonetos originados pela quebra do querogênio durante a pirólise, apresentam valores elevados nas amostras 14-239 e 14-300, de

136,22 e 88,79 mg HC/g rocha, respectivamente. De acordo com Peter e Cassa (1994), valores acima de 20 mg HC/g rocha são considerados como excelente potencial gerador, ficando claro a relação deste potencial com a imaturidade das amostras.

Tabela 6. Resultado das análises de Pirólise Rock Eval e petrografia das amostras originais e amostras residuais após os experimentos de hidropirólise.

Amostra	Hidropirólise (horas)	COT (peso %)	Refletância da Vitrinita			Tmax (°C)	S1 (mg HC/ g rocha)	S2 (mg HC/ g rocha)	IH (mg HC/ g rocha)	IO (mg CO ₂ g/ rocha)	PI
			Rr (%)	S	Nº						
14-300	Original	19,38	0,45	0,07	32	421	7,45	136,22	702	3	0,05
	0	19,54	0,53	0,07	6	425	0,36	139,89	715	3	0,00
	16	12,24	0,83	0,11	15	441	0,45	26,21	214	5	0,02
	72	12,11	1,30	0,14	19	451	1,29	10,64	87	4	0,11
14-239	Original	12,38	0,45	0,04	15	421	4,78	88,79	717	3	0,05
	0	13,57	0,75	0,08	17	423	0,41	96,52	711	3	0,00
	16	5,66	0,87	0,09	10	439	0,16	9,98	176	8	0,02
	72	6,33	1,03	0,15	9	448	0,19	4,46	70	5	0,04
18-07	Original	1,58	0,7	0,18	20	427	1,02	3,23	204	37	0,24
	0	1,16	0,82	0,08	10	429	0,10	1,76	151	55	0,05
	16	1,08	1,11	0,26	33	428	0,27	0,77	71	49	0,26
	72	0,93	1,30	0,19	23	446	0,27	0,33	35	65	0,45

COT: Carbono Orgânico Total em peso (%); Rr (%): refletância da vitrinita (%); S: desvio padrão da refletância; Nº: número de partículas medidas por amostra; T_{max}: temperatura em que ocorre a máxima geração de hidrocarbonetos; S1: hidrocarbonetos livres na rocha; S2: hidrocarbonetos liberados pela quebra do querogênio durante a pirólise; IH: índice de hidrogênio; IO: índice de oxigênio; PI: Índice de produção.

Índice de Hidrogênio (IH) (Tabela 7) é elevado para amostras originais 14-239 e 14-300, com valores de 717 e 702 mg HC/g TOC respectivamente, enquanto que a amostra original 18-077 apresenta 204 mg HC/g TOC. Estes valores indicam um potencial gerador elevado e baixa maturação para as amostras originais 14-239 e 14-300, e potencial menor para amostra 18-077, devido ao IH sofrer redução dos valores com o aumento da geração de betume pelo querogênio, sendo acompanhado pelo aumento do Índice de Produção (IP) (Tabela 7) conforme o grau de maturação aumenta. Ainda, valores de IH também indicam o tipo de matéria orgânica (querogênio), sendo classificados na relação com o Índice de Oxigênio (IO), identificados no diagrama de Van Krevelen (Fig. 12).

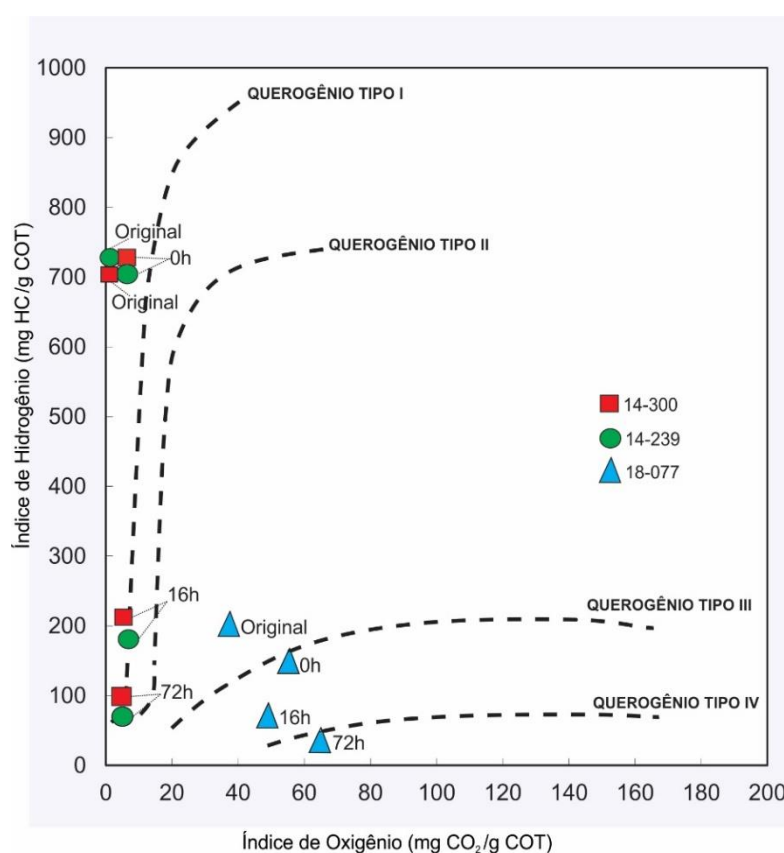


Figura 12. Índices de Hidrogênio e Oxigênio plotados no Diagrama do tipo Van Krevelen.

O diagrama de Van Krevelen aponta a relação IH x IO para as amostras originais e hidropirólizadas. A matéria orgânica presente nas amostras 14-300 e 14-239 pode ser classificada como querogênio do tipo I, derivada de ambiente lacustre. Para amostra 18-077, observa-se valores IH x IO para querogênio do tipo III, oriundo de ambientes deltaicos. Além disso, é possível observar no diagrama comportamento das amostras com a maturação, indicando que o IH diminui

consideravelmente com a maturação para amostras imaturas e com altos índices de hidrogênio.

6.2. Hidrocarbonetos

6.2.1. Composição

A Tabela 7 apresenta a composição do óleo gerado e o betume extraído das amostras, após os experimentos de hidropirólise, indicando a composição dos hidrocarbonetos em porcentagem das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e composto polares. A composição das amostras apresentou uma concentração de compostos saturados muito mais elevada no óleo, se comparada o betume, onde predominam os compostos polares, principalmente na amostra 14-300. O betume da amostra 18-077 apresenta uma composição do betume elevada, se comparada com as outras duas amostras.

Tabela 7. Composição dos produtos gerados pela hidropirólise e extraídos das amostras hidropirólisadas.

Amostra	Hidropirólise (horas)	Óleo gerado			Betume		
		Sat (%)	Aro (%)	Pol (%)	Sat (%)	Aro (%)	Pol (%)
14-300	0	43	30	27	9	18	72
	16	44	12	44	6	20	74
	72	40	45	15	8	30	62
14-239	0	40	32	28	12	31	58
	16	12	77	11	5	28	67
	72	20	46	34	4	23	73
18-077	0	44	56	0	23	19	58
	16	35	13	52	33	21	46
	72	39	34	27	33	21	46

Sat: hidrocarbonetos saturados; Aro: hidrocarbonetos aromáticos; Pol: compostos polares.

6.2.2. Biomarcadores

Os cromatogramas de massa dos hopanos (m/z 191) e dos esteranos (m/z 217) indicam uma distribuição semelhante dos biomarcadores para as amostras 14-300 e 14-239, com a predominância de $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopano (H30) e $\alpha\alpha\alpha$ -C27 e $\alpha\alpha\alpha$ -C29 esteranos, enquanto a amostra 18-077 apresentou maior abundância de

gamacerano e predominância do $\alpha\alpha\alpha$ -C29 esterano, mostrando diferenças na fonte e no ambiente deposicional entre estas amostras.

A presença do gamacerano pode indicar a estratificação da coluna da água ou deposição em ambiente com elevada salinidade (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). As razões Gam/ H30 apresentam valores de 0,24 para amostra 14-300 e 0,34 para amostra 14-239, enquanto que a amostra 18-077 apresentou a razão Gam/ H30 de 0,97, podendo indicar um ambiente de deposição salino (Ten Haven *et al.*, 1987, 1988; Volkman *et al.*, 1998; Yangming *et al.*, 2005). A baixa razão Pristano/Fitano da amostra 18-077 também pode estar relacionado a um ambiente deposicional salino (Jiamo *et al.*, 1986).

A predominância do C29 esterano sobre o C27 esterano apresentada pela amostra 18-077 (0,14), se comparado as amostras 14-300 (1,20) e 14-239 (0,92) pode indicar contribuição de matéria orgânica terrestre na amostra 18-077 (Moldowan *et al.*, 1985).

6.3. Maturação da Matéria Orgânica

A maturação artificial é utilizada para simular e estimular a geração de hidrocarbonetos em rochas geradoras (Lewan, 1989; Lewan *et al.*, 1986). Podemos observar os efeitos da hidropirólise nas amostras pela refletância da vitrinita, que aumento progressivamente com o aumento do tempo dos experimentos, atingindo o máximo Rr % nos experimentos de 72h, onde todas as amostras entraram para o campo de maduras (Peter and Cassa, 1994).

Os óleos gerados por hidropirólise apresentaram um enriquecimento dos *n*-alcanos *n*C17 e *n*C18 em relação aos isoprenóides Pristano (Pr) e Fitano (Fi), comportamento esperado para o aumento da maturação da matéria orgânica na rocha. A amostra 14-300 apresentou variação da razão Pr/*n*C17 de 2,92 em 0h na amostra original para 1,00 em 72h; e a razão Fi/*n*C18 diminuiu de 5,82 para 1,04 ao longo dos experimentos. A amostra 14-239 apresentou razões e comportamento muito similares à amostra 14-300, enquanto que a amostra 18-077 apresentou razões maiores, variando a razão Pr/*n*C17 de 3,91 para 1,44 e Fi/*n*C18 variando de 10,92 para 6,67 no experimento de 72h.

A razão 22S/(22S+22R) H31 indica o enriquecimento do isômero termicamente mais estável 22S, comparado com o isômero biológico 22S (e.g. Kolaczowska *et al.*, 1990). As amostras apresentaram variação mínima com o

aumento do tempo de hidropirólise, devido ao equilíbrio ser atingido quando a refletância da vitrinita é próxima de 0,5%.

A razão $20S/(20S+20R)$ usando os C29 $\alpha\alpha$ esteranos, baseada no enriquecimento do isômero 20S comparado com o biológico 20R, também é usada para avaliar grau de maturação (Fig. 13). Os resultados apontaram para um aumento significativo da maturação para as amostras 14-300 e 14-239, enquanto a amostra 18-077, por já ser madura em seu estado original, apresentou variação discreta das razões.

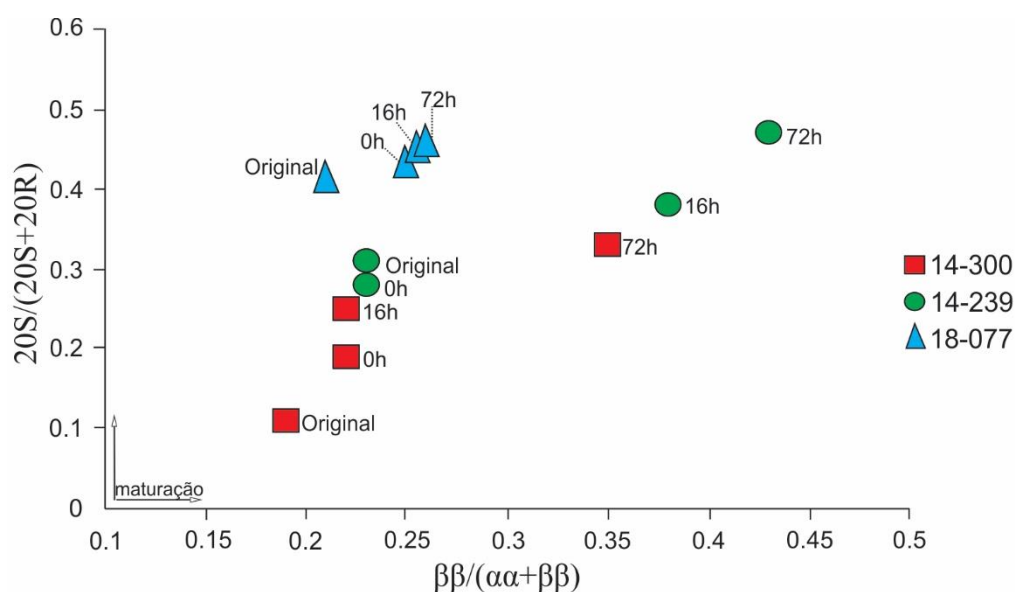


Figura 13. Diagrama das razões da isomerização do C29 esterano regular para as amostras originais e no óleo gerado na hidropirólise.

A razão $Ts/(Ts+Tm)$ apresentou um aumento de 0,2 para 0,36 com o aumento da maturação na amostra 14-300. Para amostra 14-239, a razão variou de 0,21 para 0,13, enquanto que na amostra 18-077, esta razão não apresentou variação significativa, visto que este parâmetro pode ser influenciado por fatores como fonte, litologia e oxidação (Peters e Moldowan, 1993).

