

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO PALERMO, BACIA DO PARANÁ

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PALERMO FORMATION,
PARANÁ BASIN

Jorge Alberto Trigüis⁽¹⁾

RESUMO — Os sedimentos da Formação Palermo da Bacia do Paraná foram submetidos a análises de petrografia orgânica, com a finalidade de se determinar a qualidade da matéria orgânica (querogênio) e a maturação, por meio do poder refletor da vitrinita, índice de coloração de esporos (ICE) e fluorescência sob luz ultravioleta. Os resultados indicaram que o querogênio é constituído predominantemente de matéria orgânica derivada de vegetais superiores (terrestres) e secundariamente por alginitas e esporínitas. A maturação atinge o estágio inicial da catagênese, isto é, início da geração de óleo. As análises químicas efetuadas incluíram carbono orgânico total, extração, cromatografia líquida e gasosa e, finalmente, cromatografia gasosa-espectrometria de massa. Os parâmetros obtidos por meio dessas análises são perfeitamente correlacionáveis aos da petrografia orgânica e identificam os sedimentos da Formação Palermo como geradores de óleo de pobres a regulares num estágio bastante inicial de maturação. As elevadas maturações observadas estão relacionadas a intrusões ígneas próximas.

(Originais recebidos em 15.04.88.)

1 — INTRODUÇÃO

Arenitos finos e siltitos intercalados com folhelhos finamente laminados, argilitos e ocasionalmente calcários são as principais litofácies da Formação Palermo, estratigraficamente posicionada acima dos sedimentos da Formação Rio Bonito e sotoposta pela Formação Irati. As seções de referência indicadas por WHITE (1908) localizam-se em duas áreas do estado de Santa Catarina: ao longo da rodovia Lauro Muller—São Joaquim (antiga Estrada Nova) e nas proximidades da vila Palermo. O nome Formação Tatuí (WASHBURNE, 1930) é dado ao pacote de sedimentos que inclui a Formação Palermo, no estado de São Paulo. DAEMON & QUADROS (1969) incluíram os sedimentos da Formação Palermo no Permiano Médio ao Superior (Kunguriano/Kazaniano) e Muhlmann (1974, citado por FULFARO *et alii*, 1980) atribuiu "um ambiente marinho transgressivo de plataforma rasa para os sedimentos da unidade".

O mapa de isópacas dessa formação está mostrado na figura 1.

As amostras da Formação Palermo selecionadas para análises geoquímicas foram obtidas dos poços 2-CS-1-PR, 2-AL-1-SC e 2-AO-1-RS, desde que forneceram testemunhagem contínua dessa formação. A figura 2 mostra as variações litológicas da Formação Palermo encontradas nesses poços. Os sedimentos são predominantemente siltitos de cinza-esverdeados a escuros com variações para siltitos argilosos, argilitos, siltitos arenosos e secundariamente arenitos finos.

2 — PETROGRAFIA ORGÂNICA

A análise microscópica do querogênio da Formação Palermo indicou abundância de matéria orgânica de origem terrestre (tipo III) com inertinita, normalmente predominante. Os macerais do grupo das vitrinitas são raros ou ausentes. A matéria orgânica liptínica, em

1 - Setor de Geoquímica, Divisão de Exploração, Centro de Pesquisas.

(*) Parte da tese de doutorado An Organic Geochemical Investigation of Heat-Effectuated Sediments in the Paraná Basin (Brazil), apresentada na Universidade de Newcastle-upon-Tyne, Inglaterra, em setembro de 1986.

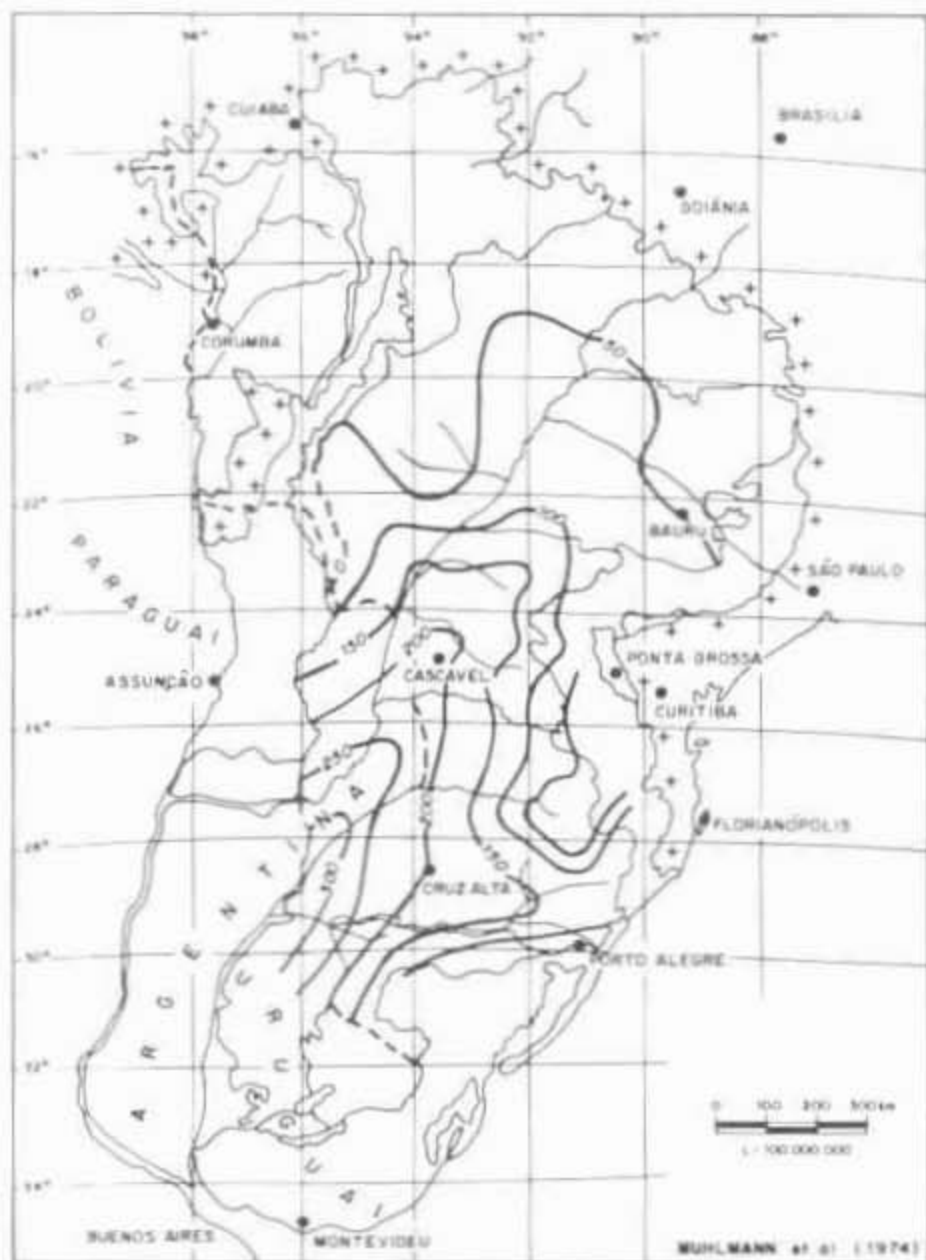


Fig. 1 - Mapa de isópacas da Formação Palermo.

