

HIDROPIRÓLISE: UMA NOVA FERRAMENTA PARA O ESTUDO DO PROCESSO DE MATURAÇÃO

HYDROUS-PYROLYSIS: A TOOL TO ACCESS MATURATION

Ana Lucia Soldan⁽¹⁾, Eugenio Vaz dos Santos Neto⁽¹⁾, José Roberto Cerqueira⁽¹⁾, Francisco José Martinez Concha⁽¹⁾, Vandilea Aleksitch Castello Branco⁽²⁾ e Mitsuru Arai⁽³⁾

RESUMO — A hidropirólise é empregada na simulação em laboratório do processo natural de catagênese orgânica. Três diferentes amostras de matéria orgânica do tipo I foram submetidas a este processo de simulação, e diferenças significativas foram observadas nos perfis dos hidrocarbonetos produzidos. Os sedimentos submetidos a este estudo foram os folhelhos termicamente imaturos das formações Irati (Permiano da Bacia do Paraná), Santana (Eocretáceo da Bacia do Araripe) e Tremembé (Terciário da Bacia de Taubaté).

(Originais recebidos em 04.12.87.)

1 — INTRODUÇÃO

O processo natural da catagênese orgânica por meio de simulações em laboratório tem sido abordado por diversos autores (DURAND & ESPITALIÉ, 1973; TISSOT *et alii*, 1974; ISHIWATARI *et alii*, 1976; VANDENBROUCKE *et alii*, 1976; ALBRECHT *et alii*, 1976; DOW, 1977; HARWOOD, 1977; PETERS, 1978; HARRISON, 1978; LEWAN *et alii*, 1979; CONNAN & CASOU, 1980; CARDOSO & CHICARELLI, 1981; HALPERN, 1981; WINTERS *et alii*, 1981; CARDOSO *et alii*, 1985; PEARSON, 1981; RÖHRBACK *et alii*, 1984; SOLDAN & CERQUEIRA, 1985).

Submeteram-se a hidropirólise três amostras de folhelhos organicamente ricos e originalmente imaturos, com o objetivo de verificar a composição de óleos gerados a partir de matéria orgânica depositada em diferentes ambientes e idades geológicas.

A figura 1 apresenta as bacias de onde foram colhidas as amostras e os respectivos pontos de coleta.

2 — PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Na hidropirólise, três gramas das amostras isentas de betume foram encapsuladas a vácuo, em tubos de vidro pirex,

na presença de água destilada, e aquecidos a 330 °C durante 72 horas. Após resfriamento, os tubos foram abertos, e o material, transferido com diclorometano para extratores Soxhlet, foi extraído continuamente por 24 horas. A solução foi dessulfurizada com cobre ativo. Submeteu-se, então, o hidropirólizado assim extraído à cromatografia de adsorção em colunas de alumina-sílica-gel, com solventes de polaridade crescente, para separar os hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas + asfaltenos (compostos NSO).

A fração de hidrocarbonetos saturados foi examinada detalhadamente por cromatografia gasosa de alta resolução, com coluna capilar de sílica fundida do tipo DB-5 (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno) e hidrogênio como gás de arraste (programação de temperatura da coluna 80-280 °C, 8 °C/min). Os fragmentogramas correspondentes aos diterpanos tricíclicos e pentacíclicos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) foram obtidos por meio de acoplamento de cromatografia gasosa de alta resolução e espectrometria de massas, operado em condições de monitoramento de íons seletivos. O sistema utilizado foi um espectrômetro de massas HP, modelo 5988A, um cromatógrafo a gás HP, modelo 5890, e um computador HP, modelo 1000 F. Empregou-se a coluna cromatográfica de sílica fundida de SE-54 (25 m x 0,25 mm

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

2 - Setor de Química e Métodos, Divisão de Química, Centro de Pesquisas.

3 - Setor de Bioestratigrafia e Paleontologia, Divisão de Exploração, Centro de Pesquisas.

de diâmetro interno x 0,33 m de filme) e hélio como gás de arraste (programação de temperatura da coluna 190-290 °C, 2 °C/min).

O procedimento analítico a que foram submetidas as amostras encontra-se na figura 2. As análises geoquímicas rotineiras são representadas pelo exame visual da matéria orgânica sob luz transmitida, pirólise *rock-aval* e razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (STACH *et alii*, 1982; ESPITALIÉ, 1985; SCHOELL, 1984, respectivamente).