A relação entre terpanos tricíclicos e hopanos apresentou razões elevadas nos experimentos de 72h das amostras 14-300 e 14-239, visto que os terpanos tricíclicos são liberados do querogênio ao longo da maturação, levando ao aumento da concentração destes no óleo, o que conseqüentemente leva ao aumento da razão. A amostra 18-077 apresentou valores baixos, possivelmente pelo fato de ser considerada madura.

7. Conclusões

As medições de refletância de vitrinita mostraram que as amostras originais 14-300 e 14-239 são imaturas, enquanto a amostra 18-077 já atingiu a janela de geração do óleo, o que pode ser devido a uma proximidade com uma intrusão de diabásio. Após experimentos de hidropirólise, todas as amostras mostram uma diminuição do teor de COT e aumento dos valores de refletância da vitrinita com o aumento do tempo de maturação térmica. Os parâmetros S1 e S2 para as amostras 14-300 e 14-239 aumentaram no tempo de 0h e diminuíram após 16h de experimento, enquanto a amostra madura 18-077 mostra uma diminuição desde o primeiro experimento. As análises de biomarcadores mostraram que a relação $Ts/(Ts+Tm)$ aponta amostras imaturas para maturação precoce, e a relação entre $\alpha\beta$ - e $\alpha\alpha$ -esteranos (C_{29}) mostrou correlação positiva com o aumento do tempo dos experimentos. O mesmo efeito também foi observado nas razões de Pr/nC_{17} , Fi/nC_{18} e $Tric/Hop$. Os valores de IH e IO plotados no diagrama do tipo Van Krevelen indicam que as amostras 14-300 e 14-239 tem características de querogênio Tipo I e a amostra 18-077 tem origem derivada de querogênio Tipo III. Essas diferenças também foram observadas na análise de biomarcadores, onde as razões Gam/H_{30} e Pr/Fi são maiores na amostra 18-077, o que também pode estar relacionado a salinidade do paleoambiente. Além disso, a predominância de terpanos pentacíclicos e C_{29} esterano sobre tricíclico C_{27} esterano, respectivamente, na amostra 18-077, aponta para uma contribuição de matéria orgânica terrestre, sugerindo deposição em ambiente deltaico. Também foi observado uma variação na composição dos hidrocarbonetos, antes e após os experimentos de hidropirólise, possivelmente relacionado ao tipo de querogênio e ao grau de evolução térmica das amostras.

8. Referências

- Araújo, L. M. (2001). *Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Irati*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Araújo, L. M., Trigüis, J. A., Cerqueira, J. R., & Freitas, L. C. D. S. (2000). The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. *AAPG Memoir*.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo. 2014. *Reservas Brasileiras de gás convencional e Potencial para gás não convencional*. Rio de Janeiro, 43 slides, color.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo. 2019. *História do Petróleo no Brasil*. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/institucional/a-historia-do-petroleo> >.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo. 2018. *A retomada da Indústria do Petróleo e Gás no Brasil*. Rio de Janeiro, 39 slides. Disponível em < http://www.anp.gov.br/images/Palestras/PPT_ANP_Decio%20Oddone_Lide_Agosto_2018.pdf >
- Assine, M., Soares, P. C., Milani, E. J., 1994. Sequências tectono-sedimentares mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 24:77-89.
- Assine M.L. 1996. *Aspectos da estratigrafia das seqüências pré-carboníferas da Bacia do Paraná no Brasil*. São Paulo, 207p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Barberena, M.C.; Araújo, D.C.; Lavina, E. L. 1985. Late Permian and Triassic tetrapods of Southern Brazil. *National Geographic Research*, 1: 5-20.
- Beurlen, K. 1957. Faunas salobras fósseis e tipo ecológico- paleogeográfico das faunas gondwânicas no Brasil. *In: ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS*, 2., 1957, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, v. 29, p. 229- 241
- Collares, G. C. 2015. *Perfil Estratigráfico Da Formação Irati Nas Jazidas De Santa Terezinha, Chico Lomã E Morungava No Estado Do Rio Grande Do Sul - Avaliação Preliminar Do Potencial De Gás De Folhelho Na Região*. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil.
- CTMA/PROMINP. Comitê Temático de Meio Ambiente/ Programa de Mobilização da Indústria Nacional de Petróleo e Gás Natural. 2016 *Aproveitamento de hidrocarbonetos em reservatórios não convencionais no Brasil*. Brasília, Projeto MA 09. 124 slides.
- Delaney, P.J., & Goni, J. 1963. Correlação preliminar entre as formações Gondwânicas do Uruguai e Rio Grande do Sul, Brasil. *Boletim Paranaense de Geografia*, 8: 3-20.
- Dos 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). *Marine and Petroleum Geology*, 95, 110–138. <https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2018.04.007>
- EIA, U.S. Energy Information Administration. 2009. *Top 100 oil and gas fields*. At the *Wayback Machine*, PDF file.

- EIA. U.S. Energy Information Administration, "World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States," 2011: Disponível em <<http://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/archive/2011/pdf/fullreport.pdf?zscb=55469097>>.
- EIA, U.S. Energy Information Administration. 2013. *Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 countries Outside the United States*. Disponível em < www.eia.gov. >
- Espitalie, J., Deroo, G., & Marquis, F. (1985). Rock-Eval Pyrolysis and Its Applications (Part One). *Revue de L'Institut Francais du Petrole*. <https://doi.org/DOI:10.2516/ogst:1985035>
- Fernandes L.A. & Coimbra A.M. 1996. A Bacia Bauru (Cretáceo Superior; Brasil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. Rio de Janeiro, v. 68, n. 2, p. 195-205.
- Holz, M., França, A.B., Souza, P.A., Ianuzzi, R., Rohn, R., 2010. A stratigraphic chart of the late Carboniferous/ Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences* 29(2): 381-399.
- Hunt, J. M. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd Edition.
- Jiamo, F., Guoying, S., Pingan, P., Brassell, S. C., Eglinton, G., & Jigang, J. (1986). Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*, 10(1–3), 119–126. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90015-X)
- KPMG, G. E. I. (2011). *Shale gas - A global perspective*. Disponível em <<https://home.kpmg/ru/en/home/insights/2012/01/shale-gas-a-global-perspective.html>>
- Kolaczowska, E., Slougui, N.-E., Watt, D. S., Maruca, R. E., & Michael Moldowan, J. (1990). Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry*, 16(4–6), 1033–1038. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90140-U](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90140-U)
- Lavina, E. L. (1991). *Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná*. Porto Alegre, UFRGS.
- Lewan, M. ., Bjorøy, M., & Dolcater, D. . (1986). Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9), 1977–1987. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90253-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90253-X)
- Lewan, M. D., & Buchardt, B. (1989). Irradiation of organic matter by uranium decay in the Alum Shale, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6), 1307–1322. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90065-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90065-3)
- Martin, J. e Orco, V. 2013. *Shale Gas en América Latina*. Disponível em <<http://energiaadebate.com/shale-gas-en-america-latina/>>
- Mendes, J. C., Fulfaro, V. J., Estanislau do Amaral, S., & Landim, P. M. B. 1966. The Irati formation (Permian) and associated facies\ra formacao Irati (Permiano) e facies associadas. *Boletim - Sociedade Brasileira de Geologia*.
- Mendonça Filho, J. G. (1994). *Estudo Petrográfico e Organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná*. UFRGS.
- Milani, E. J.; Melo, J. H. G.; Souza, P. A.; Fernandes, L. A.; França, A. B. (2007).

Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobrás. Rio de Janeiro.

Milani, E., Azambuja Filho, N., & Ramos, V. (1997). *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental* /.

Mizusaki, A.M.P., Thomaz-Filho, A. 2004. O magmatismo pós-paleozóico no Brasil. In: Neto, V.M., Bartorelli, A., J.C., Brito-Neves, B.B. (Ed.). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, p. 281-292.

Moldowan, J. M., Seifert, W. K., & Gallegos, E. J. (1985). Relationship Between Petroleum Composition And Depositional Environment Of Petroleum Source Rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. <https://doi.org/10.1306/ad462bc8-16f7-11d7-8645000102c1865d>

Padula, V.T., 1968. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. *Boletim Técnico da Petrobras*, 11(3): 407- 430.

Peters, K. E., & Cassa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry. In *The Petroleum System - From Souce to Trap* (p. 93–117). Tulsa, OK.

Peters, K. E., & Cassa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry. In *The Petroleum System - From Souce to Trap* (p. 93–117). Tulsa, OK.

Peters, K. E., & Moldowan, J. M. (1993). The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*.

Silva, C.G.A. 2007. *Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petrleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. Porto Alegre, 212p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Santos, R. V., Souza, P. A., de Alvarenga, C. J. S., Dantas, E. L., Pimentel, M. M., de 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 Research*, 9(4), 456–463.

Schneider, R. L., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R. A., Daemon, R. F., & Nogueira, A. A. 1974. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre. *Anais do Congresso Brasileiro de Geologia*. Porto Alegre, SBG, v. 1, p. 41-66.

Sinninghe Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J. M., & de Leeuw, J. W. (1995). Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1895–1900. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00073-9)

Souza, I. V. A. F. de, Mendonça Filho, J. G., & Menezes, T. R. (2008). Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. *Revista Brasileira de Geociências*. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2008382s138148>

Ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W., Rullkötter, J., & Damsté, J. S. S. (1987). Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/330641a0>

Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S., Schenck, P. A., Palmer, S. E., & Zumberge, J. E. (1988). Application of biological markers in the recognition

of palaeohypersaline environments. *Geological Society Special Publication*. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1988.040.01.11>

Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). Chapter 5 Petroleum Alteration. *Second Revised and Enlarged Edition*. <https://doi.org/10.1029/EO066i037p00643>

USDE. U.S. Department of Energy. 2009. "Modern shale gas development in the United States", p.17

Vail, P. R., Mitchum, R. M., & Vail, P. R. (1977). Seismic Stratigraphy and Global Changes of Sea Level , Part 1 : *AAPG Memoir 26, Memoir 26*, 51–52.

Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L., & Gelin, F. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29(5–7), 1163–1179. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00062-X)

White, I.C. 1908. Relatório sobre as *coal measures* e rochas associadas do sul do Brasil. Rio de Janeiro, Com. Est. Minas de Carvão de Pedra do Brasil, parte 1,300p.

Yangming, Z., Huanxin, W., Aiguo, S., Digang, L., & Dehua, P. (2005). Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China. *Applied Geochemistry*, 20(10), 1875–1889. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2005.06.003>

Zalán, P. V., Wolff, S., Conceição, J. C. J., Marques, A., Astolfi, M. A. M., Vieira, I. S., Appi, V. T. & Z., & O. A. 1990. (org.: Raja Gabiglia, G. P. Milani, E. J. . (1990). Bacia do Paraná. In *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares* (p. 681–708). PETROBRAS.

9. Carta de submissão

18/02/2020

Gmail - Confirming submission to Journal of South American Earth Sciences



Gustavo Collares <gcollares@gmail.com>

Confirming submission to Journal of South American Earth Sciences

1 mensagem

Journal of South American Earth Sciences <em@editorialmanager.com>

17 de fevereiro de 2020 13:08

Responder a: Journal of South American Earth Sciences <sames@elsevier.com>

Para: Gustavo Carbonari Collares <gcollares@gmail.com>

This is an automated message.

GEOCHEMICAL AND PETROGRAPHICAL CHARACTERIZATION OF BITUMINOUS SHALES FROM THE IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN, BRAZIL BASED ON HYDROUS PYROLYSIS EXPERIMENTS

Dear Mr. Collares,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Journal of South American Earth Sciences.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/sames/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,
Journal of South American Earth Sciences

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>.

FAQ: How can I reset a forgotten password?

https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/sames/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

10. Artigo Científico

GEOCHEMICAL AND PETROGRAPHICAL CHARACTERIZATION OF BITUMINOUS SHALES FROM THE IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN, BRAZIL BASED ON HYDROUS PYROLYSIS EXPERIMENTS

Gustavo C. COLLARES^{a*}, Tais Freitas da SILVA^a, Marleny B. GONZÁLEZ^a, Julia da Silva FRÖLICH^a, Simone BARRIONUEVO^a, Wolfgang KALKREUTH^a, Jorgen .A. BOJESEN-KOEFOED^b

^a Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brazil.