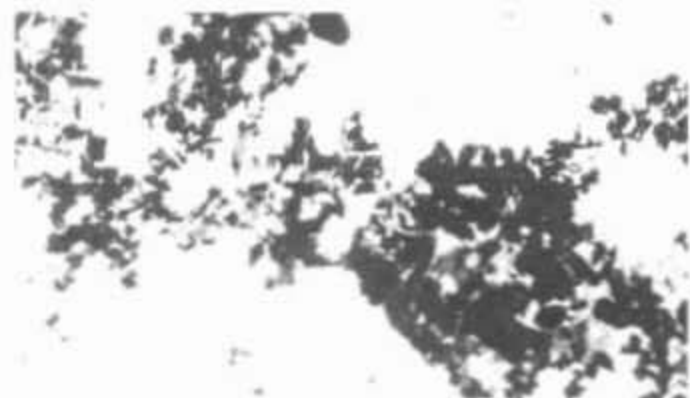


Foto 1 - Matéria orgânica dos tipos II e III, Formação Palermo, poço: 2-AL-1-SC. Luz transmitida.

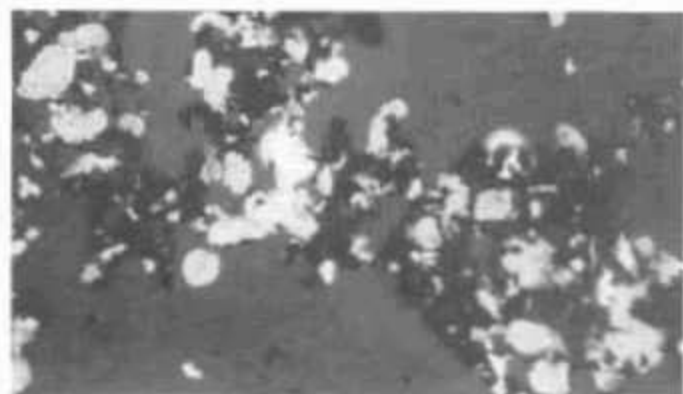


Foto 2 - Matéria orgânica dos tipos II e III, Formação Palermo, poço: 2-AL-1-SC. Fluorescência sob luz ultravioleta.

média de 10 a 20%, podendo atingir 40%, e representada por alginitas e esporinitas (fotos 1 e 2). A matéria orgânica amorfa foi identificada, embora sem fluorescência quando excitada com luz ultravioleta, ainda no estágio (maturo, não devendo ser qualificada como possível geradora de hidrocarbonetos.

A fluorescência dos esporos em luz ultravioleta e as medidas do índice de coloração de esporos (ICE) foram bastante úteis para confirmar algumas medidas da reflectância da vitrinite e avaliar a maturação da matéria orgânica. As leituras da reflectância da vitrinite variaram de 0,50% a 0,65%, com resultados mais elevados em amostras coletadas perto das intrusões de diabásio (tabela I). Valores do ICE entre 3,5 e 4,5 foram as médias para as amostras analisadas, embora índices tão elevados quanto 8,0 tenham sido encontrados em amostras próximas a intrusões. As medidas de fluorescência em esporinitas, sob luz ultravioleta, produziram cores que variam do amarelo/laranja (AL) ao laranja médio (LM), o que concorda com os resultados encontrados para a reflectância da vitrinite e índice de coloração de esporos. Estes parâmetros óticos indicaram que a Formação Palermo atingiu, no máximo, um estágio inicial de maturação, pelo soterramento normal dos sedimentos na bacia.

As análises petrográficas serviram não só como base para a identificação e qualificação da matéria orgânica presente nos sedimentos, como também para a seleção de amostras para um refinamento em análises geoquímicas.

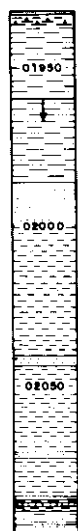
3 – DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS

As amostras selecionadas para análises estão indicadas na tabela II.

3.1 – Carbono Orgânico Total (COT)

Os valores obtidos para o COT, numa variação de 0,45% a 2,44%, poderiam

2-AO-1-RS



2-CS-1-PR



2-AL-1-SC

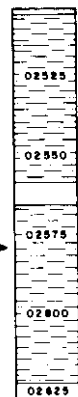


Fig. 2 - Seções da Formação Palermo.

TABELA I

PETROLOGIA ORGÂNICA DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO PALERMO

Poço	Profundidade (m)	Litologia	Distância da Intrusão (m)	Espessura da Intrusão (m)	Vitrinita (% Ro)	Fluorescência	ICE (1-10)	Composição do Querogênio (%)			
								Vit.	In.	Lip.	Am.
2-AL-1-SC	2 514,0	Siltito	—	—	0,55	LC	—	10	80	10	—
2-AL-1-SC	2 516,6	Siltito	—	—	0,57	LC	4,0	10	80	10	—
2-AL-1-SC	2 534,6	Siltito	—	—	—	—	—	—	50	5	45
2-AL-1-SC	2 552,4	Siltito	—	—	0,54	LC	3,5-4,0	5	85	15	—
2-AL-1-SC	2 557,0	Folhelho	—	—	0,56	LC	3,5	10	80	10	—
2-AL-1-SC	2 578,9	Siltito	—	—	0,63	LC	3,5-4,0	10	40	50	—
2-AL-1-SC	2 621,3	Siltito	—	—	0,66	LC/LM	—	15	70	—	15
2-CS-1-PR	2 188,5	Calcário	—	—	—	—	7,5-8,0	—	80	20	—
2-CS-1-PR	2 192,3	Siltito	—	—	0,72	—	—	—	—	—	—
2-CS-1-PR	2 198,2	Siltito	—	—	0,70	—	6,0	20	60	5	15
2-CS-1-PR	2 204,7	Siltito	—	—	0,65	LC/LM	—	10	85	5	—
2-CS-1-PR	2 221,6	Siltito	—	—	0,56	LC	6,5	20	70	5	5
2-CS-1-PR	2 241,2	Siltito	—	—	0,52	—	—	15	25	5	45
2-CS-1-PR	2 250,7	Siltito	—	—	0,59	LC	4,5	10	80	5	5
2-CS-1-PR	2 268,2	Siltito	—	—	0,56	LC	4,0	20	50	30	—
2-CS-1-PR	2 279,5	Siltito	—	—	0,60	LC/LM	—	15	70	10	5
2-CS-1-PR	2 289,0	Siltito	—	—	0,65	—	—	5	80	5	10
2-AO-1-RS	1 977,6	Siltito	(+) 8,00	6,00	2,18	—	—	—	—	—	—
2-AO-1-RS	1 990,1	Siltito	(+) 4,00	6,00	4,50	—	—	—	—	—	—
2-AO-1-RS	2 009,7	Siltito	(-) 8,00	6,00	2,10	—	—	20	60	—	20
2-AO-1-RS	2 021,4	Siltito	(-) 20,00	6,00	0,76	—	—	20	60	—	20
2-AO-1-RS	2 062,4	Siltito	(-) 62,40	6,00	0,70	—	5,0	5	40	55	—
2-AO-1-RS	2 067,4	Siltito	(-) 66,00	6,00	—	LM	—	10	70	20	—
2-AO-1-RS	2 076,4	Siltito	(+) 44,00	8,00	0,68	LC/LM	4,5-5,0	20	50	30	—

(+) = Acima da intrusão.