3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 - Tipo de Matéria Orgânica

O querogênio contido nas amostras foi observado sob luz transmitida, com um aumento de 400 vezes, sendo classificado como amorfo, correlacionável ao querogênio do tipo I, comprovando os dados de índice de hidrogênio obtidos na pirólise *rock-aval*. Os valores de índice de hidrogênio (tabela I) mostram diferenças significativas tanto em seu teor

original, quanto depois de hidropirólise.

A amostra da Formação Irati (Kazanião, Neopermiano), Membro Oleígeno, primeira camada, foi coletada no furo 1 600/8 000 da Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX) em Imbituba, PR, Bacia do Paraná.

É totalmente constituída de matéria or-

gânica amorfa com traços de herbácea e possui o menor índice de hidrogênio, 965 mgHC/gCOT. O ambiente deposicional sugerido é salino.

A amostra da Formação Santana (Alagoas, Eocretáceo) foi coletada na primeira camada de folhelho imediatamente abaixo da de gipsita, na mina Lagoa de Dentro, em Araripina, PE, Bacia do Araripe.

Apresenta 100% de matéria orgânica amorfa, com monofauna de ostracodes de carapaça delgada, provavelmente não-marinhos. A fauna tem características da associação do grupo *Cytheridea* 201/218, que define a biozona O11 do Andar Alagoas (Aptiano). O ambiente sugerido é transicional, com clima árido (Joel Alves Moura, 1987, informação pessoal) e *sabkha* marginal (HASHIMOTO *et alii*, 1987).

A amostra da Formação Tremembé (Oligoceno-Mioceno) foi coletada 2 m acima do calcário-marco, na extrativa de argila do Virgílio, em Taubaté, SP, Bacia de Taubaté.

TABELA I

ÍNDICES DE HIDROGÊNIO DAS AMOSTRAS, ISENTAS DE BETUME (mg Hc/g COT)

Formação	Amostras	
	Originais	Após Hidropirólise
Irati	965	120
Santana	1 285	258
Tremembé	2 758	491

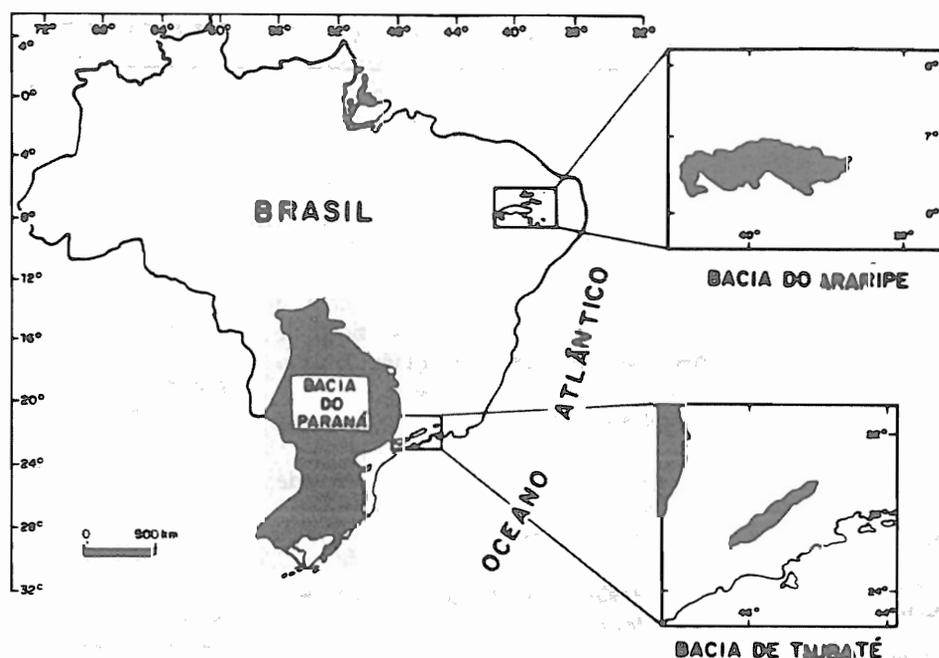


Fig. 1 - Mapa das bacias onde foram coletadas as amostras de folhelho (modificado de ASMUS *et alii*, 1982).