^b Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), Øster Voldgade 10, DK-1350, Copenhagen K, Denmark

* e-mail: gcollares@gmail.com

ABSTRACT

The Irati Formation has been object of many studies due the fine-grained rocks which have levels of total organic carbon contents (TOC) with potential of generation of hydrocarbons (oil and gas). The present study correlate geological, petrographical and geochemical aspects of Irati shale samples collected at three locations, identifying possible variations in TOC, depositional environments, organic matter composition and maturity, in order to point out levels with potential for oil and gas generation and storage along the Irati interval and its regional variations. The samples were collected at São Matheus do Sul, Paraná (1-SM); Pouso Redondo, Santa Catarina (2-PR); and Chico Lomã, in Rio Grande do Sul (3-CL). To evaluated the potential of samples for hydrocarbon generation Rock Eval analysis was performed on the original samples prior to hydrous pyrolysis showing that sample 3-CL has a good potential and samples 1-SM and 2-PR have excellent potential for hydrocarbon generation. The Hydrogen Index (IH) and Oxygen Index (OI) indicate type I kerogen in the 2-PR and 1-SM samples, and type III for the 3-CL sample. The reflectance of Vitrinite (R_{random}) indicate immaturity in samples 1-SM and 2-PR, while the sample 3-CL is mature. Biomarker ratios indicate differences in source and depositional environments. The biomarker distribution in sample 3-CL points to terrigenous contribution, suggesting a possible deposition in a deltaic environment, whereas biomarker distribution in samples 1-SM and 2-PR suggest a lacustrine environment. Hydrous pyrolysis experiments applying different times (0, 16 and 72h)

at same temperature (350°C) were performed to characterized the behavior of the organic matter during thermal maturation. The products of experiments (expelled oil and bitumen) showed different concentrations of saturated, aromatic and polar compounds. The concentration of heavy compounds predominate in the bitumen of samples 1-SM and 2-PR. The expelled oil showed a higher concentration of saturated compounds in samples 1-SM and 3-CL. The biomarker ratios analysis also showed a positive correlation with the increase in time of experiments.

Keywords: Irati Formation, biomarkers, hydrous pyrolysis, maturity

1 Introduction

The Paraná Basin is a sedimentary region of the South American continent with an area close to 1.500.000 km² located in the southern portion of Brazil (Figure 1). It covers the states of Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. It also extends into the northeast region of Argentina, northern Uruguay and eastern Paraguay, where it becomes the Chaco- Paraná Basin (Zalan *et al.*, 1990). In the basin rocks rich in organic matter occur in the Devonian Ponta Grossa Formation, and in the Permian age Rio Bonito and Irati formations (Santos *et al.*, 2006).

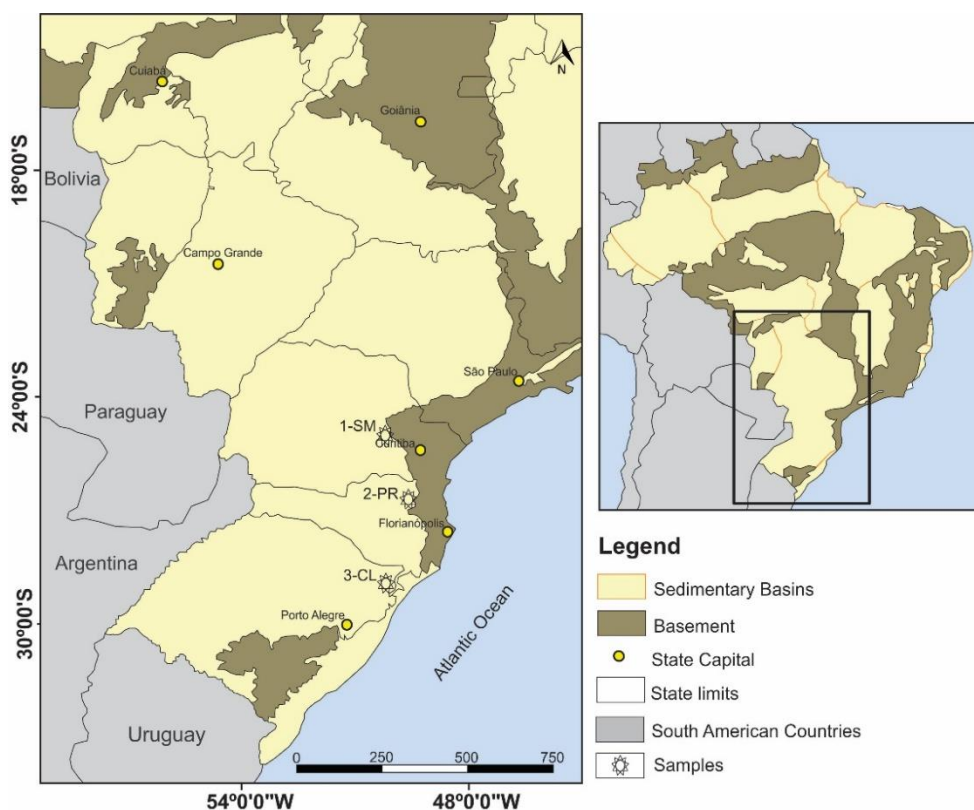


Figure1. Location of Parana Basin, with geographic locations of the collected samples

The Irati Formation bituminous shale is considered to have the highest potential for hydrocarbon generation within the basin, due to the high organic carbon content (TOC) in the rock. A profile of Irati Formation from the south to the north of the Parana Basin was studied by Araújo (2001), showing that the organic matter content of the shale presents good parameters for hydrocarbon generation. This is evidenced also by the fact that the national oil company, PETROBRAS, started the exploitation of the oil shale in the 80's (Milani *et al*, 2007). Although the TOC content of the Irati shale is very positive for oil and gas generation, there are other characteristics that are important to evaluate the potential of a source rock, such as the maturity of the organic matter. In case of the Paraná Basin, most of the organic matter present in the shales is immature along the basin. However, in some places the Irati Formation is in contact with intrusive rocks of Mesozoic age, providing a secondary thermal alteration of the organic matter, reaching a maturation level needed for the generation of hydrocarbons (Araújo *et al*, 2000).

The objective of the present study was to correlate geological, petrographical and geochemical aspects of Irati shale samples collected at three locations, identifying possible variations in TOC, organic matter composition and maturity, depositional environments, in order to point out levels with potential for oil and gas generation and storage along the Irati interval and its regional variations. Also, this paper characterizes variations of the geochemical composition with increasing thermal maturity by hydrous pyrolysis experiments. The results will help to understand the effect of secondary thermal alteration on hydrocarbon generation, changes in the chemical composition and in the main geochemical parameters with the increase in maturity.

2 Geological Setting

2.1 Paraná Basin

The stratigraphic chart of the basin (Figure 2) shows that the strata is composed of a sedimentary-magmatic regime, where the maximum thickness is around 7000 m in its depocenter, which coincides with the Paraná river gutter (Milani *et al.*, 2007). The sedimentary input in the basin was controlled by tectonic and sea level variations cycles, related with Gondwana evolution during the Paleozoic and Mesozoic. Milani (1997) separated the stratigraphic chart registration into six large-scale units or supersequences (Vail *et al.*, 1977). The supersequences Rio Ivaí

(Ordovician- Silurian), Paraná (Devonian) and Gondwana I (Carboniferous – Eotriassic) represents sediments related to transgressive- regressive cycles resulting from relative sea level oscillation in Paleozoic. Already the Gondwana II (Mid to Neotriassic), Gondwana III (Neojurassic – Eocretaceous) and Bauru (Neocretaceous) supersequences correspond to continental sediment packages associated with igneous rocks.

The Irati shale (Permian), is inserted in supersequence Gondwana I, that begins with the Itararé Group, which is marked by marine and continental glacial sediments, up to 1.400m thick, dominating the transgressive system tract. The Guatá Group (Figure 2), has the Rio Bonito formation at the base, a sandy deltaic front with alternate pelitic packages. The overlying Palermo Formation marks the maximum flooding surface of Gondwana I and has a silty – pelitic composition. Above this formation comes the Passa Dois Group, with the Irati Formation at the base, consisting of pelites, marl and bituminous shales in the southern portion of the basin, and sporadic limestones and evaporites. In the northern portion. The Irati formation is overlain by the Serra Alta Formation (Figure 2), with fine grain sediments, that represents the last marine incursion into Paraná Basin. The overlying Teresina Formation (Figure 2) has neritic and coastal deposits marking a strong continentalism of the basin. The overlying Rio do Rastro Formation closes the supersequence, and its composed of fluvio-lacustrine sandstones and shales, located in the central region of the remaining basin.

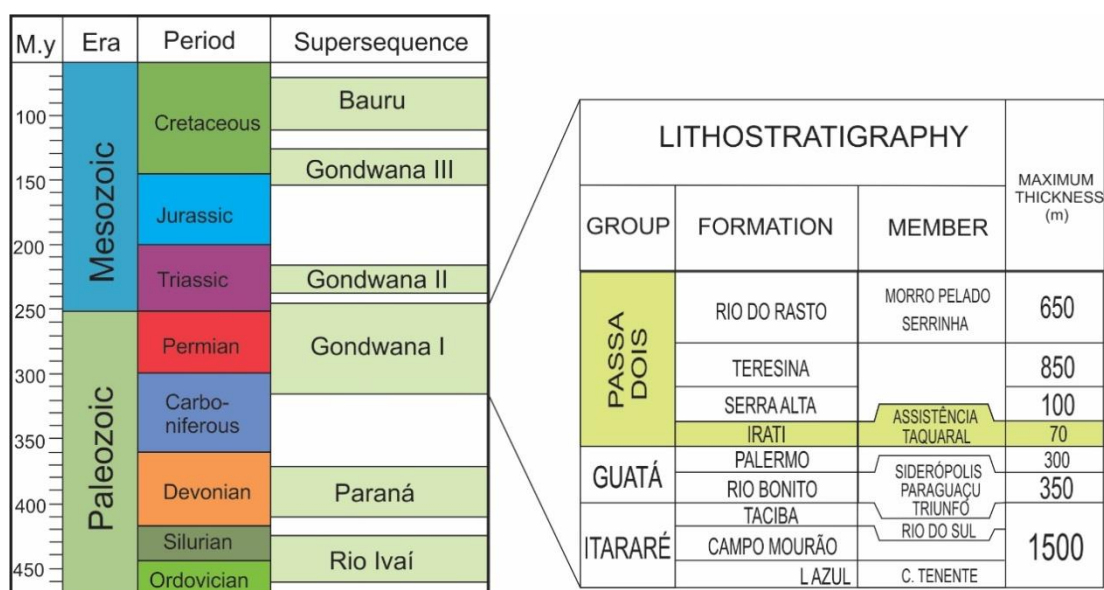


Figure 2. Stratigraphic Chart of Parana Basin, highlighting Irati Formation (modified from Milani 1997).

2.2 Irati Formation

The term Irati was first used by White (1908), when proposing the stratigraphic column of the Paraná Basin, to designate a thick sequence of black shales, which contained *Mesosaurus Brasiliensis* fossils in the type section near the city of Irati in Paraná State. Mendes *et al* (1966), describing the Mesosaurus for the White Report, correlated these fossils with other equivalents founds in the basins of the African Continent, thus attributing to the Irati shale the Permian Age. Santos *et al.* (2006), using the U-Pb SHRIMP dating method, obtained the age of 278 Ma to for the base of the Irati Formation, placing it in the middle to upper Artinskian.

This formation is composed of fine-grained sediments, such as siltstones, clay stones and shales, carbonate rocks and subordinate conglomerates and, according to Araujo (2001), the sediments were deposited under intermittent anoxia conditions, with a variation of oxygen levels, with a average thickness of 40 m and the maximum of 70 m (Mendes *et al.*, 1966). According to Schneider *et al.* (1974), Irati Formation can be divided in two members: Taquaral and Assistência, which can be recognized throughout practically the entire Paraná Basin. The Taquaral Member, the basal portion of the formation, is composed of siltstones and shales, which represents a deposition in low energy and marine environment (Schneider *et al.*, 1974). Assistencia Member, top of the formation, consists of shales, sometimes bituminous, interspersed with horizons of rocks with dolomitic limestone composition and siltstones deposited mostly in a restricted marine environment (dos Reis *et al.*, 2018) (Figure 2).

2.3 Source rock

The bituminous shales of the Assistencia Member have been targeted by many studies (Mendonça Filho, 1994; Araujo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2006; Collares, 2015, Dos Reis *et al.*, 2018; L. Lopez *et al.*, 2019) due to its high content of organic matter, being potentially an oil and gas source rock. The maturity level of organic matter is in most cases immature and not sufficient for the transformation to hydrocarbons. Mature stages of the Irati formation have been reported for portions near the depocentre, or in regions with igneous rock intrusions (Mendonça Filho, 1994; Araujo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2009; Dos Reis *et al.*, 2018). In the Rio Grande do Sul State, the organic matter levels show large variations over the formation, with lower levels in northeast (Igor Viegas Fernandes de Souza *et al.*, 2008; Collares, 2015; L. Lopez *et al.*, 2019) and high levels at the south (Dos Reis *et al.*, 2018).

3 Material and Methods

3.1 Samples

Three Irati shale samples were collected based on the TOC content from different locations in the southern portion of Paraná Basin. The samples were characterized as black bituminous shales. Sample 1-SM was collected in an open pit mine of PETROBRAS, in São Matheus do Sul city, Paraná State. Sample 2-PR is from Santa Catarina State, collected near the city of Pouso Redondo from borehole SRPR-01 at 35 m depth. 3-CL is located in northeast of Rio Grande do Sul, in Chico Lomã coalfield, and was obtained from borehole CBM001 - CL - RS at a depth of 303,60 m, with a diabase intrusion above it, at a depth of 288 to 295 meters. The geographic locations of the collected samples are shown in Figure 1.