(-) = Abaixo da intrusão.

LC = Laranja claro.

LM = Laranja médio.

TABELA II

AMOSTRAS SELECIONADAS DA FORMAÇÃO PALERMO PARA ANÁLISES GEOQUÍMICAS

Código da Amostra	Poço	Profundidade (m)	Distância da Intrusão (m)	Espessura da Intrusão (m)	Vitrinita (% Ro)	Fluorescência	ICE (1-10)	Composição do Querogênio (%)			
								Vit.	In.	Lip.	Am.
B60	2-CS-1-PR	2 268,2	—	—	0,56	LC	4,0	20	50	30	—
B61	2-CS-1-PR	2 279,5	—	—	0,60	LC/LM	—	15	70	10	5
B62	2-CS-1-PR	2 289,0	—	—	0,65	—	—	5	80	5	10
B63	2-AO-1-RS	2 009,7	8,00	6	2,10	—	—	20	60	—	20
B64	2-AO-1-RS	2 021,4	20,00	6	0,76	—	—	20	60	—	20
B65	2-AO-1-RS	2 067,4	66,00	6	0,70	LM	—	10	70	20	—
B66	2-AO-1-RS	2 076,0	44,00	8	0,68	LC/LM	4,5-5,0	20	50	30	—
B67	2-AL-1-SC	2 578,9	—	—	0,63	LC	3,5-4,0	10	40	50	—

(+) = Acima da intrusão.
 (-) = Abaixo da intrusão.
 LC = Laranja claro.
 LM = Laranja médio.

TABELA III

RESULTADOS GEOQUÍMICOS DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO PALERMO

Código da Amostra	Poço	Profundidade (m)	Distância da Intrusão (m)	Espessura da Intrusão (m)	Litologia	COT (%)	Pirólise Rock-Eval						Potencial Gerador (ppm)	Extrato Total (mg/g C org.)	Pr/F	Pr/n-c ₁₇	IPC (C ₂₅ -C ₃₃)
							S ₁	S ₂	HI	OI	T _{máx.} (°C)	IP					
B60	2-CS-1-PR	2 268,2	—	—	Siltito	1,26	0,06	1,69	134	17	438	0,03	1 690	18,9	1,80	0,11	1,23
B61	2-CS-1-PR	2 279,5	—	—	Siltito	1,48	0,06	1,91	129	—	438	0,03	1 910	15,1	2,00	0,07	1,14
B62	2-CS-1-PR	2 289,0	—	—	Siltito	2,44	0,18	2,42	99	—	437	0,07	2 420	17,2	1,33	0,16	1,34
B63	2-AO-1-RS	2 009,7	(+) 8	6	Siltito	0,51	0,04	—	—	—	—	—	—	9,3	2,00	0,75	6,70
B64	2-AO-1-RS	2 021,4	(-) 20	6	Siltito	0,45	0,03	0,11	24	13	438	0,21	110	12,1	2,00	0,62	2,30
B65	2-AO-1-RS	2 067,4	(-) 66	6	Siltito	2,04	0,06	3,82	187	—	437	0,02	3 820	22,2	1,75	0,36	1,70
B66	2-AO-1-RS	2 076,0	(+) 44	8	Siltito	1,44	0,06	1,06	74	—	431	0,05	1 060	14,0	1,83	0,39	2,00
B67	2-AL-1-SC	2 578,9	—	—	Siltito	1,10	0,07	1,08	98	—	434	0,06	1 080	15,4	2,00	0,10	1,65

(+) = Acima da intrusão.
 (-) = Abaixo da intrusão.

indicar a presença de pacotes de boa rocha geradora dentro da Formação Palermo (tabela III). Entretanto, sendo o querogênio composto predominantemente por inertinitas, somente uma percentagem desse carbono orgânico total estaria relacionada à matéria orgânica liptinitica. Nessa situação, os resultados de COT indicariam amostras relacionadas a rochas geradoras de pobres a regulares, na melhor das hipóteses.

3.2 — Pirólise Rock-Eval

Os valores do índice de hidrogênio (IH) da pirólise Rock-Eval confirmam a qualidade do querogênio, isto é, dominância de matéria orgânica de origem terrestre, do tipo III (tabela III).

A temperatura máxima de pirólise (T_{máx.}), com resultados variando de 431 °C a 438 °C, está de acordo com a variação de maturação indicada pelos parâmetros óticos, embora os valores de T_{máx.} não sejam individualmente correlacionáveis com os dos parâmetros

óticos. Uma possível explicação para essa ausência de correlação poderia estar relacionada com a variação da composição do querogênio das amostras estudadas, como proposto por TISSOT & WELTE (1978). Segundo estes autores, a temperatura máxima de pirólise é influenciada pela natureza da matéria orgânica, e o querogênio do tipo III, normalmente, indica temperaturas mais elevadas do que as mostradas pelos tipos I ou II, devido ao fato de a matéria orgânica do tipo III conter maior número de estruturas aromáticas.

As amostras da Formação Palermo analisadas estão no início da catagênese, e os resultados mais elevados para a T_{máx.} das amostras B60, B61 e B62 (438 °C, 438 °C e 437 °C, respectivamente) poderiam ser uma resposta à maior percentagem de matéria orgânica do tipo III presente nessas amostras, comparadas com as amostras B66 e B67, as quais apresentaram T_{máx.} mais baixas (431 °C e 434 °C, respectivamente). Estas amostras, de acordo com

a identificação visual do querogênio e do índice de hidrogênio, contêm maior percentagem de matéria orgânica do tipo II do que as primeiras. A amostra B64 apresenta uma T_{máx.} de 438 °C, resultante de um efeito térmico na matéria orgânica devido à proximidade de uma intrusão. Este resultado é correlacionável com os parâmetros óticos. A amostra B63 não apresenta um valor de T_{máx.}, devido à ausência do pico S₂.

Os resultados do potencial gerador são muito baixos, isto é, de 0 a 3 820 ppm. De acordo com a classificação apresentada por TISSOT & WELTE (1978), somente a amostra B65, com 3 820 ppm de potencial gerador, poderia ser caracterizada como uma geradora regular. As amostras B60, B61, B62, B66 e B67 apresentam valores de potencial gerador de 1 060 a 1 910 ppm (tabela III) e não são consideradas rochas geradoras para óleo, de acordo com a mesma classificação. As amostras B63 e B64, com resultados bem baixos de potencial gerador, não são geradoras de hidrocarbonetos

Líquidos ou gasosos.