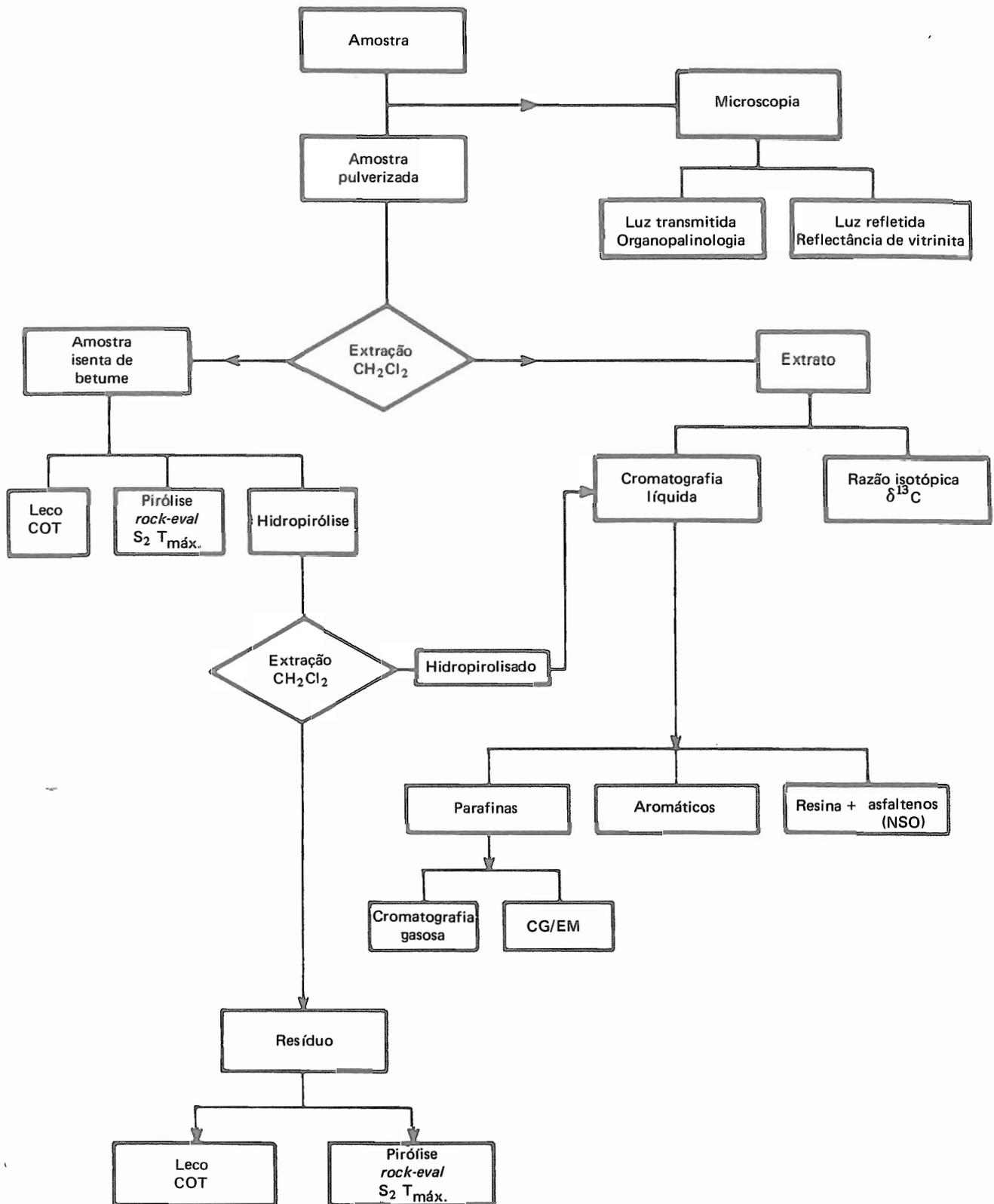


Fig. 2 - Procedimento analítico.

TABELA II

INDICADORES DE MATURAÇÃO DAS AMOSTRAS

Formação	Amostras Originais		Amostras após Simulação	
	R _o (%)	T _{máx.} (°C)	R _o (%)	T _{máx.} (°C)
Irati	0,40	432	0,95	454
Santana	0,23	412	0,72	442
Tremembé	0,28	430	1,0	457

TABELA III

TEORES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E POTENCIAL GERADOR (S) DAS AMOSTRAS, ISENTAS DE BETUME

Formação	Amostras Originais		Amostras após Hidropirólise	
	COT (%)	Potencial Gerador (mg de Hc/g Rocha)	COT (%)	Potencial Gerador (mg de Hc/g Rocha)
Irati	11,4	110	5,6	6,7
Santana	24,9	320	10,8	27,9
Tremembé	11,6	320	5,6	27,5

Exibe predomínio de matéria orgânica amorfa (cerca de 95%), sendo a parte restante constituída de matéria orgânica estruturada, sobretudo palinomorfos *lato sensu* (organolitas). Entre os palinomorfos, os restos de alga *Botryococcus* são predominantes, seguidos de pólenes dissacados (*Scyadopityspollenites quinatus* e *Podocarpidites sp.*). Pólenes e esporos de plantas terrestres constituem minoria, ocorrendo de modo subordinado (< 5%).