3.2 Rock-Eval Analysis

To obtain total organic carbon (TOC) contents and parameters from Rock-Eval Pyrolysis a HAWK analyzer from Wildcat Technologies was used, according to the Espitalie´ *et al.* (1977) procedure. The pyrolysis of organic matter was performed over the temperature range of 300–600 °C with the rate of temperature rise of 25 °C/min. The following parameters were determined: S1 (mg HC/g Rock), S2 (mg HC/g Rock), S3 (mg CO₂/g Rock) and T_{max} (°C). Hydrogen index (HI) (mg HC/g COT) and oxygen index (OI) (mg CO₂/g COT) were also calculated. The HI is determined as the yield of reduced products of pyrolysis (S2) relative to the total organic carbon (mg HC/g TOC) and is a function of relative H/C in the organic matter.

3.3 Vitrinite reflectance (R_{random} %)

The samples were ground to 1-2 mm size and embedded in resin. A single plug was prepared for each sample. The particulate blocks had their surfaces ground down using progressively 45µm e 9µm diamond plates and 0.3µm and 0.05µm alumina polishing on pellow polishing cloth and silk cloth respectively. The analyses were performed using a Leica DM6000M microscope equipped with white light and fluorescence illumination. An Yttrium–Aluminum–Garnet reflectance standard of %R_r = 0.895 (ISO 7404/5, 1984) was used to calibrate the microscope, while the measurements were performed using the immersion oil Imersol 518F. The analyses were performed at 50x magnification at room temperature of ± 23 °C.

3.4 Hydrous pyrolysis experiments

Hydrous pyrolysis experiments were performed in a stainless-steel reactor (250 mL), which was loaded with 45 g of sample and 86 mL of distilled water. These amounts of sample and water were calculated based on the approximate density of the sample and the volume of the reactor, to ensure that the sample remains submerged in a liquid water phase throughout the experiment. Then the sealed reactor was filled with 100 psi of He to check for leaks. When no leaks were detected, the system was purged three times with He in order to remove the remaining air. The final He pressure was reduced to an average of 27 psi. An artificial maturation was achieved by isothermal heating of the sample at 350 °C during 0h, 16h and 72h, applying a heating rate of 3.7 °C/ min.

After the experiments were completed, the reactor was cooled down overnight to room temperature. Afterwards the reactor was vented and opened to collect the liquid products and solid residue. Immiscible oil floating on the water surface, designed as free oil, was generated during hydrous pyrolysis experiments. Free oil was recovered using a separatory funnel and transferred into a pre-weighed glass vial, the water was removed with a volumetric pipette and the solid residue was collected with a large spatula and placed into a pre-weighed Petri dish. The recovered solid residue was dried in a fume hood until the constant weight is obtained, then it was crushed and the residual bitumen extracted in Soxhlet for 48 hours (dichloromethane/ methanol). After the removal of the free oil, water and the solid residue from the system, the reactor was rinsed with dichloromethane to recover any adsorbed oil film, designed as rinse oil. The rinse oil was transferred into a tared glass vial and weighed after solvent evaporation under a fume hood. Total expelled oil represents the sum of free oil and rinse oil.

3.5 Biomarkers

The original samples and residual rocks from hydrous pyrolysis experiments were extracted using a Soxhlet system (dichloromethane: methanol; 1:1). The extracts were fractionated using open column liquid chromatography of activated silica gel. The saturate, aromatic and polar fractions were collected by the successive elution of solvents with increasing polarity, such as n-hexane, followed by hexane/toluene (8:2) and toluene/methanol (1:1), respectively. Saturated hydrocarbons were analyzed using an Agilent Technologies (Palo Alto, CA, USA)

instrument comprising a 7890 A model gas chromatograph equipped with a 7693 auto sampler and coupled to a single quadrupole 5973 mass spectrometer. The GC was used with a 30 m fused-silica column (0.25 mm i.d.) coated with 5% phenyl methyl siloxane. Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1.2 ml/ min. The oven temperature programmed was 80 °C (5 min) to 310 °C at 4 °C/min, with a hold at 310 °C for 20 min. The samples were injected in the split/spitless mode with an injector temperature of 290 °C. The ion source in the MS was operated at 290 °C in electron ionization mode (70 eV ionization energy), and analyses were conducted in full scan (scanning from 50 to 650 Da) or in selected ion mode (SIM). Biomarkers were identified by comparing mass spectra and retention times with published data and/or reference compounds.

4 Results and discussions

4.1 Sample characterization

Table 1 shows the values obtained from the petrological and geochemical analysis of the original samples, which were subjected to hydrolysis experiments at 350°C for different times: 0, 16 and 72 hours.

Evaluating the concentration of TOC is the first step when characterizing source rocks (Peters and Cassa, 1994). Values greater than 1% are considered good for hydrocarbon potential, whereas values smaller than 0.5% indicate little to no potential to yield economic concentrations of hydrocarbons (Table 1). The TOC content of the original samples shows values between 1.58 to 19.38 wt% which means that the samples have good (sample 3-CL) and excellent (samples 1-SM and 2-PR) potential for hydrocarbons generation.

The progressive effects of increasing thermal maturity with the time of hydrous pyrolysis experiments is demonstrated by increase vitrinite reflectance values (Table 1). It was also observed that sample 3-CL shows value of vitrinite reflectance of 0.7 and HI of 204 mg HC/g rock, which means that this sample already reached the “oil window”, maybe to its proximity to the diabase intrusion.

In the present study the samples shown S1 values of 1.02, 4.78 and 7.45 mg HC/g rock to original samples 3-CL, 2-PR and 1-SM, respectively (Table 1) These values correspond to the quantity of free hydrocarbons (oil and gas) contained in the rock. It also observed that S1 decrease with increased of thermal maturity.

The S2 peak corresponds to the hydrocarbon compounds originating from kerogen cracking (pyrolysis of the kerogen up to 530 °C). High values of S2 were

observed for samples 1-SM and 2-PR, 136.22 and 88.79 mg HC/g rock, respectively (Table 1). These S2 values give the residual petroleum potential of the rock and correspond to the thermal degradation products of the involatile but extractable asphaltenes and resins.

Nevertheless the Hydrogen Index (HI) is a parameter used together with IO in the classification of kerogen type, it also could be used for determination of the potential of hydrocarbon generation. In the present study, the HI values (Table 1) are high to samples 1-SM and 2-PR (702 and 717 mg HC/g TOC, respectively) indicating high oil generating potential and low thermal maturity of organic matter, which it is in agreement with T_{max} values (Table 1). According to literature, the HI of the samples above the "oil window" mainly fall in the range 100 ± 200 mg HC/g TOC; within the "oil window" the HI is gradually reduced due to the progressive generation of bitumen from the kerogen. It was observed in our results the value to HI parameter decrease with increase of time of the pyrolysis experiments to all samples. And the original sample 3-CL shows values of 204 mg HC/g TOC (Table 1) indicating high maturity degree compare to the others samples, which was also in agreement with vitrinite reflectance results.

The T_{max} °C as an indicator of the thermal maturity of the kerogen shows values below 430°C for all original samples indicating immature source rocks considering that hydrocarbons generation as the early oil generation window typically starts at a T_{max} around 435°C (Peters and Cassa, 1994). Sample 3-CL is mature according vitrinite reflectance level, which means that the T_{max} value of 427 °C could be affected by the relatively low S1 peak of that sample. Several studies have shown that T_{max} values may vary and should not be used for exact thermal maturity determination (e.g. Snowdon, 1995), but in this study could be useful for relative comparisons between hydrous pyrolysis experiments. As we can see in Table 1, T_{max} values increased with artificial maturation and that samples reach the oil window at 16 hours (1-SM and 2-PR) and at 72 hours (3-CL) hydrous pyrolysis. But the T_{max} values do not have a positive correlation with vitrinite reflectance values, which indicates that samples at 0 hours (1-SM and 2-PR) are in peak maturity and sample 3-CL was already mature before experiments.

Table 1. Result of Rock-Eval and petrological analyses of the original samples and residual rocks after hydrous pyrolysis experiments.

Sample	Time (hours) HP at 350°C	TOC (wt %)	Vitrinite Reflectance			T _{max} (°C)	S1 (mg HC/ g Rock)	S2 (mg HC/ g Rock)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)	PI
			Rr(%)	S	N ^o						
1-SM	Original	19.38	0.45	0.07	32	421	7.45	136.22	702	3	0.05
	0	19.54	0.53	0.07	6	425	0.36	139.89	715	3	0.00
	16	12.24	0.83	0.11	15	441	0.45	26.21	214	5	0.02
	72	12.11	1.30	0.14	19	451	1.29	10.64	87	4	0.11
2-PR	Original	12.38	0.45	0.04	15	421	4.78	88.79	717	3	0.05
	0	13.57	0.75	0.08	17	423	0.41	96.52	711	3	0.00
	16	5.66	0.87	0.09	10	439	0.16	9.98	176	8	0.02
	72	6.33	1.03	0.15	9	448	0.19	4.46	70	5	0.04
3-CL	Original	1.58	0.7	0.18	20	427	1.02	3.23	204	37	0.24
	0	1.16	0.82	0.08	10	429	0.10	1.76	151	55	0.05
	16	1.08	1.11	0.26	33	428	0.27	0.77	71	49	0.26
	72	0.93	1.30	0.19	23	446	0.27	0.33	35	65	0.45

HP: Hydropyrolysis; TOC (wt %): Total Organic Carbon; Rr (%): vitrinite reflectance random; S: standard deviation; N^o: number of particles measurements; T_{max}: temperature in which there is a maximum hydrocarbons generation; HC: Hydrocarbons S1: free hydrocarbons present in the rock; S2: hydrocarbons released by cracking of the kerogen during pyrolysis; HI: Hydrogen Index; OI: Oxygen Index; PI: Production Index = (S1/(S1+S2)).

4.2 Source of organic matter

To identify the kerogen type and provide further insights into maturity according hydrous pyrolysis experiments, HI and OI data were plotted in a modified Van Krevelen diagram (Figure 3).

The original sample 3-CL appear to be a mix of Type II and III kerogen related to deltaic environments. In the original samples 2-PR and 1-SM the results are related to Type I kerogen and associated to lacustrine depositional environment.

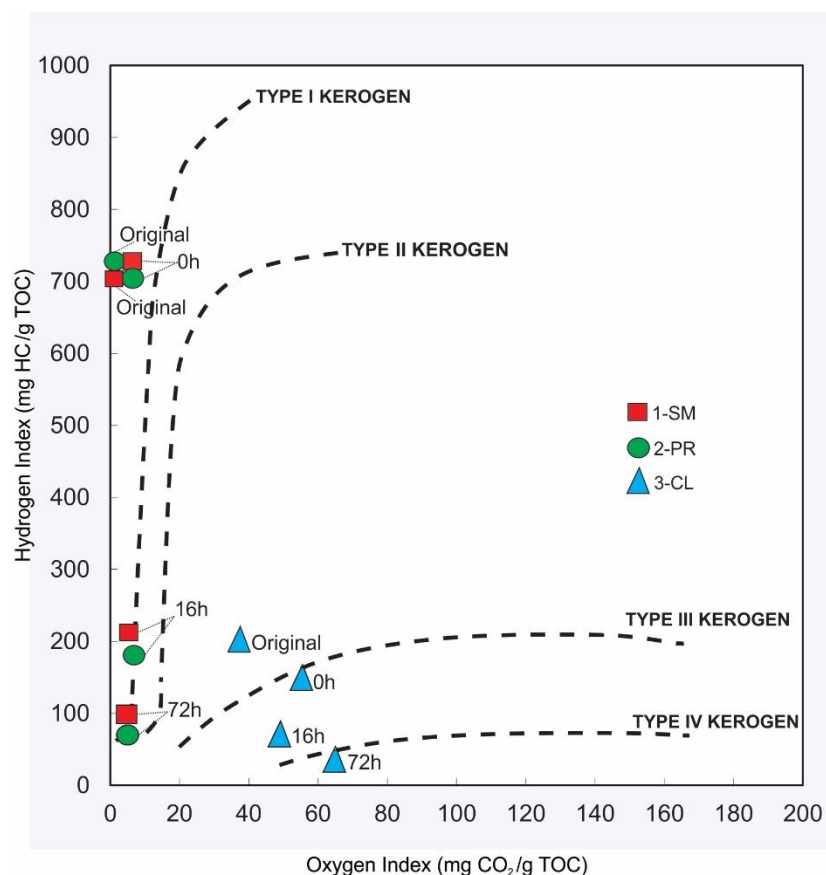


Figure 3. Hydrogen Index and Oxygen Index plotted on modified Van Krevelen diagram.

4.3 Hydrocarbons

4.3.1 Bulk composition

The percentage of saturated hydrocarbon, aromatic and polar compound (NSO) fractions in the original samples and products generated after hydrolysis experiments are shown in the Figure 4. These results indicated that expelled oils are enriched in saturated hydrocarbons while in the residual bitumen there is predominance of polar compounds. This characteristic is due the thermal cracking of hydrocarbon molecules with maturation of the organic matter. And also by the fact that during oil expulsion the saturated hydrocarbons migrated easily than polar compounds.

In relation to the composition of the sample 1-SM, there was approximately 18% increase of concentration of saturated compounds in the oil generated for the 72 hours experiment compared to the original sample. Already the bitumen of this sample shows an increase in the heavy compounds compared to the original sample (Figure 4A). In the sample 2-PR a higher concentration of saturated compounds was observed in the 0-hour experiment (around 38%), with an 30%

difference from the original sample. For this sample, it was also observed an enrichment of the polar compounds in bitumen fractions with an increased time of experiments (Figure 4B).