Os índices de produção obtidos da pirólise *Rock-Eval* das amostras da Formação Palermo não revelam nenhuma acumulação de hidrocarbonetos nas amostras analisadas, com exceção da amostra B64, com um índice de produção de 0,21, o qual indica alguma acumulação de hidrocarbonetos (ESPITALIÉ *et alii*, 1977).

Em conclusão, os resultados da pirólise indicam que as amostras da Formação Palermo contêm, predominantemente, matéria orgânica do tipo III, num estágio inicial de maturação, para as amostras que não sofreram influência térmica de intrusões. As amostras são classificadas como de pobres a regulares geradoras de óleo ou gás.

3.3 – Extrato Orgânico Total

Os extratos totais (mg/g C org) obtidos são baixos (tabela III), entre 9,3 e 22,2 mg/g C org). Estes resultados indicam rocha geradora de pobre a regular, apresentando a amostra B65 o valor mais alto, em concordância com o resultado do potencial gerador da pirólise.

As informações obtidas por meio do fracionamento do extrato total por cromatografia líquida em coluna não foram obtidas porque se procedeu a um fracionamento por cromatografia de placas. Neste caso, somente os hidrocarbonetos saturados foram recuperados para se proceder à cromatografia gasosa.

3.4 – Cromatografia Gasosa

O formato dos cromatogramas obtidos (fig. 3) indica predominância de matéria orgânica terrestre num estágio bastante inicial de maturação, principalmente devido à bem marcada preferência das parafinas ímpares na região de C₂₅-C₃₃ (BRAY & EVANS, 1961) (tabela III). As razões pristano/fitano, com valores de 1,33 a 2,0, indicam um ambiente de deposição de moderadamente anóxico a óxico (BROOKS & SMITH, 1969; POWELL & MCKIRDY, 1973; DIDYK *et alii*, 1978). As razões pristano/n-C₁₇ para as amostras (tabela III)

são de baixas a muito baixas (0,10 a 0,75), demonstrando um ambiente óxico de deposição para a matéria orgânica (LIJMBACH, 1975), em concordância com as razões pristano/fitano. Esta razão também poderia refletir o estágio de maturação das amostras.

A distribuição das parafinas nos cromatogramas das amostras B63 e B64 apresenta um pico proeminente em C₂₇, caracterizando matéria orgânica de origem terrestre ou, alternativamente, uma contribuição da alga *Botryococcus* (HUTTON *et alii*, 1980). A distribuição das parafinas das outras amostras analisadas mostra um máximo ao redor de C₁₉ a C₂₁, o que pode estar relacionado com matéria orgânica de origem marinha, embora a identificação visual do querogênio tenha demonstrado predominância de matéria orgânica terrestre. Uma possível explicação para a dominância das parafinas C₁₉-C₂₁ e a preferência por parafinas ímpares na região das C₂₅-C₃₃ seria a contribuição mista de matéria orgânica de origem terrestre e de origem marinha, desde que ambas as características estão presentes. Além do mais, a amostra B64 poderá ter óleo migrado de uma geradora com matéria orgânica marinha predominante. O índice de produção da pirólise, com um valor de 0,21, pode ser indicativo dessa migração.

3.5 – Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa (GC-MS)

A distribuição dos triterpanos pentacíclicos (fig. 4) provavelmente reflete a baixa maturidade das amostras da Formação Palermo, na alta proporção de βα hopanos relativa aos αβ hopanos. A predominância dos 17α (H) trisnorhopanos (Tm) sobre os 18α(H) trisnorhopanos (Ts) pode estar relacionada à qualidade da matéria orgânica presente nas amostras (PALACAS *et alii*, 1984), apesar de SEIFERT & MOLDOWAN (1978) terem utilizado essa relação como parâmetro de maturidade. As concentrações de triterpanos tricíclicos e tetracíclicos mostram uma grande variação em abundância. A amostra B63 contém estes compostos em maior concentração em relação às demais amostras,

provavelmente refletindo, principalmente pelos tricíclicos, efeitos de migração (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980), ou maturação. A série homóloga dos hopanos está presente em todas as amostras em concentrações variáveis.

As feições dos esteranos (fig. 4) mostram uma tendência relativa para os estereoisômeros dos C₂₉ esteranos serem mais abundantes do que os C₂₇ e C₂₈ esteranos. Baixas concentrações de esteranos rearranjados estão presentes, em comparação com os esteranos normais, com exceção da amostra B63.

3.5.1 – Isomerização em C-22 nos 17α(H), 21β(H) Hopanos

A isomerização em C-22 (22R e 22S) dos C₃₁-C₃₅ hopanos, como uma função da maturação, foi indicada por ENSMINGER *et alii*, 1974, 1977). A razão 22S/22R + 22S aumenta até aproximadamente 60% com o aumento da maturação (atingindo este valor antes do pico da geração de óleo) (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980). A isomerização em C-22 pode ser medida em qualquer dos hopanos da série homóloga C₃₁-C₃₅, sendo porém o C₃₂ o melhor para essa medida, por apresentar menores riscos de coeluição com outros compostos (MACKENZIE *et alii*, 1982).

Os resultados encontrados para essa razão de isomerização para as amostras da Formação Palermo sugerem a presença de betumes de imaturos a levemente maduros, com valores de 33% a 48%, conforme medidos nos C₃₂ hopanos (tabela IV). A amostra B63 apresentou o resultado mais baixo (33%), o qual está em contraste com a elevada maturação de seu querogênio (2,10% Ro), devido à proximidade com intrusões. O betume imaturo poderia estar relacionado com hidrocarbonetos migrados de uma fonte imatura. O mais elevado resultado, de 48%, corresponde à amostra B65, enquanto as demais apresentaram valores entre 41% e 43%, indicando uma maturação correspondente a um estágio equivalente ao início da geração de óleo.