Esses dados indicam que a matéria orgânica estruturada presente na amostra foi resultado, principalmente, da produtividade orgânica do próprio ambiente de deposição, complementada pela precipitação polínica, via aérea. A pequena quantidade de pólenes e esporos originados a partir de plantas terrestres sugere pequeno aporte terrígeno no ambiente deposicional.

3.2 — Maturação

A tabela II apresenta os indicadores de maturação usados para monitorar as amostras, revelando que a hidropirólise as colocou sob condições adequadas para a geração e preservação de hidrocarbonetos líquidos.

Os dados obtidos das análises dessas amostras indicam a Formação Irati, Neopermiano, como a mais madura. A Formação Santana, Eocretáceo (R_o = 0,23%), apresentou grau de maturação ligeiramente inferior ao da amostra da Formação Tremembé, Oligoceno-Mioceno (R_o = 0,28%), fato confirmado pelos valores de T_{máx.}. Esses dados sugerem que a amostra da Bacia de Taubaté foi submetida a paleotemperatura superior à da Bacia do Araripe.

3.3 — Riqueza Orgânica, Fator de Conversão e Composição dos Produtos Gerados

As amostras estudadas apresentam dife-

TABELA IV

FATORES DE CONVERSÃO CALCULADOS COM BASE NO POTENCIAL GERADOR ORIGINAL E POTENCIAL GERADOR RESIDUAL (%)

Formação	Fator
Irati	93,9
Santana	91,3
Tremembé	91,4

rentes teores de COT, IH, S2 e maturação (tabela III), mas as taxas de conversão estão muito próximas entre si (tabela IV).

Para o cálculo do fator de conversão, utilizou-se a fórmula:

$$\frac{S_2^O - S_2^R}{S_2^O} \times 100$$

onde:

S₂^O = potencial gerador original;

S₂^R = potencial gerador residual após a hidropirólise.

Os diferentes graus de hidrogenação apresentados pelas amostras estudadas influenciaram qualitativamente as classes dos produtos gerados, como se pode observar na tabela V.

Os produtos obtidos das simulações apresentam composições distintas. A amostra da Formação Irati apresentou um hidropirólise mais rico em compostos NSO (64%); a da Formação Santana, em aromáticos (27%); e a da Formação Tremembé, em compostos saturados (40%). Esse fato pode ser reflexo da composição original, onde a amostra com maior índice de hidrogênio gerou o pirolisado mais enriquecido em componentes saturados. O teor de hidrocarbonetos (saturados e aromáticos) diminui em relação direta ao decréscimo do índice de hidrogênio (tabela I).

3.4 — Cromatografia Gasosa

A fração de parafinas dos extratos e hidropirólises das amostras foi analisada por cromatografia gasosa.

A fração parafínica C₁₅⁺ do extrato da Formação Irati (fig. 4) apresenta altas concentrações de isoparafinas na faixa menor que iC₂₀, predominando pristano e fitano. Apresenta também altas concentrações de esteranos e terpanos. O composto perhidro-β-caroteno também está registrado como característico dessa amostra.

Após a hidropirólise, desenvolveram-se parafinas normais. Porém, as isoparafi-

nas na faixa menor que iC_{20} continuaram proeminentes, com predominância de pristano e fitano, mantendo-se em concentrações superiores às das parafinas normais.

Segundo CERQUEIRA & SANTOS NETO (1986), a baixa proporção de parafinas normais se deve a intensa biodegradação da matéria orgânica na época de sua deposição, com o consumo dos precursores das parafinas normais. As altas proporções de isoparafinas provavelmente se devem à presença de membranas celulares de *Archaeobacteria* no querogênio (CHAPPE *et alii*, 1979, 1982; ALBAIGÉS, 1979), bem como ao craqueamento térmico do perhidro- β -caroteno (ALBAIGÉS *et alii*, 1985).

Na amostra da Formação Santana (fig. 5), observou-se grande contraste entre os perfis cromatográficos da fração parafínica do extrato e do hidropirolisado. O enriquecimento da faixa C_{18} - C_{21} das parafinas normais no hidropirolisado é característico dos produtos gerados a partir de uma biomassa fitoplanctônica (PHILP & LEWIS, 1987).