Figure 4C shows the behavior of the organic matter in sample 3-CL, considered mature. The oil shows an increase of saturated compounds concentration up to 26% compared to the original sample, where the 0-hour sample showed a concentration of 44% of saturated and 56% of aromatic compounds. As for bitumen, the concentration of saturated fraction increase, where there was a 14% increase in relation to the original sample in the 16- and 72-hours experiments, which showed an almost similar composition.

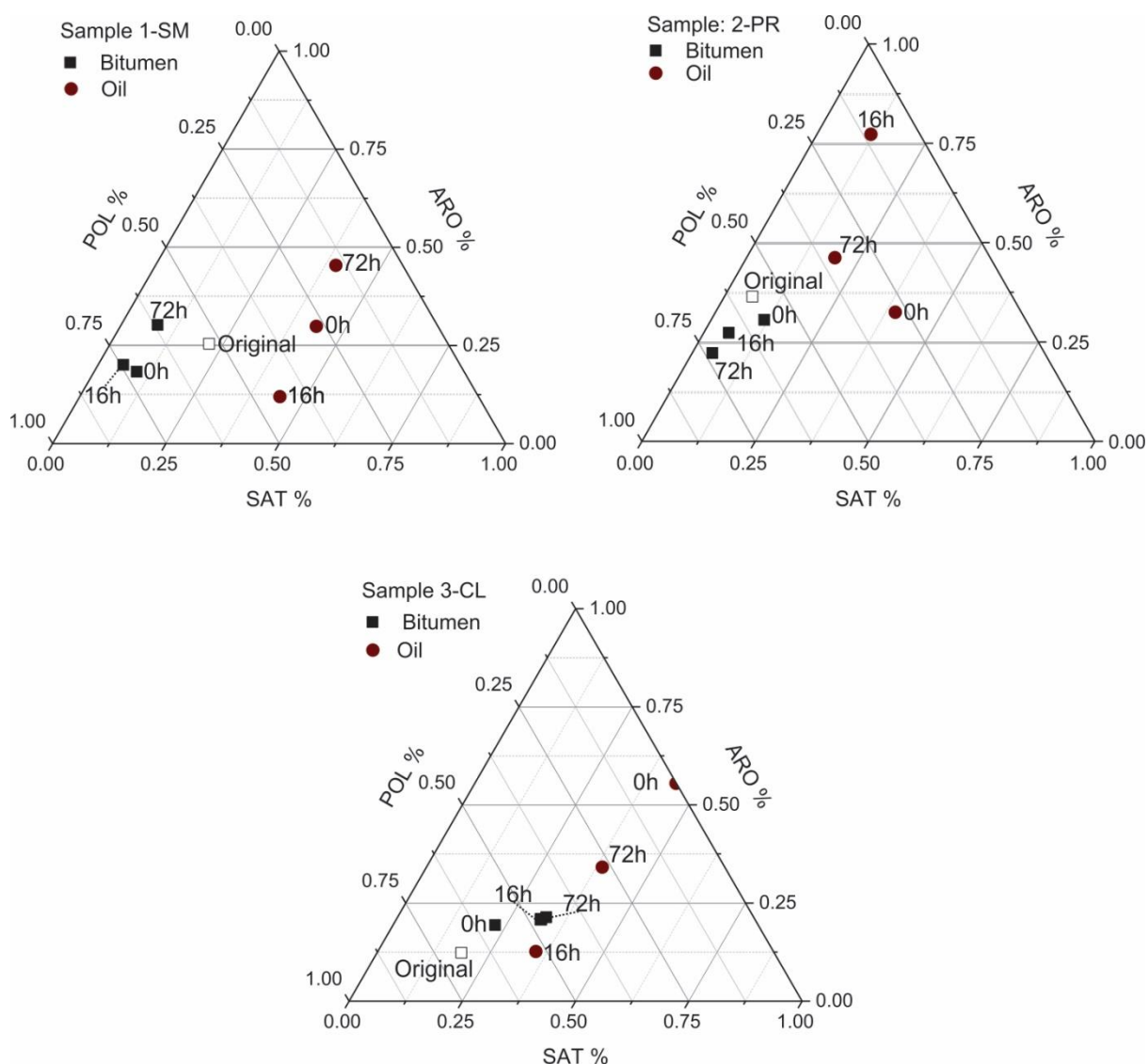


Figure 4. Ternary diagrams of the saturated compounds (SAT), aromatic compounds (ARO) and polar compounds (POL).

4.3.2 Biomarker Distribution

The mass chromatograms for samples in Figure 5, shows the distribution of the hopanes (m/z 191) and steranes (m/z 217) of the original samples (Table 2). It can be observed that samples 2-PR and 1-SM exhibit very similar distribution of biomarkers with predominance of $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopane (H30) and $\alpha\alpha\alpha\text{-C27}$ and $\alpha\alpha\alpha\text{-C29}$ steranes while the sample 3-CL shows high abundance of gammacerane (Gam) and predominance of $\alpha\alpha\alpha\text{-C29}$ sterane. These results also reveal the differences in source organic matter and paleodepositional environment.

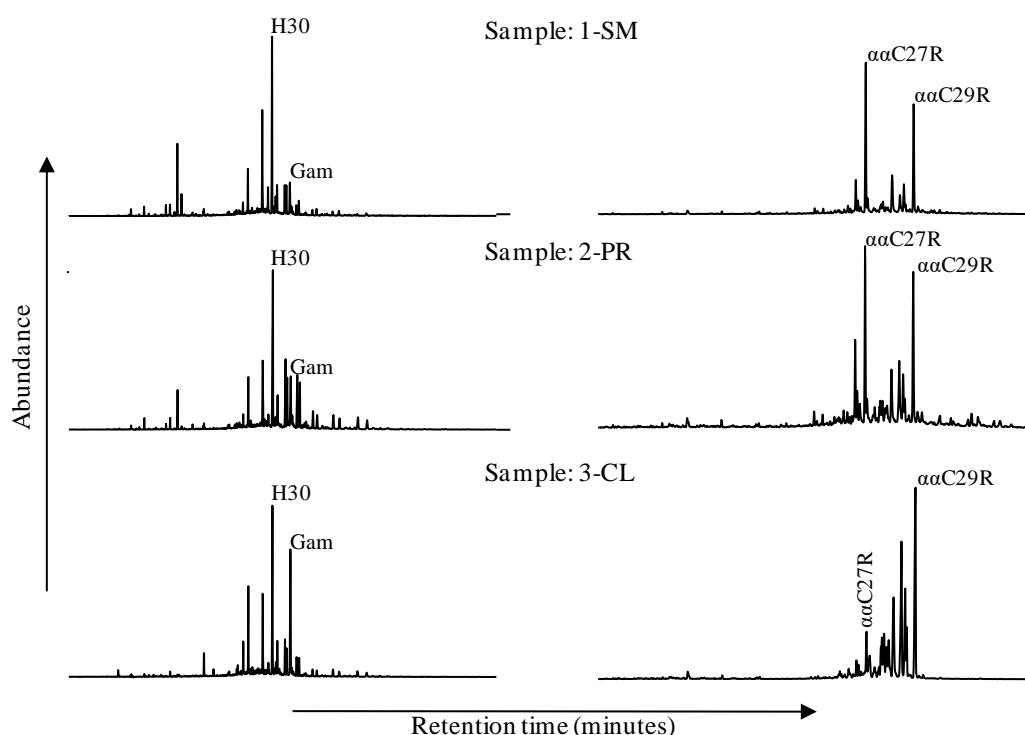


Figure 5. Chromatograms m/z 191 and 217 showing the hopanes and steranes distributions of the original samples. H30: $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopane; Gam: gammacerane.

According to Sinninghe Damsté *et al.* (1995) gammacerane indicates a stratified water column of a marine and/or non-marine source rock depositional environment resulting from hyper salinity at depth of the water column. In our samples the gammacerane/hopane ratios (Gam/H₃₀, Table 2) show values of 0.24 and 0.34 for samples 1-SM and 2-PR, respectively. However sample 3-CL shows the highest value (0.97), which could be related to hypersaline environment (Ten Haven *et al.*, 1987, 1988; Volkman *et al.*, 1998; Yangming *et al.*, 2005) or stratification of the water column during deposition of the Chico Lomã sample. Furthermore, the sample

3-CL shows lower value to isoprenoids Pristane/Phytane ratio (Table 2), which could also be related to salinity of the paleoenvironment, according to Jiamo *et al.* (1986).

The relation between tricyclic and pentacyclic terpanes (Tric/H30) in Table 2 and Figure 5, shows values of 0.53, 0.32 and 0.14 to samples 1-SM, 2-PR and 3-CL, respectively. The predominance of pentacyclic terpanes in the sample 3-CL could be due a lower marine organic matter input (Peters *et al.*, 2004). It also observed that the proportion of diasteranes/steranes ratio in sample 3-CL is high compared to the others samples (Table 2), reflecting the difference in the depositional environment of the organic matter.

The ratios of C27/C29 steranes showed a wide variation (Table 2), from 0.14 to 0.92 for samples 3-CL and 2-PR, respectively, and highest ratio 1.20 for sample 1-SM (1.20). High proportions of C29 have been interpreted as rock-generated organic extracts in green algae dominated Paleozoic oceans (Grantham and Wakefield, 1988; Schwark and Emt, 2006). Compound C27 has its origin related to red algae (Kodner *et al.*, 2008). Also, the predominance of C29 sterane may indicate a higher terrestrial contribution in the sample (Moldowan *et al.*, 1985). Thus, the data point to a contribution of green algae and marine organic matter to samples 1-SM and 2-PR, while sample 3-CL showed a predominance of terrestrial organic matter.

Table 2. Biomarker parameters for saturated hydrocarbons of the original samples and expelled oils after hydrous pyrolysis experiments.

Sample	HP time (hours) at 350°C	20S/(20S+20R) (C ₂₉)	ββ/(αα + ββ) (C ₂₉)	H ₃₀ /(H ₃₀ +M ₃₀)	Ts/(Ts+Tm)	H ₃₁ 22S/(22S+22R)	Hop/Est	Gam/H ₃₀	Tric/H ₃₀	H ₃₅ /H ₃₄	C ₂₇ /C ₂₉	Dias/St	Pr/Ph	Pri/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈
1-SM	Original	0.11	0.19	0.86	0.20	0.51	3.54	0.24	0.53	0.55	1.20	0.07	2.56	2.92	5.82
	0	0.19	0.22	0.85	0.19	0.49	2.29	0.18	0.78	-	1.65	0.08	0.03	2.15	4.32
	16	0.25	0.50	0.75	0.12	0.51	1.5	0.15	1.3	-	7.02	0.04	1.46	1.70	1.94
	72	0.33	0.35	0.59	0.36	0.5	0.19	0.35	4.61	-	25.04	0.04	1.32	1.0	1.04
2-PR	Original	0.31	0.23	0.87	0.21	0.56	8.86	0.34	0.32	1.11	0.92	0.19	1.22	1.66	4.29
	0	0.28	0.22	0.85	0.20	0.56	3.83	0.28	0.46	-	2.40	0.10	0.03	1.42	4.14
	16	0.38	0.38	0.82	0.10	0.54	1.49	0.31	0.66	-	10.28	0.04	1.46	2.01	2.02
	72	0.47	0.43	0.83	0.13	0.56	0.78	0.36	1.08	-	32.67	0.06	0.05	1.6	1.26
3-CL	Original	0.41	0.21	0.87	0.28	0.49	3.44	0.97	0.14	0.56	0.14	0.24	0.37	2.74	10.92
	0	0.45	0.23	0.82	0.25	0.55	1.04	0.72	0.4	-	0.48	0.14	0.25	3.91	7.78
	16	0.45	0.26	0.83	0.24	0.54	3.47	0.64	0.45	-	0.10	0.43	0.41	1.99	6.72
	72	0.43	0.25	0.84	0.25	0.57	2.91	0.87	0.28	-	0.07	0.8	0.41	1.44	6.67

Dias/St: diasteranes C₂₇αββ/ C₂₇ααα; Pr/Ph: Pristane/ Phytane; Pri/n-C₁₇: Pristane/n-C₁₇; Ph/ n-C₁₈: Phytane/ n-C₁₈; C₂₉αββS: 24-Etil-5α(H)14β(H)17β(H) 20S-colestane; C₂₉αααR: 24-Etil-5α(H)14α(H)17α(H) 20R-colestane; S/(S+R): razão 24-Etil-5α(H)14α(H)17α(H) 20S-colestane (S) and 24-Etil-5α(H)14α(H)17α(H) 20R-colestane (R); M₃₀/H₃₀: calculated with moretane C₃₀ and hopano C₃₀; Ts/ Tm: triterpanes 18α(H)-trisnorhopane (Ts) related to 17α(H)trisnorhopano (Tm); H₃₁S/S+R: ratio between 17α(H)21β(H) 22S-homohopane (S) and 17α(H)21β(H) 22R-homohopane (R); Hop/Est: concentration of Hopanes (Hop) related to concentration of Esteranes (Est); Gam/H₃₀: ratio between Gamacerane (Gam) related to 17α(H)21β(H)-hopane; Tric/H₃₀: ratio between tricyclic terpanes (Tric) related to 17α(H)21β(H)-hopane; H₃₅/H₃₄: 17a(H),21b(H)-pentakishomohopane (22S + 22R)/ 17a(H),21b(H)-tetrakishomohopane (22S + 22R); C₂₇/C₂₉: C₂₇ cholestane/ C₂₉ ethylcolestane ; Tric/H₃₀: tricyclic terpanes/C₃₀-Hopane.