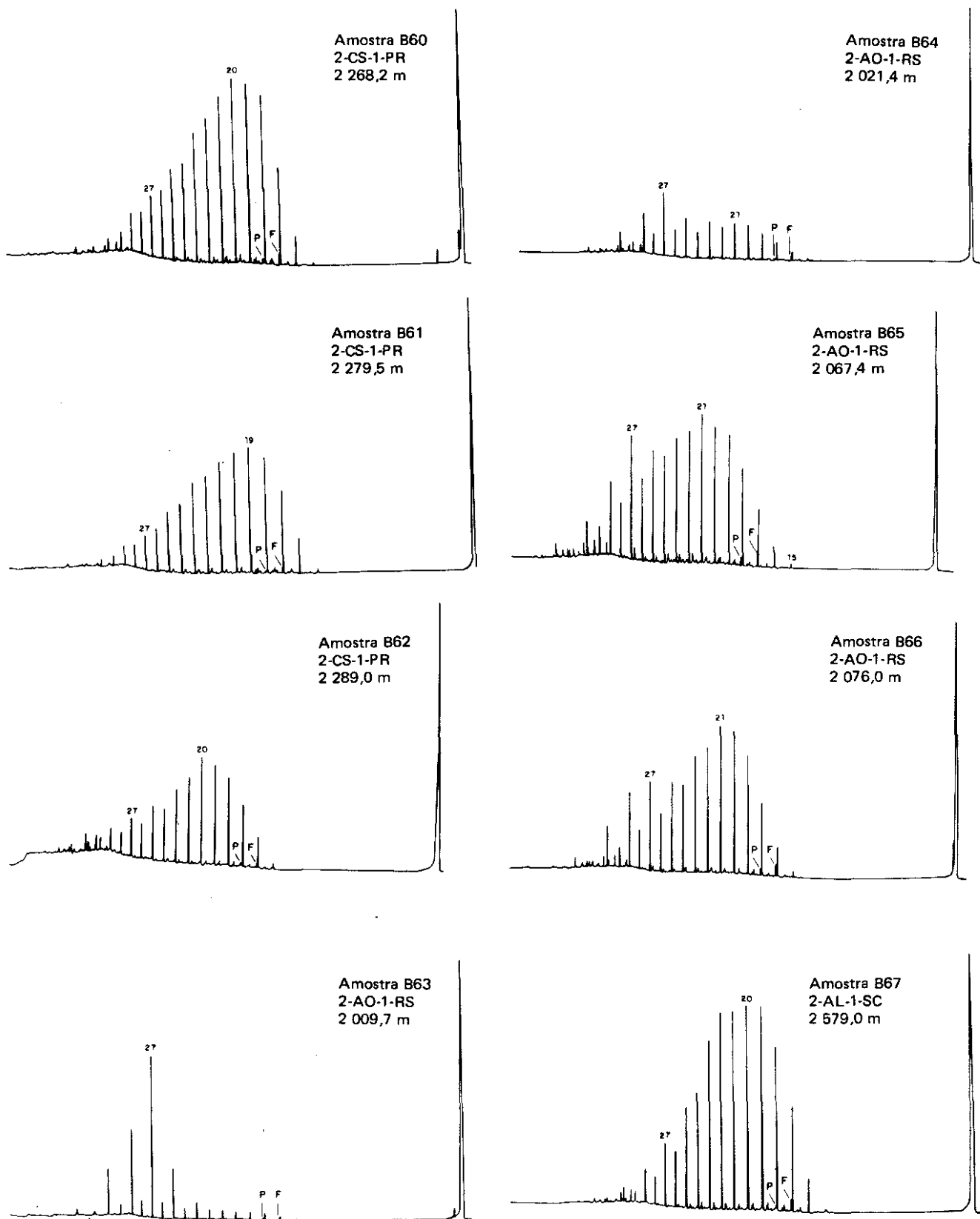


Fig. 3 - Cromatogramas dos hidrocarbonetos saturados C₁₅₊ das amostras da Formação Palermo.

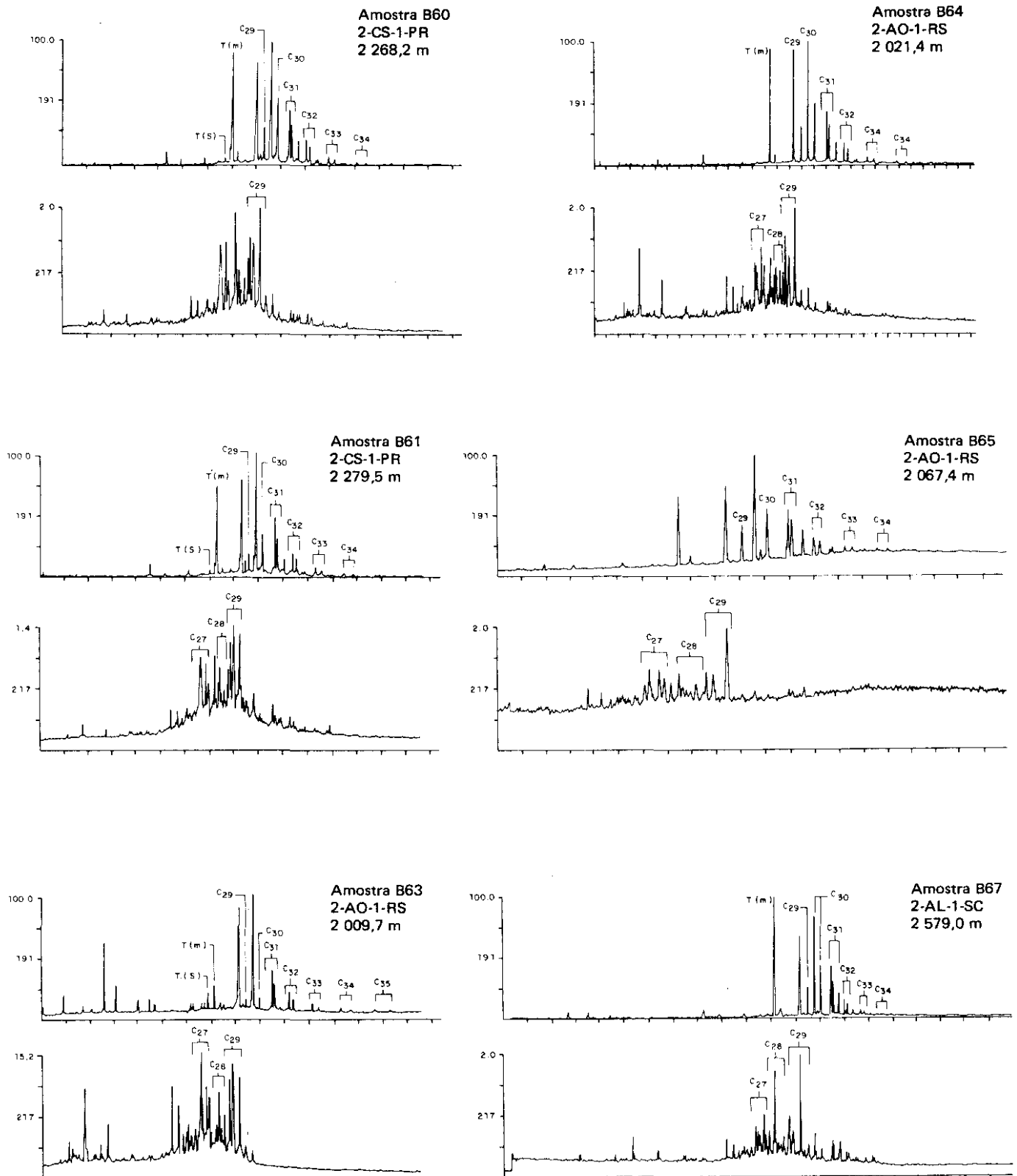


Fig. 4 - Fragmentogramas m/z 191 E m/z 217 ilustrando a distribuição dos triterpanos e esteranos nas amostras da Formação Palermo.