A comparação da distribuição parafínica do extrato imaturo e do hidropirolisado da Formação Tremembé (fig. 6) ressalta a predominância, no último, das parafinas normais na faixa C_{19} - C_{31} , assim como das parafinas ímpares sobre as pares. Essa distribuição parafínica, segundo MCKIRDY *et alii* (1986), pode ter como origem a parede celular externa do *Botryococcus Braunii* (raça A), biopolímero bastante resistente. Neste sedimento, foram descritos, como predominantes

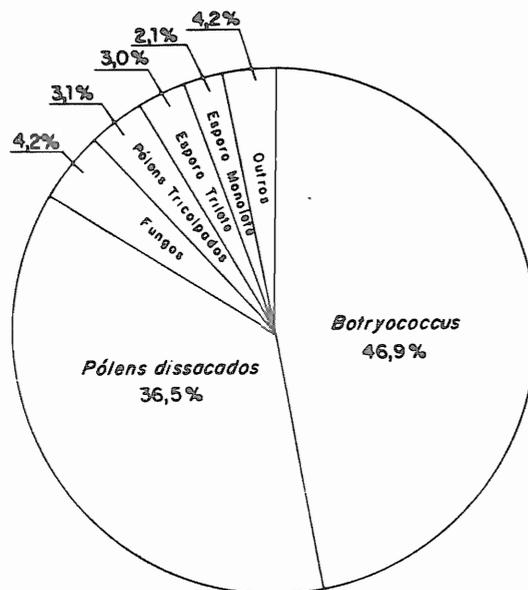


Fig. 3 - Diagrama circular mostrando a composição palinológica da amostra 4H, extração virgílio (excluindo a matéria orgânica amorfa).

tes entre os palinomorfos, os restos da alga *Botryococcus* (fig. 3), tornando-se provável a contribuição deste polímero alifático como fonte dos n-alcenos encontrados.

3.5 - Isótopos Estáveis do Carbono

A razão isotópica $\delta^{13}C$ é um dos indicadores de ambiente utilizados pela geoquímica orgânica para a caracterização de óleos e extratos orgânicos gerados por matéria orgânica marinha e não-marinha (SILVERMAN & ESPTEIN, 1958; SILVERMAN, 1964).

Os extratos imaturos das amostras pesquisadas apresentaram valores distintos, que sugerem diferentes ambientes depo-

sicionais (tabela VI).

As amostras da Formação Irati e Santana apresentaram extratos com $\delta^{13}C$ de $-23,9$ ‰ e $-26,6$ ‰ respectivamente, característicos de óleos gerados por matéria orgânica depositada em água salgada, sendo a diferença atribuída às diferentes concentrações salinas.

A razão $\delta^{13}C$ do extrato da amostra da Formação Tremembé ($-28,3$ ‰) indica geração por matéria orgânica depositada em ambiente lacustrino de água doce.

O processo de simulação tornou essas amostras mais enriquecidas em carbono 13 (tabela VI), devido a perdas de radical metila enriquecido em carbono 12, com diferenças que oscilam entre 1,4 ‰ (Formação Irati) e 2,1 ‰ (Formação Santana). Essas diferenças foram inversamente proporcionais ao grau de maturação das amostras originais, ou seja, a maior perda de carbono 12 ocorreu na que estava no estágio mais inicial do processo diagenético, no caso a amostra da Formação Santana ($R_o = 0,23\%$).

3.6 - Marcadores Moleculares

Como as amostras são imaturas, as ra-

TABELA V

COMPOSIÇÃO DOS EXTRATOS (1) E DOS HIDROPIROLISADOS (2) COM BASE NA SEPARAÇÃO DE SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS NSO (%)

Formação	Saturados		Aromáticos		NSO	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Irati	25,3	19	15,9	17	58,8	64
Santana	16,6	19	19	27	64,4	54
Tremembé	8,5	40	7,2	14	84,3	46