4.4 Maturation

Artificial maturation has been extensively used to simulate hydrocarbon generation and mineral diagenesis occurring in source rocks (Bernard *et al.*, 2012; Franco *et al.*, 2010; Lewan, 1989; Lewan *et al.*, 1986; Rodriguez and Philp, 2010). The progressive effects of increase thermal maturity with the time range of the hydrous pyrolysis experiments can be observed by increasing values of vitrinite reflectance (Table 1) for all samples reaching maximum of 1.30 % R_{random} in both samples 1-SM and 3-CL; and a maximum of 1.03%R_{random} for sample 2-PR, which indicated the samples reached the oil generation (Peter and Cassa, 1994).

Sample 3-CL is immature according to Rock Eval parameter until the 16 hours experiment, and at 72 hours hydrolysis it reaches the peak of maturation, with 446 °C. Sample 2-PR is mature from 16 hours of hydrolysis, where it is early mature with 439 °C, and evolves to peak mature at 448 °C, in 72 hours of experiment. The sample 1-SM presents a similar behavior, reaching maturation at 16 hours with 441 °C as early mature, and evolves to late mature at 72 hours, with 451°C.

The thermal maturation of organic matter acts more effectively on the formation of *n*-alkanes than on isoprenoids, in order to increase the concentration of compounds *n*C₁₇ and *n*C₁₈, respectively, with increasing maturity. Figures 6, 7 and 8 show the evolution of the Pr/*n*C₁₇ and Ph/*n*C₁₈ ratios during hydrous pyrolysis experiments expelled oils. Sample 1-SM (Figure 6) showed a decrease in the Pr/*n*C₁₇ ratio from 2.92 in the original sample to 1 in the 72-hour experiment. The Ph/*n*C₁₈ ratio decreases from 5.82 to 1.04 throughout the experiments. Sample 2-PR (Figure 7) showed lower ratios for these parameters and more stable behavior, with the Pr/*n*C₁₇ ratio ranging from 2.01 (16 hours) to 1.42 (0 hours), and the Ph/*n*C₁₈ ratio ranging from 4.29 in the original sample to 1.26 in the sample within 72 hours of hydrolysis. Sample 3-CL (Figure 8) showed high ratios, which could be due biodegradation process of organic matter, where bacteria attack *n*-alkanes before isoprenoids (Peters and Moldowan, 2004), although maturation behavior was normal, with ratios Pr/*n*C₁₇ decreasing from 3.91 to 1.44, and Ph/*n*C₁₈ decreasing from 10.92 to 6.67 in the longest experiment.

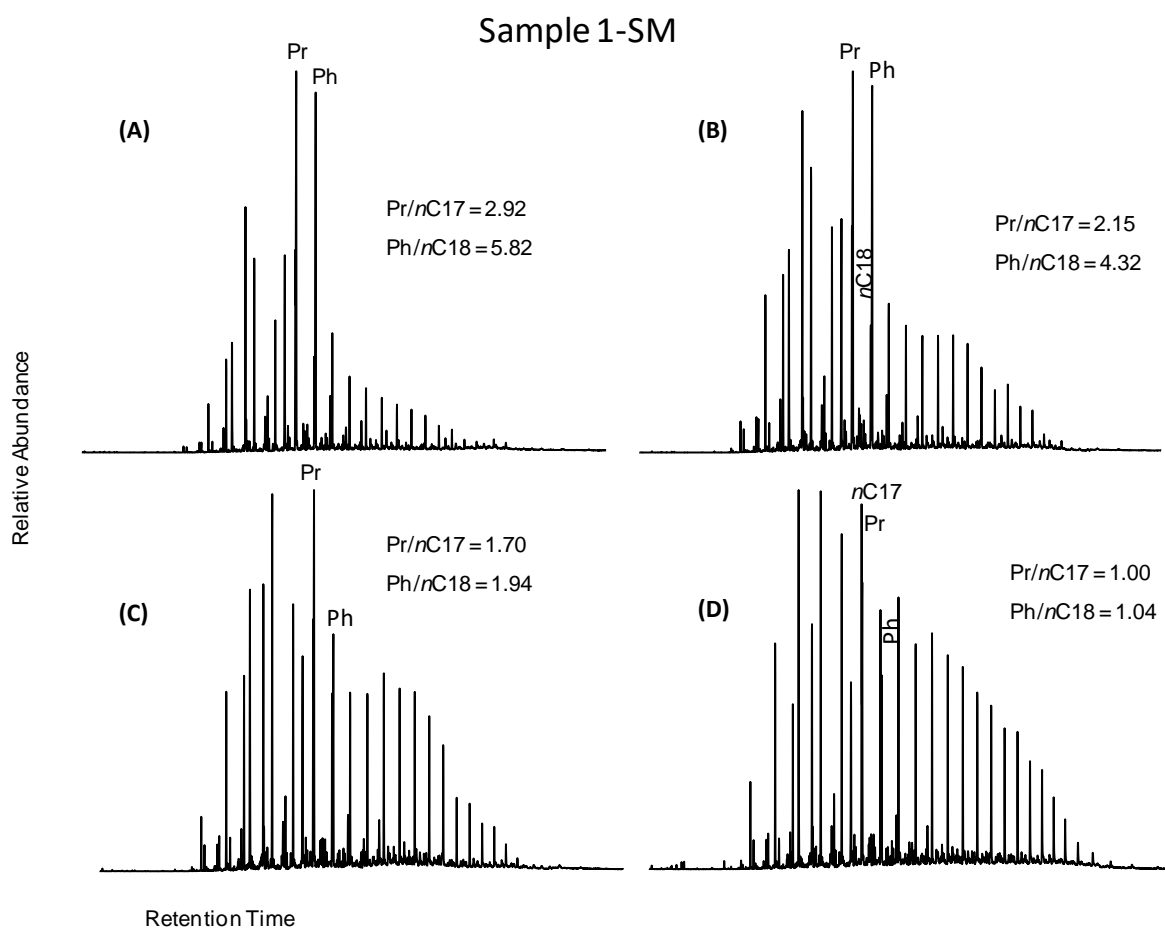


Figure 6. Ratios between Pristane Pr/nC_{17} and Phytane Ph/nC_{18} for the 1-SM original sample (A), 0-hour hydrolysis (B), 16 hours (C) and 72 hours (D) in expelled oil for 1-SM.

Sample 2-PR

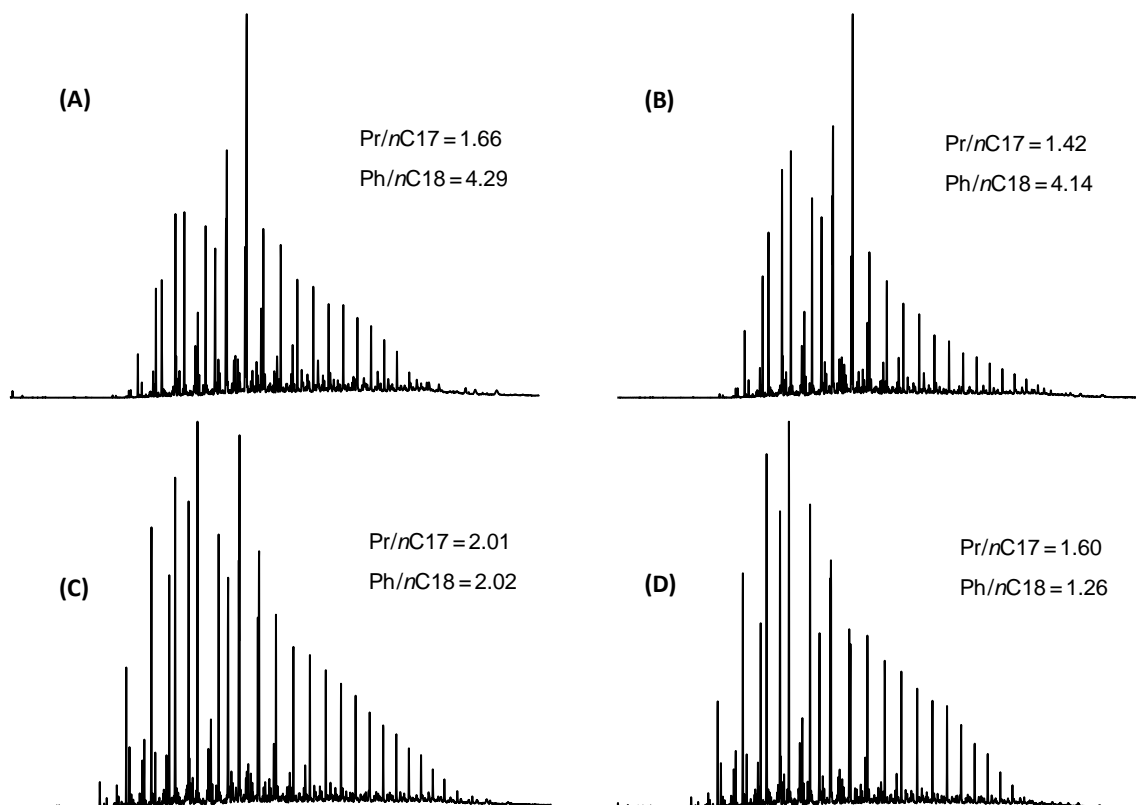


Figure 7. Mass chromatograms (m/z 85) for 2-PR original sample (A), and after hydrous pyrolysis experiments 0 hour (B), 16 hours (C) and 72 hours (D) in expelled oil for 2-PR sample.

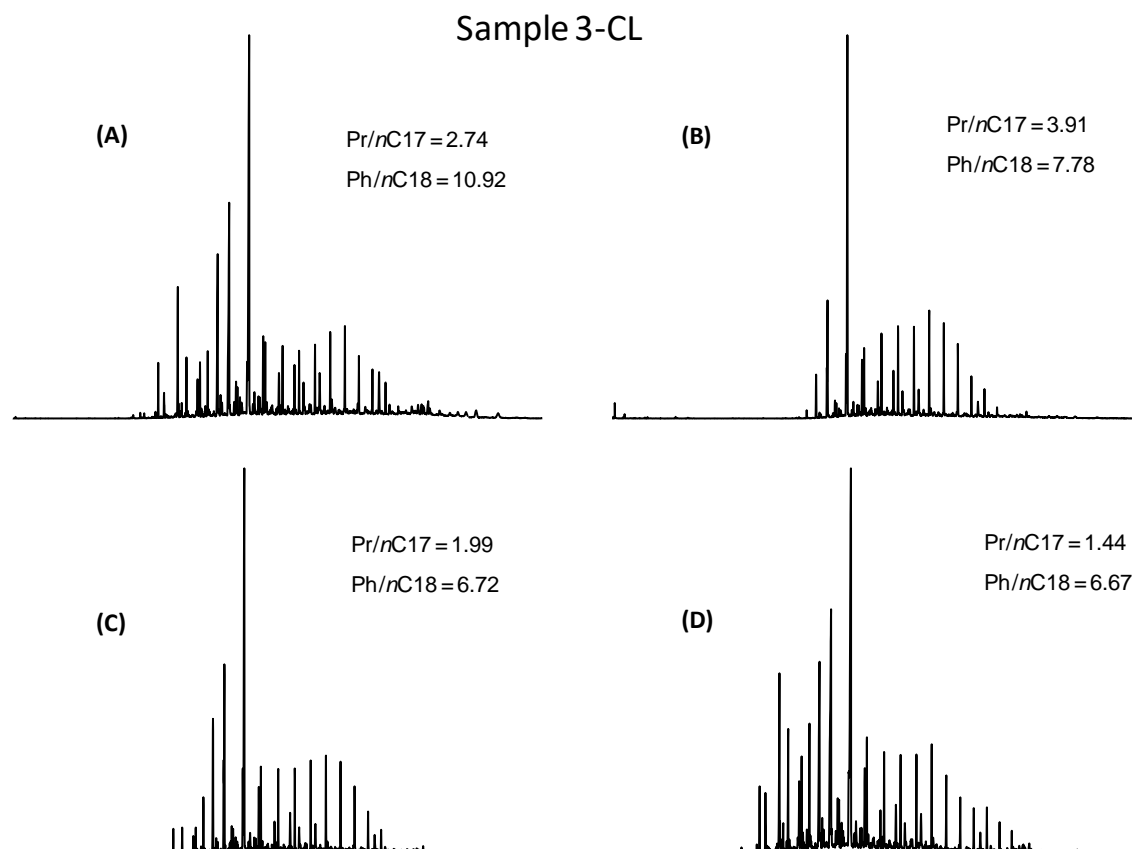


Figure 8. Ratios between Pristane (Pr)/nC17 and Phytane (Ph)/nC18 for the 3-CL original sample (A), 0-hour hydrolysis (B), 16 hours (C) and 72 hours (D) in expelled oil for 3-CL sample.