TABELA IV

PARÂMETROS MOLECULARES DE MATURAÇÃO DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO PALERMO

Código da Amostra	Poço	Profundidade (m)	Distância da Intrusão (m)	Espessura da Intrusão (m)	Litologia	COT (%)	C ₃₁ 17α(H) hopanos (1)	C ₃₀ hopanos (2)	Esteranos		T(m)/T(s)
									C ₂₉ (3)	C ₂₉ (4)	
B60	2-CS-1-PR	2 268,2	—	—	Siltito	1,26	43	63	42	49	22,30
B61	2-CS-1-PR	2 279,5	—	—	Siltito	1,48	43	76	45	62	17,38
B62	2-CS-1-PR	2 289,0	—	—	Siltito	2,44	—	—	—	—	—
B63	2-AO-1-RS	2 009,7	(+) 8	6	Siltito	0,51	33	91	47	62	—
B64	2-AO-1-RS	2 021,4	(-) 20	6	Siltito	0,45	41	67	43	45	73,22
B65	2-AO-1-RS	2 067,4	(-) 66	6	Siltito	2,04	48	64	26	30	11,24
B66	2-AO-1-RS	2 076,0	(+) 44	8	Siltito	1,44	—	—	—	—	—
B67	2-AL-1-SC	2 578,9	—	—	Siltito	1,10	43	64	39	25	29,25

(+) = Acima da intrusão.

(-) = Abaixo da intrusão.

$$\frac{22S}{22S + 22R} \quad (1)$$

$$\frac{\alpha\beta}{\beta\alpha + \alpha\beta} \quad (2)$$

$$\frac{20S}{20S + 20R} \quad (3)$$

$$\frac{\alpha\beta(20R + 20S)}{\alpha\alpha(20R + 20S) + \alpha\beta(20R + 20S)} \quad (4)$$

3.5.2 — Isomerização em C-17 e C-21 nos C₃₀ Hopanos

As estruturas dominantes dos hopanóides nos sedimentos mais imaturos são, normalmente, 17β(H), 21β(H) (ENSMINGER *et alii*, 1974), embora C₃₁ αβhopanos (22R) e C₃₂ hopanóides tenham sido registrados desde os estágios mais iniciais de diagênese (QUIRK *et alii*, 1984). A estabilidade aumenta na ordem 17β(H), 21β(H) < 17β(H), 21α(H) < 17α(H), 21β(H), com o 17α(H), 21β(H) sendo o mais estável em petróleo e rochas geradoras maduras (ENSMINGER *et alii*, 1974; SEIFERT & MOLDOWAN, 1980). A razão dos C₃₀ αβ hopanos para os C₃₀ βamoretanos mais C₃₀ αβhopanos (x 100) pode atingir de 90% a 100% no início da geração de óleo (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980).

Esta razão de isomerização aplicada às amostras da Formação Palermo mostrou uma variação de 63% a 91%. A amostra B63 apresentou o mais elevado resultado, isto é, 91%, conseqüentemente ao redor do equilíbrio para essa isomerização, indicando uma maturação equivalente ao estágio inicial de geração de óleo, em contraste com a razão anterior (3.5.1). As amostras B60, B61, B64, B65 e B67 estão praticamente num idêntico nível de maturação, de acordo

com esta razão, a qual identificou valores de 63% a 76%. Estes resultados são correlacionáveis com as razões de isomerização do C-22 nos αβhopanos, que indicaram baixo nível de maturação para essas amostras (tabela IV).

3.5.3 — Isomerização em C-14, C-17 e C-20 nos C₂₉ Esteranos

SEIFERT & MOLDOWAN (1979) e MACKENZIE *et alii* (1980) sugeriram a seguinte razão como indicadora de maturação nos C₂₉ esteranos:

$$\frac{\alpha\beta(20R + 20S)}{\alpha\alpha(20R + 20S) + \alpha\beta(20R + 20S)} \times 100$$

A estrutura 5α(H), 14α(H), 17α(H) dos produtos naturais é convertida à forma mais estável 5α(H), 14β(H), 17β(H) pela isomerização em C-14 e C-17, até que o valor da razão alcance aproximadamente 75% (SEIFERT & MOLDOWAN, 1979; MACKENZIE *et alii*, 1980).

A tabela IV apresenta os resultados obtidos pelas amostras da Formação Palermo, cujos valores variam de 25% a 62% abaixo do valor de equilíbrio para essa isomerização. Os mais elevados resultados se referem às amostras B61 e B63, em concordância com as razões de isomerização em C-17 e C-21 hopanos e moretanos, indicando estarem com uma

maturação ao redor do início da geração de óleo.

3.5.4 — Isomerização em C-20 nos C₂₉ Esteranos

A isomerização em C-20 nos ααα esteranos é análoga à isomerização em C-22 nos hopanos (MACKENZIE *et alii*, 1980). A estrutura 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20R provém dos precursores esteróis, e a isomerização ao isômero 20S continua até cerca de uma mistura igual do 20R derivado biologicamente e do 20S formado geologicamente (valor de equilíbrio ao redor de 50-60% — MACKENZIE *et alii*, 1980):

$$\frac{20S}{20S + 20R} \times 100$$

Os resultados obtidos para a Formação Palermo variam de 26% a 47%, correlacionáveis com a razão de isomerização dos C₂₉ esteranos (3.5.3). A amostra B63 está praticamente no valor de equilíbrio para esta isomerização, indicando que sua maturação se encontra ao redor do pico da geração de óleo, enquanto as amostras B60, B61, B64, B65 e B67 estão num menor estágio de evolução térmica (tabela IV).

3.5.5 – Razão do 17(H)-trisorhopano (Tm) para o 18(H)-trisorneohopano (Ts)

Os fragmentogramas m/z 191 referentes às amostras da Formação Palermo (fig. 4) mostram predominância dos 17 α (H) trisorhopano (Tm) sobre o 18 α (H) trisorneohopano (Ts). Esta feição pode estar relacionada à maturação, como também a uma origem específica para a matéria orgânica (SEIFERT & MOLDOWAN, 1978; PALACAS *et alii*, 1984). As razões obtidas para as amostras analisadas são bastante elevadas (tabela IV) e, se realmente esta razão é dependente da maturação, os valores obtidos demonstram imaturidade para todas as amostras. Contudo, estes valores não são correlacionáveis com as razões de isomerização dos hopanos e esteranos (tabela IV) e ainda os resultados obtidos para amostras da Formação Irati, marginalmente maduras e estratigraficamente acima da Formação Palermo, não se aproximam dos elevados valores encontrados para esta Formação (TRIGÜIS, 1986).

3.5.6 – C₂₇, C₂₈ e C₂₉ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) 20 R Esteranos

HUANG & MEINSCHEN (1979) sugeriram uma plotagem triangular dos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ 20R esteranos como um indicador ecológico, baseados na provável predominância dos C₂₉ esteróis em vegetais superiores, C₂₇ esteróis em zooplâncton e C₂₈ esteróis em fontes terrestres e marinhas.

MACKENZIE (1984) contestou parcialmente essa interpretação como indicação de paleoambiente, sugerindo que ela poderia ser mais bem empregada como parâmetro de maturação. Esta sugestão foi baseada nos dados apresentados por SHI JI-YANG *et alii* (1982), cujos resultados mostraram boa correlação com as tendências de maturação indicadas pelas razões de isomerização.

GRANTHAM (1986) relatou a presença de distribuições incomuns de esteranos em dois tipos de óleos de Oman. O óleo tipo "A" foi gerado por uma rocha geradora do Pré-Cambriano Superior, onde não existem evidências de vegetais supe-

riores, e mostrou predominância de C₂₉ esteranos. O autor sugeriu que os C₂₉ esteranos do óleo tipo "A" deveriam estar relacionados com algas primitivas da rocha geradora do Pré-Cambriano.