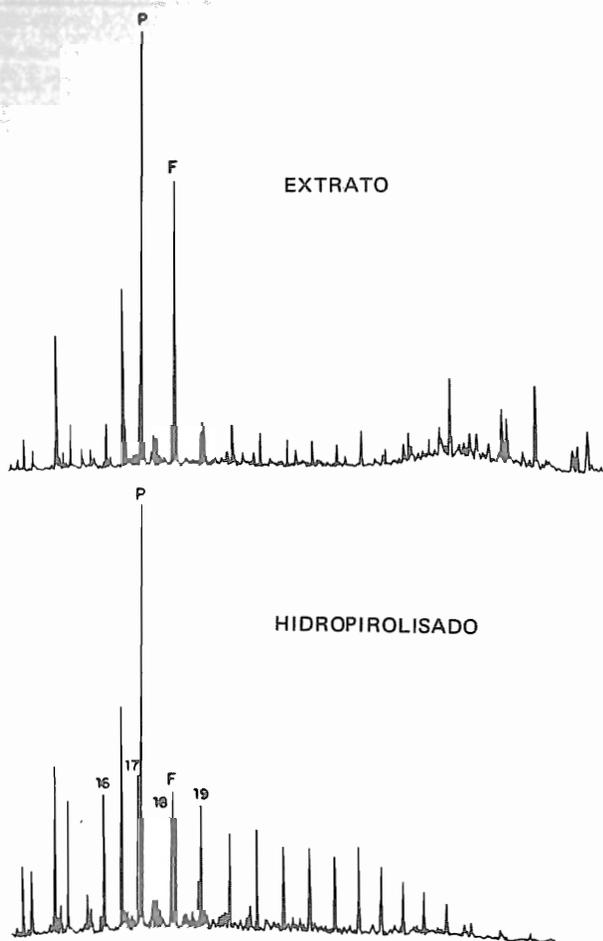


Fig. 4 - Cromatogramas da fração C₁₅⁺ de folhelhos da Formação Irati.

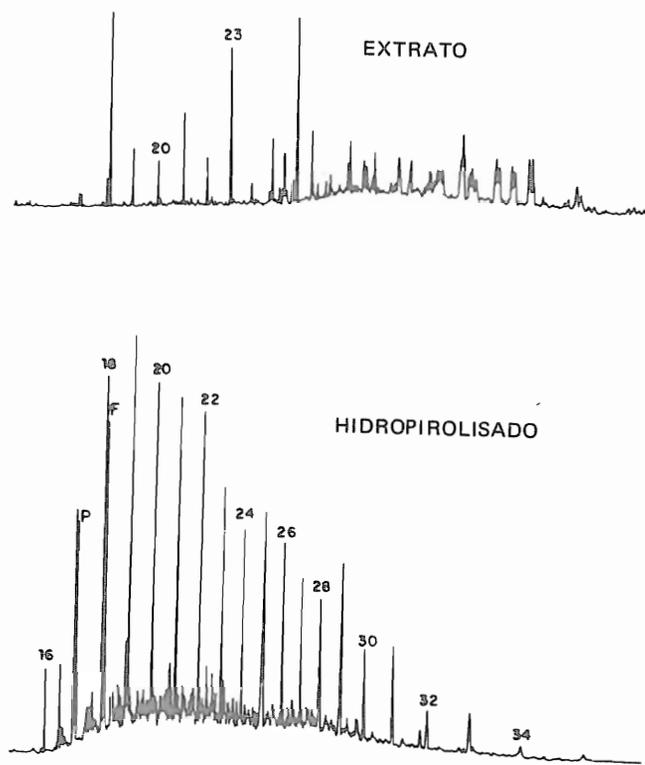


Fig. 5 - Cromatogramas da fração C₁₅⁺ de folhelhos da Formação Santana.

zões terpanos-esteranos são bastante distintas, refletindo a contribuição de matéria orgânica de várias origens, depositada sob condições específicas. Essas razões são decrescentes da Formação Tremembé, com um valor de 50, para as formações Santana (6) e Irati (2), nas quais a proporção relativa de esteranos cresce. As razões isotópicas de carbono destas amostras indicam valores relativamente mais positivos para as formações Irati e Santana, o que pode estar associa-

do à salinidade ambiental (RODRIGUES & TAKAKI, 1987). Neste caso, uma correlação das duas informações indica que a maior salinidade ambiental favorecerá o desenvolvimento de organismos ricos em esteróis e/ou sua preservação.

Os fragmentogramas (m/z 191 e 217) dos extratos (figs. 7 a 14) são característicos de amostras imaturas e bastante relacionáveis com o grau de maturação

evidenciado pelos baixos valores de reflectância da vitrinita. Entre os extratos das formações Santana e Tremembé, que são os mais imaturos (R₀ = 0,23% e 0,28%, respectivamente), predominam os terpenos e hopanos de configuração ββ, razão 22S/22R dos homohopanos muito menor que 1 e esteranos de configuração 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H). Já no extrato da Formação Irati, devido ao grau de maturação maior que os anteriores (R₀ = 0,4%), não se observa a presença de terpenos e hopanos ββ; porém, a razão 22S/22R dos homohopanos é próxima a 1 e possui esteranos de configuração 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H).