The $22S/(22S+22R)$ H31 ratio is widely applied as hopane maturity parameter, and records the relative enrichment of the more thermally stable 22S isomer (e.g. Kolaczowska *et al.*, 1990) compared to the biologically-derived 22R stereochemistry. The results showed that there is no variation of the value increasing the time of the hydrolysis (Table 2). It is because the equilibrium for this parameter occurs at vitrinite reflectance of $\sim 0.5\%$ (Peters *et al.*, 2004). However, samples that show $22S/(22S+22R)$ ratios between 0.50-0.60 indicate that main phase of oil generation has been reached.

The $20S/(20S+20R)$ ratio, measured using the C29 $\alpha\alpha\alpha$ steranes, is one of the most widely applied molecular maturity parameters in petroleum geochemistry, and is based on the relative enrichment of the 20S isomer compared with the biologically-20R stereochemistry, to reach an equilibrium endpoint of ca. $50\pm 5\%$ (e.g. Mackenzie *et al.*, 1980). In this study it was observed that to sample 2-PR there is a reduction in the value at 0h of the experiment, but in some cases an inversion of this

ratio could be observed under high heating rates (e.g. Lewan *et al.*, 1986; Bishop and Abbott, 1993).

Samples 1-SM and 2-PR showed a high degree of maturation in the 72-hour experiment compared to the original sample (Figure 9). In contrast sample 3-CL shows a very low thermal evolution of organic matter, and at 16 and 72-hours experiments did not show variation in the degree of maturation ratios, possibly because the sample had already reached maturity before hydrous pyrolysis.

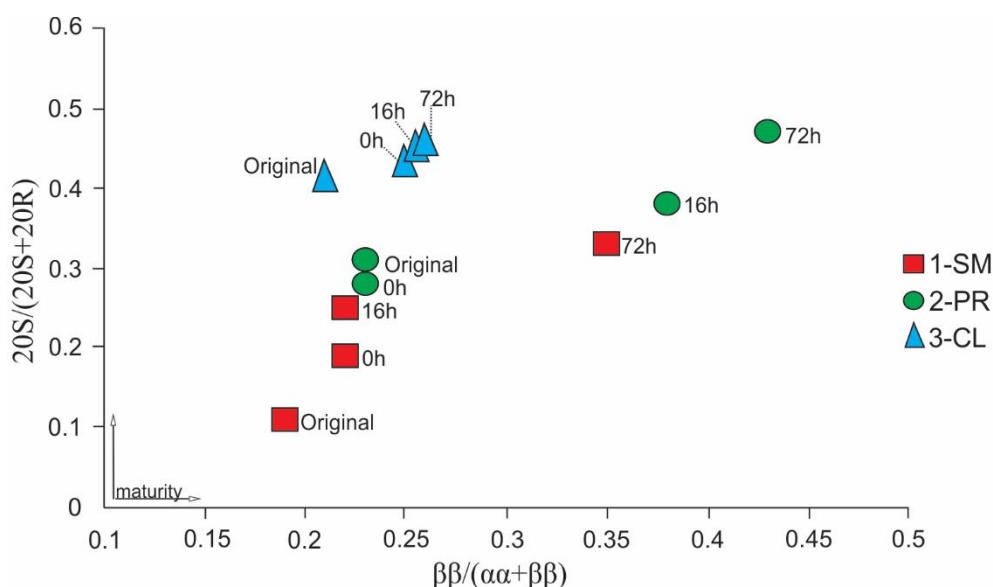


Figure 9 - Cross-plot of regular C29-sterane isomerization ratios for the original samples and expelled oils from hydrous pyrolysis experiments.

It is also observed that $T_s/(T_s+T_m)$ ratio (Table 2) shows the variation with increase of hydrous pyrolysis time, where the sample 1-SM showed an increase from 0.2 to 0.36 with the increase of experiment time, and 2-PR sample showed a decrease in the ratio from 0.21 to 0.13. However in the sample 3-CL there is no variation in this ratio, but source, lithology and oxicity of the depositional environment could also affect these results (Peters and Moldowan, 1993).

The ratio $Tric/Hop$ show high levels in the experiments with 72h, except to 3-CL sample (Table 2). According to Seifert and Moldowan, 1978, Peters *et al.*, 2004, as tricyclic terpanes are released from kerogen at higher maturation levels, leading to an increase in the ratio as increased maturity. As an example, Figure 10 shows the chromatograms obtained from sample 1-SM for hydrous pyrolysis with the respective Tri/H_{30} ratios (Table 2), where the original sample showed 0.53 and evolved to 4.61 in the 72 hours experiment. Sample 2-PR increased from 0.32 to 1.08, while sample 3-CL showed a less value of Tri/H_{30} ratio from 0.14 to 0.45,

possibly because the original sample was already mature before the hydrous pyrolysis experiments.

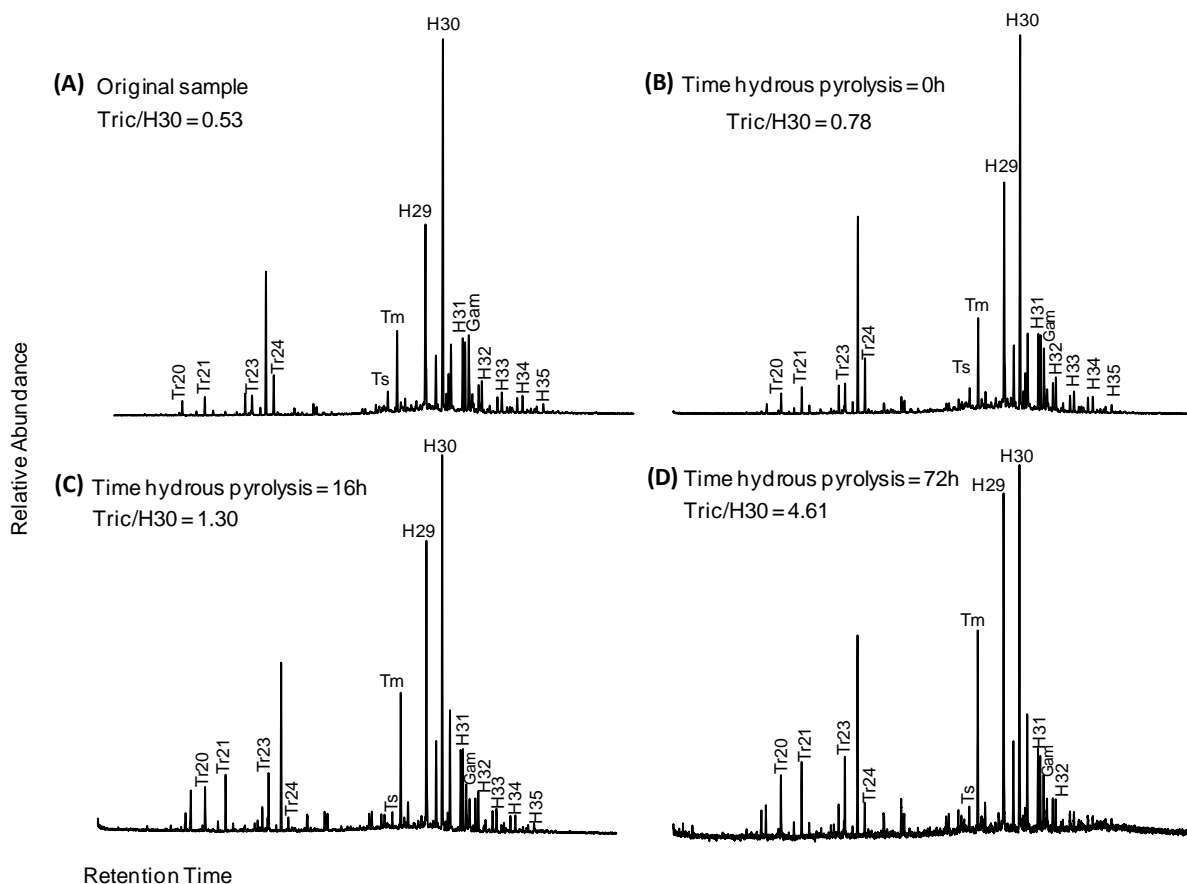


Figure 10. Mass chromatogram (m/z 191) of original sample and oil expelled after hydrous pyrolysis experiments of the sample 1-SM. Tr: tricyclic compounds with the number of carbons; H29-H35: series of $\alpha\beta$ -hopanes with numbers of carbons from 29 to 35. The values of Tric/H30 ratio is highlight and was calculated by sum of tricyclic compounds in the range from 20 to 30 carbons divided by $\alpha\beta$ -hopane.

4.5 Quantity of generated pyrolysates

Hydrous pyrolysis is useful to evaluate pyrolysate yields, composition, and evolution of hydrocarbons (Teerman and Hwang, 1991; Mishra *et al.*, 1996; Koh *et al.*, 2008; Spigolon *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2018). Table 3 shows the yields of bitumen and expelled oils of the samples with increase of time of the hydrous pyrolysis experiments. The yields of expelled oil increase with increasing time range of hydrous pyrolysis for the samples 2-PR and 1-SM. The maximum bitumen yield was 0.51 g for the 2-PR sample with 16h (%Ro = 0.87, peak of oil window); and 0.92 g for the 1-SM sample with 72h (%Ro = 1.30, end of oil window). The yields of

bitumen and expelled oils are extremely low for sample 3-CL, which could be related to the source of organic matter Type-III derived primarily from terrestrial higher plants. According to Tissot and Welte (1984), this type of kerogen has a low potential of oil generation but can generate gas with high temperature.

Table 3 - Expelled oil generated and bitumen from the Irati Shale in hydrous pyrolysis temperature- and time-series experiments.

Sample	Ro (%)	Time (hours) of the hydrous pyrolysis experiments at 350°C	Expelled oil (g)	Bitumen (g)
1-SM	0.53	0	0.19	0.18
	0.83	16	2.39	0.51
	1.30	72	2.61	0.92
2-PR	0.75	0	0.13	0.36
	0.87	16	1.82	0.51
	1.03	72	2.65	0.15
3-CL	0.82	0	0.01	0.02
	1.11	16	0.02	0.01
	1.30	72	0.02	0.03

5 Conclusions

The vitrinite reflectance measurements showed that original samples 1-SM and 2-PR are immature while the sample 3-CL already reached the “oil window”, maybe to its proximity to the diabase intrusion. After hydrous pyrolysis experiments all samples show a decrease of the TOC content with time of thermal maturation. And the progressive effects of increasing thermal maturity with the time of hydrous pyrolysis experiments was also observed by increase vitrinite reflectance values. The S1 and S2 parameters for samples 1-SM and 2-PR increased at 0 hours hydrolysis, and decrease after 16 hours of experiments, whereas the mature sample 3-CL show a decrease right from the first experiment. The biomarkers analyses showed that the $T_s/(T_s+T_m)$ ratio pointed to immature to early mature samples, and the relation between $\alpha\beta\beta$ - and $\alpha\alpha\alpha$ -steranes (C_{29}) showed a positive correlation with the increase in time of experiments. The same effect was also

observed to Pr/nC₁₇ and Ph/nC₁₈ and Tric/Hop ratios. To evaluate the source of organic matter the samples were plotted in a Van Krevelen type diagram indicating that the samples 1-SM and 2-PR have characteristics of Type I kerogen and sample 3-CL have characteristics of Type III kerogen. These differences were also observed by biomarkers analysis, where Gam/H₃₀ and Pr/Ph ratios are higher to sample 3-CL, which could also be related to salinity of the paleoenvironment. In addition, the predominance of pentacyclic terpanes and C₂₉ sterane over tricyclic and C₂₇ sterane respectively, in the sample 3-CL, points to terrigenous contribution, suggesting a possible deposition in a deltaic environment. Ternary diagrams showed a large variation in the bulk hydrocarbon composition, before and after the hydrous pyrolysis experiments, due to the variation of the kerogen types and maturity of the samples.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge FINEP/FUSP for financially supporting a Master of Science thesis within the project "Apoio à Rede de P&D em Gás Não Convencional no Brasil (GASBRAS). PETROSIX/PETROBRAS is acknowledged for permission to collect sample material at their open pit mine in Sao Mateus do Sul. Terra Mineradora is thanked for sample material from the Pouso Redondo area in Santa Catarina. Thanks to the Geological Survey of Greenland and Denmark, in Copenhagen, for TOC and Rock Eval analysis. W. Kalkreuth thanks CNPq for a research grant (CNPq 302234/2018-7).

REFERENCES

- Araújo, L. M. (2001). *Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Irati*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Araújo, L. M., Trigüis, J. A., Cerqueira, J. R., & Freitas, L. C. D. S. (2000). The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. *AAPG Memoir*.
- Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H. M., Wirth, R., Schreiber, A., & Sherwood, N. (2012). Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). *Marine and Petroleum Geology*.
- Bishop, A. ., & Abbott, G. . (1993). The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15), 3661–3668.

Collares, G. C. (2015). Perfil Estratigráfico Da Formação Irati Nas Jazidas De Santa Terezinha, Chico Lomã E Morungava No Estado Do Rio Grande Do Sul - Avaliação Preliminar Do Potencial De Gás De Folhelho Na Região. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil. <http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=000982883&loc=2016&l=93e52b3fe183b3fb>

Dos 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). *Marine and Petroleum Geology*, *95*, 110–138.