A figura 5 mostra a plotagem dos valores dos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ esteranos, conforme sugerido por HUANG & MEINSCHEN (1979). Pode-se notar como os resultados se agrupam numa pequena área do diagrama, com o C₂₉ esterano como componente dominante. Esta situação sugere um aporte de esteróis de vegetais superiores (HUANG & MEINSCHEN, 1979) ou algas (PATTERSON, 1971; GRANTHAM, 1986). As amostras B63 e B64 estão em lados praticamente opostos da plotagem triangular, sugerindo que a amostra B63 é a mais madura e a B67 a menos madura.

3.5.7 – 20S/20R $\alpha\alpha\alpha$ C₂₉ Esteranos versus $\alpha\beta\beta$ 20R/ $\alpha\alpha\alpha$ 20R C₂₉ Esteranos

SEIFERT & MOLDOWAN (1981) sugeriram que, dentre os componentes dos esteranos, os 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) migram mais rápido do que os 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) esteranos, baseando-se parcialmente no processo de isolamento

de tipos de esteranos em alumina e na observação de efeitos de migração em óleos da Bacia Prudhoe. Em contraste, a isomerização dos esteranos em C-20 é mais dependente da temperatura, mostrando muito pouca mudança com a migração. Os autores sugerem que a plotagem da isomerização em C-20 contra as em C-14 e C-17 pode indicar efeitos de migração e maturação (fig. 6). A linha cheia representa a "correta evolução cinética através da geração do petróleo", mostrada por estratos e óleos não afetados por processos de migração. Como a abundância dos 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) aumenta com a migração, os valores à direita da linha cheia são, provavelmente, derivados de óleos migrados. A maturação pode ser interpretada pela distância linear a partir da origem, através da linha cheia, até o ponto correspondente à amostra. Os pontos à esquerda da "linha cinética" são principalmente relacionados aos pirolisados dos folhelhos do Green River, os quais, provavelmente, indicam uma evolução cinética diferente daquela mostrada pela geração do petróleo (linha cheia).

A figura 7 mostra a plotagem correspondente às amostras da Formação Palermo. Os pontos situam-se à esquerda da

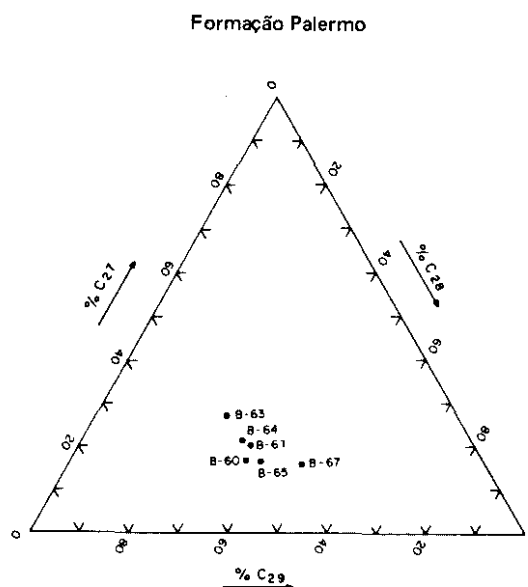


Fig. 5 - Distribuição dos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ esteranos (modificado de HUANG & MEINSCHEN, 1979).

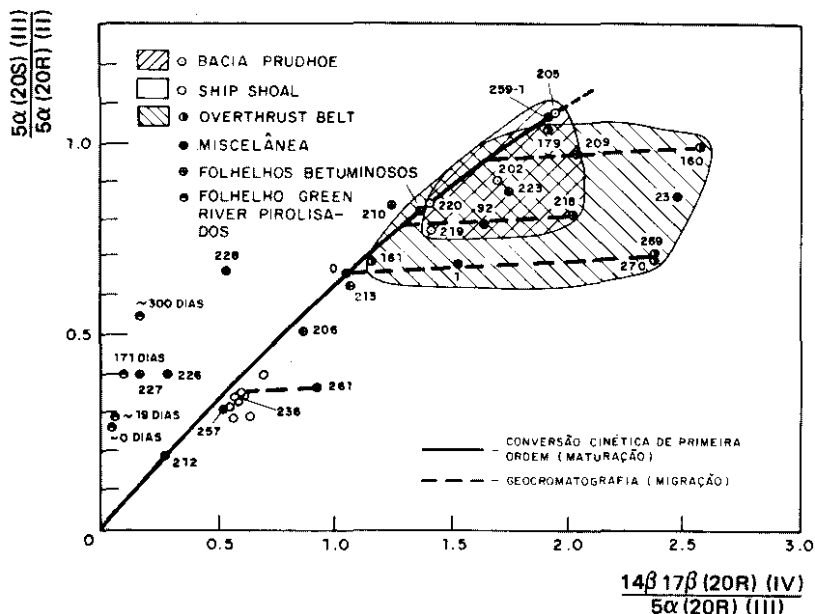


Fig. 6 - Estudo comparativo de maturação/migração de óleos e betumes usando C₂₉ esteranos (SEIFERT & MOLDOWAN, 1981).

"linha cinética" proposta por SEIFERT & MOLDOWAN (1981). Esta situação pode ser explicada por um aquecimento anormal (intrusões) ou mesmo por um baixo paleogradiante geotérmico da Bacia do Paraná, o que ocasionaria uma mudança da "linha cinética" considerada por aqueles autores. Quanto à maturação, a amostra B63 seria considerada a mais madura e a B65 a menos madura.

4 - CONCLUSÕES

As amostras da Formação Palermo estão

num estágio bastante inicial de maturação, correspondente ao início da geração de óleo. Elevadas maturações observadas estão relacionadas a intrusões ígneas próximas.

A matéria orgânica nos sedimentos da Formação Palermo é predominantemente derivada de vegetais superiores, com inertinitas usualmente predominantes. Alguns horizontes dessa Formação contêm elevada percentagem de maceras liptiníticos (principalmente alginitas), mas não são suficientemente espessos

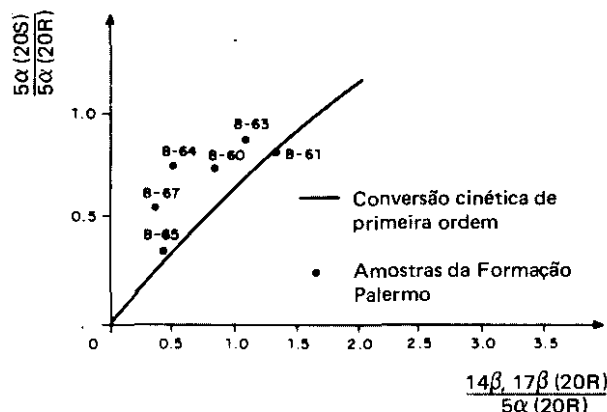


Fig. 7 - Isomerização em C₂₀ nos esteranos em relação à isomerização em C₁₄ e C₁₇. Amostras da Formação Palermo (modificado de SEIFERT & MOLDOWAN, 1981).

para uma apreciável geração de óleo.