Comparando-se os fragmentogramas relativos aos extratos e aos respectivos hidropirolisados (figs. 7 a 14), observa-se que o processo de simulação provocou alterações comuns, relacionadas ao aumento de maturação, tais como saturação das olefinas, isomerização e transformação em compostos mais estáveis e

TABELA VI

RAZÕES ISOTÓPICAS δ¹³C DOS EXTRATOS IMATUROS E DOS HIDROPIROLISADOS (‰)

Formação	Extrato	Hidropirolisado
Irati	- 23,9	- 22,5
Santana	- 26,6	- 24,5
Tremembé	- 28,3	- 26,7

enriquecimento em biomarcadores mais leves, pregnanos e terpanos tricíclicos.

Na amostra da Formação Tremembé, o gamacerano, que, em relação ao C₃₀ hopano (índice de gamacerano) estava presente em pequena proporção no extrato, tornou-se o componente predominante da série dos terpanos. Este fato não é muito comum, já que o gamacerano tem sido reportado como presente em altos índices em extratos de séries evaporíticas (PHILP & LEWIS, 1987), e, neste caso, o ambiente de sedimentação da Formação Tremembé é interpretado como continental lacustrino (HASUI *et alii*, 1978) de água doce. O gamacerano

já foi reportado como presente em altos índices em folhelhos depositados em paleodepocentros com água doce, longe das bordas da depressão de Rayoyang na China (PHILP & LEWIS, 1987).

4 - CONCLUSÕES

- A hidropirólise colocou as amostras sob condições de maturação adequadas à geração e à preservação de hidrocarbonetos líquidos;
- Embora o querogênio presente nos folhelhos estudados seja classificado como do tipo I, as diferenças na composição dos hidropirolisados foram

devidas aos diferentes graus de hidrogenação das amostras analisadas;

- Com base no potencial gerador original e residual, verificou-se que as taxas de conversão estão muito próximas entre si, independentemente do grau de hidrogenação apresentado pelas amostras estudadas, revelando que essa diferença influenciou apenas qualitativamente os produtos gerados;
- A Formação Santana (Cretáceo) apresentou grau de maturação ligeiramente inferior ao da Formação Tremembé (Oligoceno-Mioceno), sugerindo que a Bacia de Taubaté foi submetida a paleotemperatura superior

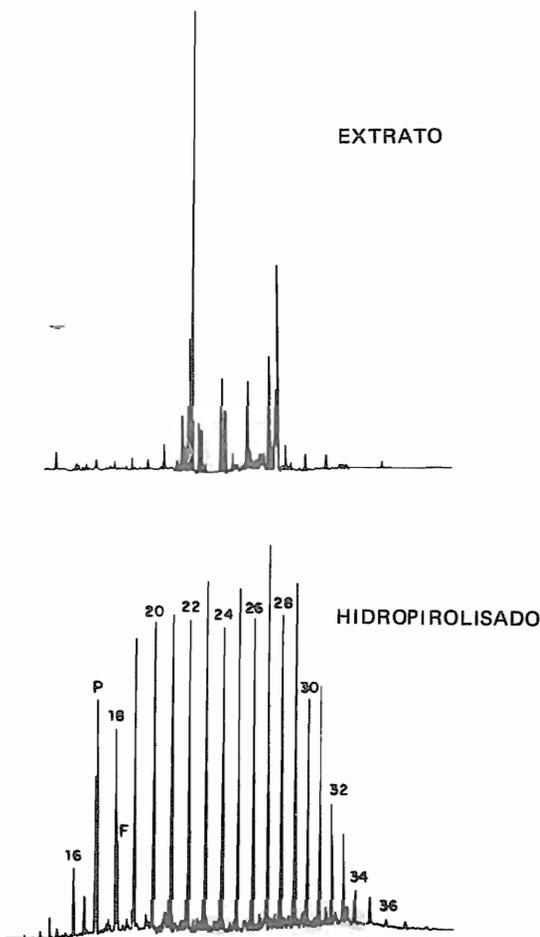


Fig. 6 - Cromatogramas da fração C₁₅⁺ de folhelhos da Formação Tremembé.