Espitalie, J., Deroo, G., & Marquis, F. (1985). Rock-Eval Pyrolysis and Its Applications (Part One). *Revue de L'Institut Francais du Petrole*. <https://doi.org/DOI:10.2516/ogst:1985035>

Franco, N., Kalkreuth, W., & do Carmo Ruaro Peralba, M. (2010). Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. *Fuel*, *89*(8), 1863–1871. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.11.018>

Grantham, P. J., & Wakefield, L. L. (1988). Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry*.

ISO 7404/5. 1984. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. First Ed. Part 5: Methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite, 11 p.

Jiamo, F., Guoying, S., Pingan, P., Brassell, S. C., Eglinton, G., & Jigang, J. (1986). Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*, *10*(1–3), 119–126.

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*.

Koh, K., Adachi, R., Murata, S., & Nomura, M. (2008). Hydrous pyrolysis of two kinds of low-rank coal for relatively long duration. *Fuel*, *87*(3), 388–394.

Kolaczowska, E., Slougui, N.-E., Watt, D. S., Maruca, R. E., & Michael Moldowan, J. (1990). Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry*, *16*(4–6), 1033–1038.

Lewan, M. ., Bjorøy, M., & Dolcater, D. . (1986). Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *50*(9), 1977–1987. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90253-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90253-X)

Lewan, M. D., & Buchardt, B. (1989). Irradiation of organic matter by uranium decay in the Alum Shale, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*(6), 1307–1322.

[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90065-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90065-3)

López, L., Lo Mónaco, S., Kalkreuth, W., & Peralba, M. do C. R. (2019). Assessment of the depositional environment and source rock potential of permian shales, siltstones and coal seams from the Santa Terezinha Coalfield, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, *94*, 102227.

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 configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *44*(11), 1709–1721.

Mendes, J. C., Fulfaro, V. J., Estanislau do Amaral, S., & Landim, P. M. B. (1966). The Irati formation (Permian) and associated facies. *Boletim - Sociedade Brasileira de Geologia*.

Mendonça Filho, J. G. (1994). Estudo Petrográfico e Organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná. UFRGS.

Milani, E. J.; Melo, J. H. G.; Souza, P. A.; Fernandes, L. A.; França, A. B. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro.

Milani, E., Azambuja Filho, N., & Ramos, V. (1997). Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental /.

Mishra, C. S., Samanta, U., Gupta, A., Thomas, N. J., & Misra, K. N. (1996). Hydrous pyrolysis of a Type III source: fractionation effects during primary migration in natural and artificially matured samples. *Organic Geochemistry*, *25*(8), 489–505.

Moldowan, J. M., Seifert, W. K., & Gallegos, E. J. (1985). Relationship Between Petroleum Composition And Depositional Environment Of Petroleum Source Rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*.

Peters, K E. Walters C C. Moldowan, J. M. (2004). *The biomarkers guide Second Edition*. Cambridge University Press.

Peters, K. E., & Cassa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry. In *The Petroleum System - From Souce to Trap* (p. 93–117). Tulsa, OK.

Peters, K. E., & Moldowan, J. M. (1993). *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, London. p. 363.

Rodriguez, N. D., & Paul Philp, R. (2010). Geochemical characterization of gases from the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*.

Santos, R. V., Souza, P. A., de Alvarenga, C. J. S., Dantas, E. L., Pimentel, M. M., de 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 Research*, *9*(4), 456–463.

Santos, Roberto Ventura, Dantas, E. L., Oliveira, C. G. de, Alvarenga, C. J. S. de, Anjos, C. W. D. dos, 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. *Journal of South American Earth Sciences*, 28(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMES.2008.12.002>

Schneider, R. L., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R. A., Daemon, R. F., & Nogueira, A. A. (1974). Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. *Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia*.

Schwarck, L., & Emt, P. (2006). Sterane biomarkers as indicators of palaeozoic algal evolution and extinction events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.

Seifert, W. K., & Michael Moldowan, J. (1978). Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Sinninghe Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J. M., & de Leeuw, J. W. (1995). Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1895–1900.

Snowdon, L. R. (1995). Rock-Eval Tmax suppression: Documentation and amelioration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79, 1337–1348.

Spigolon, A. L. D., Lewan, M. D., de Barros Pentead, H. L., Coutinho, L. F. C., & Mendonça Filho, J. G. (2015). Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. *Organic Geochemistry*, 83–84, 27–53.

Teerman, S. C., & Hwang, R. J. (1991). Evaluation of the liquid hydrocarbon potential of coal by artificial maturation techniques. *Organic Geochemistry*. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90019-G](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90019-G)

Ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W., Rullkötter, J., & Damsté, J. S. S. (1987). Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330(6149): 641.

Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S., Schenck, P. A., Palmer, S. E., & Zumberge, J. E. (1988). Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. *Geological Society, London, Special Publications* 40, 123-130. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1988.040.01.11>.

Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). Chapter 5 Petroleum Alteration. Second Revised and Enlarged Edition. <https://doi.org/10.1029/EO066i037p00643>

Vail P.R, Mitchum R.M Jr, Todd R.G, Widmier J.M, Thompson S III, *et al.* (1977). Seismic stratigraphy and global changes of sea level.

Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L., & Gelin, F. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29(5–7), 1163–1179.

WHITE, I. C. (1908). Relatório final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro.

Wu, Y., Zhang, Z., Sun, L., Li, Y., He, C., Ji, L., ... Zhang, D. (2018). Hydrocarbon generation and potential in continental organic-rich shales at the highly-mature stage, as determined by hydrous pyrolysis under supercritical conditions. *International Journal of Coal Geology*, 187, 83–93.

Yangming, Z., Huanxin, W., Aiguo, S., Digang, L., & Dehua, P. (2005). Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China. *Applied Geochemistry*, 20(10), 1875–1889.

Zalán, P. V., Wolff, S., Conceição, J. C. J., Marques, A., Astolfi, M. A. M., Vieira, I. S., Appi, V. T. & Z., & O. A. 1990. (org.: Raja Gabiglia, G. P. Milani, E. J. . (1990). Bacia do Paraná. In *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares* (p. 681–708). PETROBRAS.

ANEXO I	
Título da Dissertação/Tese:	
“CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGRÁFICA DO FOLHELHOS BETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Gustavo Carbonari Collares	
Orientadora: Profa. Dra. Taís Freitas da Silva	
Examinador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição	
Data: 15.05.2020	
Conceito: (B)	
Aprovado PARECER:	
<p>A DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA PELO MESTRANDO SR. COLARES, ORIENTADO PELA MRS TAÍS FREITAS DA SILVA, ABORDA A CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGRÁFICA DE AMOSTRAS DOS FOLHELHOS BETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI, NA BACIA DO PARANÁ. AS LOCALIDADES DAS AMOSTRAS COLETADAS SÃO: SÃO MATHEUS DO SUL, POUSO PEDRADO E CHIZO LOMA NAS TRÊS ENTADAS DO RIO GRANDE DO SUL.</p> <p>O senhor Collares utilizou de diversas técnicas de caracterização geoquímica e, durante a dissertação, demonstrou conhecimento das técnicas e de suas aplicações as amostras coletadas. Os dados coletados permitiram chegar à conclusão de que as amostras apresentam grau de maturidade variável, mas maduras na sua maioria e suas origens baseadas nos parâmetros Tipo I e III. Somando à informação de que a matéria orgânica, na sua maioria, tem características terrestres, o autor chega a conclusões de um ambiente delítico para a sua deposição.</p> <p> Ao longo da dissertação há alguns problemas de pontuação e algumas palavras de ortografia incorretas. Na versão impressa, há uma falta de carta para onde a publicação foi submetida. Este problema, entretanto, foi-me passada um tempo por e-mail.</p> <p>Embora houver a caracterização geoquímica das amostras, eu sou a favor de uma</p>	

maior discussão sobre as ~~implicações~~ implicações
destas amostras no ambiente geológico.
Contudo, como numa dissertação é satisfatória
a demonstração do conhecimento e da
utilização de determinadas técnicas,
o volume apresentado satisfaz as
exigências de um mestrado.

Assinatura:

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

Data:

11.05.2020.

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

"CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGRÁFICA DO FOLHELHOS BETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ"

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Gustavo Carbonari Collares**

Orientadora: Profa. Dra. Taís Freitas da Silva

Examinador: Dr. Marcos Muller Bicca

Data: 24/03/2020

Conceito: A

PARECER:

A proposta da pesquisa estabelecida pelo mestrando foi inteiramente atendida em sua dissertação. O título está de acordo com o material apresentado no corpo do texto. A organização do texto é coerente e permite acompanhar a evolução do texto, apresentação e interpretação dos dados com clareza.

Para a caracterização geoquímica e petrográfica dos folhelhos o autor fez uso de técnicas analíticas robustas e conceituadas internacionalmente e que poucas universidades brasileiras têm acesso. Comumente estes métodos são aplicados apenas por laboratórios privados de grandes empresas petrolíferas.

Trata-se de um trabalho de grande valia tanto do ponto de vista exploratório da Bacia do Paraná, a partir de rochas geradoras e reservatórios não convencionais, mas também para a caracterização tectônica e deposicional da bacia. Além disso, a análise qualitativa dos folhelhos geradores da Formação Irati através da análise Rock-Eval pyrolysis, destacou a capacidade de produção de hidrocarbonetos, com valores de S_2 acima de 50 mg He/g rocha para as amostras de Santa Catarina e Paraná.

O texto poderia ter sido revisado mais uma vez pelo autor. Foram encontrados diversos erros de digitação ao longo da dissertação (português e inglês)

Sugestões para o artigo:

- Fazer uma correlação com os dados geoquímicos de outros trabalhos desenvolvidos nas áreas estudadas;
- Fazer uma integração mais detalhada entre os dados geoquímicos e geológicos da Formação Irati, abordando de forma mais incisiva as contribuições dos resultados geoquímicos para a caracterização do ambiente deposicional e implicações para a definição de modelos exploratórios futuros para óleo e gás.

Assinatura:

Flávia Liller-Filho

Data: 24/03/2020

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese

“CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGRÁFICA DO FOLHELHOS BETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ”

Área de Concnetação: Geoquímica

Autor: **Gustavo Carbonari Collares**

Orientadora: Profa. Dra. Tais Freitas da Silva

Examinadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Data: 27/03/2020

Conceito: **A**

PARECER

A dissertação intitulada “**Caracterização Geoquímica e Petroquímica do Folhelhos Betuminosos da Formação Irati, Bacia do Paraná**” do autor **Gustavo Carbonari Collares**, apresenta boa estrutura e linguagem, bem como um número apreciável de experimentos. Esses estão bem descritos e devidamente analisados, discutidos e comparados com os dados constantes na literatura, cumprindo com todos os objetivos (geral e específicos) propostos no trabalho.

Apesar de a dissertação estar muito boa, há algumas observações que a meu ver devem ser observadas, visto que ocorreram alguns problemas de digitação, e em um caso, uma forma não correta de expressar o resultado, o que não invalida de nenhuma forma o trabalho. Visto que os dados obtidos estão corretos, basta corrigir para a forma certa de expressar o resultado.

Abaixo estão relacionadas as minhas observações/sugestões referentes ao presente trabalho.

Página 36

6.1, 4º parágrafo e 1º linha – substituir Tabela **6** por Tabela **7**

Página 40

6.2.1, 4º parágrafo, 7º linha – substituir “composição do betume elevada.....” por – composição do betume elevada **no % de saturados**, se comparada com as

Página 43

Conclusões, 12º linha – substituir “O mesmo efeito também foi” por – O mesmo efeito também foi observado para a razão Tric/Hop, porém inversa para as razões Pr/nC17 e Fi/nC18, concordando com o aumento de maturidade.

Página 49

1º linha – adicionar **to** após **due**

Página 50

1º parágrafo, 7º linha- substituir “showed a positive correlation por: showed an increased in maturation with the time of experiments.

1 INTRODUCTION

4º linha – substituir após a palavra Mato Grosso do Sul o “e” por “**and**”

6º linha – substituir “In the basin rocks rich in Por – **Basin rocks rich in organic matter.....;**

Página 52 – 2º parágrafo , 9º linha – substituir o **ponto por vírgula** após a palavra portion e colocar letra minúscula em **the**

Página 55 – 2º parágrafo , 8º linha – **remover o “the”** após until;;

10º linha - adicionar **a proporção** de dichloromethane/metanol;

3.5 – Biomarkers - 4º linha - adicionar a quantidade de sílica usada bem como o diâmetro da coluna;

Página 56 - 1º parágrafo , 6º linha – substituir split/splitless,modo..... **por: in split or splitless mode, dependind on the sample concentration**

Página 59

4.3.1 1º parágrafo e 5º linha – adicionar **to** após due; 6º linha – adicionar uma **vírgula após a palavra matter e escrever “and” todo com letra minúscula.**

Página 61

2º parágrafo, final da terceira linha, substituir “our” por “**these**”

Página 62

2º Parágrafo, 7º linha – **adicionar uma referência após a palavra matter;**

3º parágrafo, 8º linha – substituir green por **red algae.**

Página 64

4º Parágrafo, 6º linha – substituir 1 por **1,00**; 11º linha – adicionar **to original sample** após a **palavra ratios**