As análises químicas da Formação Palermo demonstram um potencial de pobre a regular para a geração de hidrocarbonetos, num estágio inicial de maturação. Os parâmetros da cromatografia gasosa dos hidrocarbonetos saturados sugerem um ambiente deposicional de moderadamente anóxico a óxico para essa formação, com um maior aporte de matéria orgânica terrestre sobre a marinha.

Os parâmetros moleculares dos biomarcadores confirmam o estágio inicial de maturação das amostras. A relação T_m/T_s revela-se muito mais dependente do tipo da geradora do que da temperatura. A dominância dos C₂₉ esteranos é consistente com a elevada contribuição de matéria orgânica terrestre e algas. A "linha cinética" anômala no diagrama de Seifert & Moldowan poderia estar parcialmente relacionada a efeitos térmicos de intrusões ou à história térmica da Bacia do Paraná.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAY, E. E. & EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22: 2-15, 1961.
- BROOKS, J. D. & SMITH, J. W. The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas-II. Coalification and the formation of oil and gas in the gippsland Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 1183-94, 1969.
- DAEMON, R. F. & QUADROS, L. P. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24, Brasília. *Anais*. Brasília, 1969. p. 359-412.
- DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216-22, 1978.
- ENSMINGER, A.; VAN DORSSELAER, A.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. *Advances in*

ABSTRACT

- Organic Geochemistry*, Paris, 1973: 245-60, 1974.
- ENSMINGER, A.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G.; TISSOT, B. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). *Advances in Organic Geochemistry*, Madrid, 1975: 45-52, 1977.
- ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. Methode rapide de caracterisation des roches mères de leur potentiel petrolier e de leur degré d'évolution. *Revue Inst. Fr. Pet.*, 32: 23-42, 1977.
- FULFARO, V. J.; GAMA JR., E. G.; SOARES P. C. *Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná*. São Paulo, Paulipetro, 1980. 155p. (Relatório BP 008/80).
- GRANTHAM, P. J. The occurrence of unusual C27 and C28 sterane predominance in two types of Oman crude oil. *Org. Geochem.*, 9: 1-10, 1986.
- HUANG, W. Y. & MEINSCHIN, W. G. Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 739-45, 1979.
- HUTTON, A. C.; KANTSLER, A. J.; COOK, A. C.; MCKIRDY, D. M. Organic matter in oil shales. *Australian Petroleum Explor. Assoc.*, 20: 44-68, 1980.
- LIJMBACH, G. W. M. On the origin of petroleum. In: WORLD PETROLEUM CONGRESS, 9., 1975. *Proceedings*. 1975. v. 2, p. 357-69.
- MACKENZIE, A. S. Application of biological markers in petroleum geochemistry. *Advances in Petroleum Geochemistry*, London, 1: 115-214, 1984.
- MACKENZIE, A. S.; PATIENCE, R. L.; MAXWELL, J. R.; VADENBROUCKE, M.; DURAND, B. Molecular parameters of maturation in the toarcian shales. Paris Basin. France — I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and terpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1709-21, 1980.
- MACKENZIE, A. S.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R. Chemical FOSSILS: The geological late of steroids. *Science*, 217: 491-503, 1982.
- Combined organic petrography and organic geochemical parameters were used to investigate the Palermo Formation of the Paraná Basin.
- The sediments of Palermo Formation were deposited in a shallow marine environment and dated by DAEMON & QUADROS (1969) as Middle to Upper Permian (Kungurian/Kazanian). Fine grained sandstones and siltstones interbedded with fine laminated shales and mudstones with occasional limestones are the main lithofacies of this Formation.
- The visual kerogen identification and Hydrogen Index from "Rock-Eval" pyrolysis indicated that the Palermo sediments contain predominantly terrestrial organic matter (inertinite dominant) with algae and spores subordinate (averaging 30%). Vitrinite reflectance, spore colouration index and fluorescence measurements correlated
- steranes and triterpanes in crude oils. MUHLMANN, H. et alii. *Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná, Ponta Grossa*. PETROBRÁS. DESUL., 1974. 186 p. il. (Relatório interno, 444). Trabalho apresentado no Congresso Brasileiro de Geologia, 28., Porto Alegre, 1974. *Anais* . . . Porto Alegre, SBG, 1974, v. 1, p. 41.
- PALACAS, J. G.; ANDERS, D. E.; KING, J. D. South Florida Basin — A prime example of carbonate source rocks of petroleum. In: PALACAS, J. G., ed. *Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*. Tulsa, USA, Am. Assoc. Petroleum Geol., 1984. p. 71-96. (Studies in Geology, 18).
- PATTERSON, G. W. The distribution of sterols in algae. *Lipids*, 6: 120-7, 1971.
- POWELL, T. G. & MCKIRDY, D. M. Relationship between ratio of pristane and phitane. Crude oil composition and geological environment in Australia. *Nat. Phys. Sci.*, 243: 37-9, 1973.
- QUIRK, M. M.; WARDROPER, A. M. K.; WHEATLEY, R. E.; MAXWELL, J. R. Extend hopanoids in peat environments. *Chemical Geology*, 42: 25-43, 1984.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J. M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 77-92, 1978.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J. M. The effect of biodegradation on
- with Tmax. from "Rock-Eval" pyrolysis.
- The chemical assessment of samples demonstrate that despite some good organic carbon content (2%) the sediments can be classified as poor to fair source rock, at the best, with a maturation correspondent to the beginning of oil generation.
- The molecular parameters from biomarkers attest that the samples are at the beginning of the catagenetic zone of maturity. The suggested maturity parameter of Tm/Ts is likely to be more source than temperature dependent. The dominance of C₂₉ steranes is consistent with a high contribution of terrestrial and algal organic matter. The anomalous kinetic curve of the sample plots in the Seifert and Moldowan's diagram could be partially related to the heating effects from intrusions or due to the low thermal history of the Paraná Basin.
- esteranes and triterpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 111-26, 1979.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J. M. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Advances in Organic Geochemistry*, England, 1980: 229-37.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J. M. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 783-94, 1981.
- SHI JI-YANG; MACKENZIE, A. S.; ALEXANDER, R.; EGLINTON, G.; GOWAR, A. P.; WOLF, G. A.; MAXWELL, J. R. A biological marker investigation of petroleum and shales from the shengli oilfield. The People's Republic of China. *Chem. Geol.* 35, 1-31, 1982.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. *Petroleum formation and occurrence*. Berlin, Springer-Verlag, 1978.
- TRIGÜIS, J. A. *An organic geochemical investigation of heat — effected sediments in the Paraná Basin (Brazil)*. England, University of Newcastle — upon — Tyne, 1986. Tese de Doutorado.
- WASHBURNE, C. W. Petroleum geology of state of São Paulo. *Boletim da Comissão Geográfica e Geológica*, São Paulo, 22, 1930.
- WHITE, I. C. Coal measures e rochas associadas do sul do Brasil. In: RELATÓRIO final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro, 1908. parte 1.