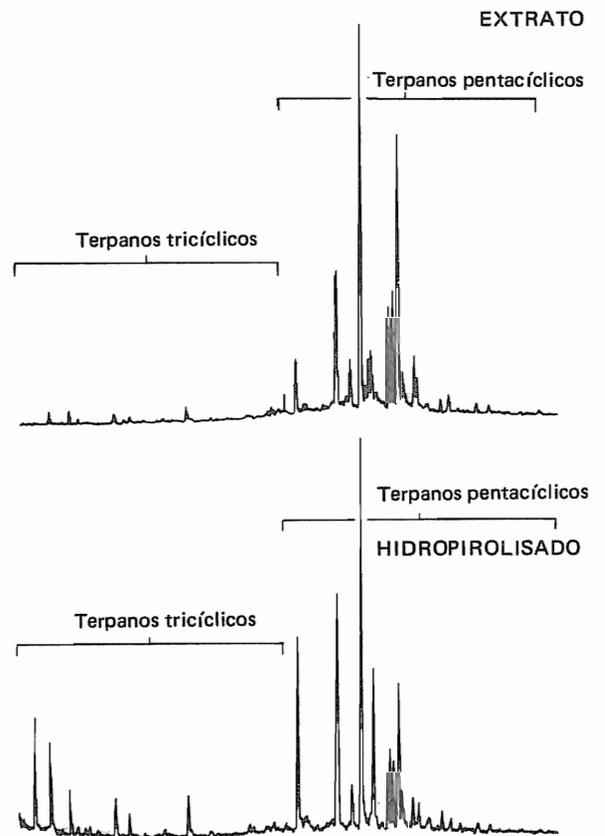


Fig. 7 - Fragmentogramas (m/z 191) relativos aos terpanos do extrato e hidropirolisado da Formação Irati.

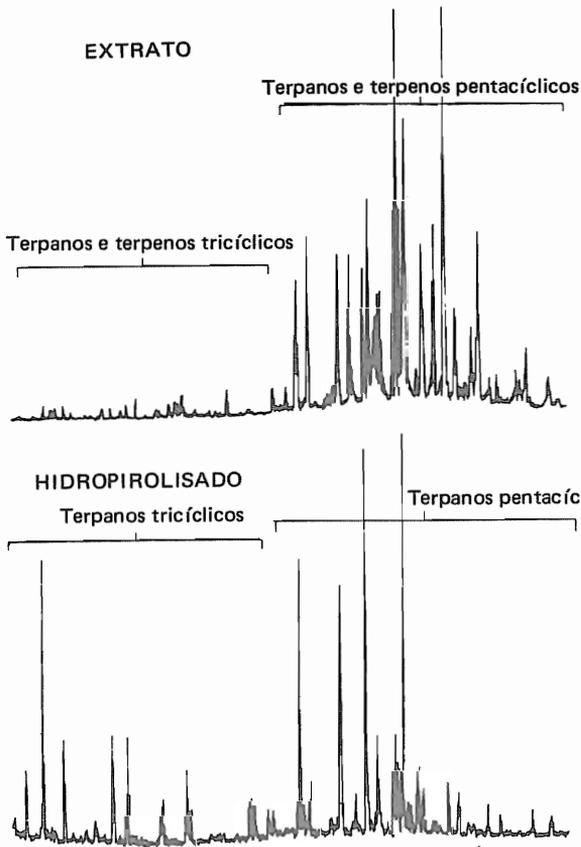


Fig. 8 - Fragmentogramas (m/z 191) relativos aos terpanos e terpenos, extrato e hidropirolisado da Formação Santana.

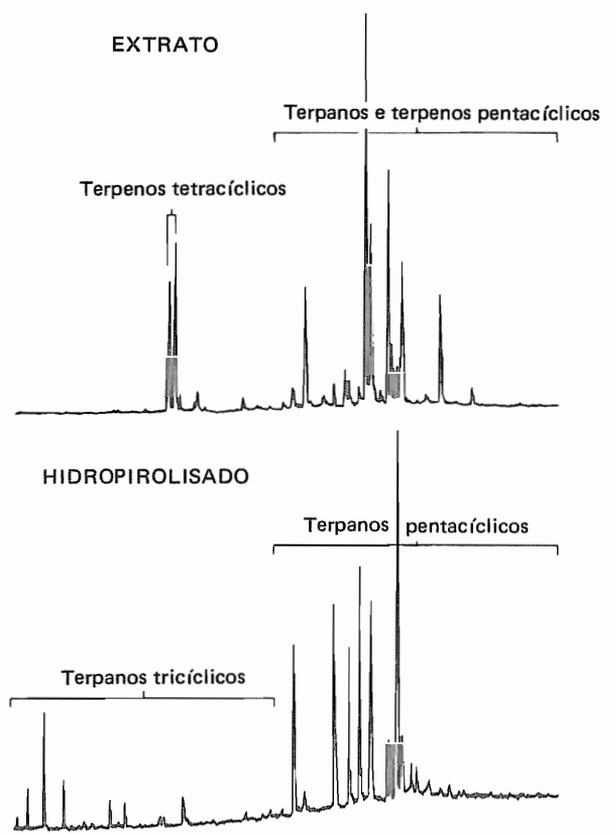


Fig. 9 - Fragmentogramas (m/z 191) relativos aos terpanos e terpenos, extrato e hidropirolisado da Formação Tremembé.

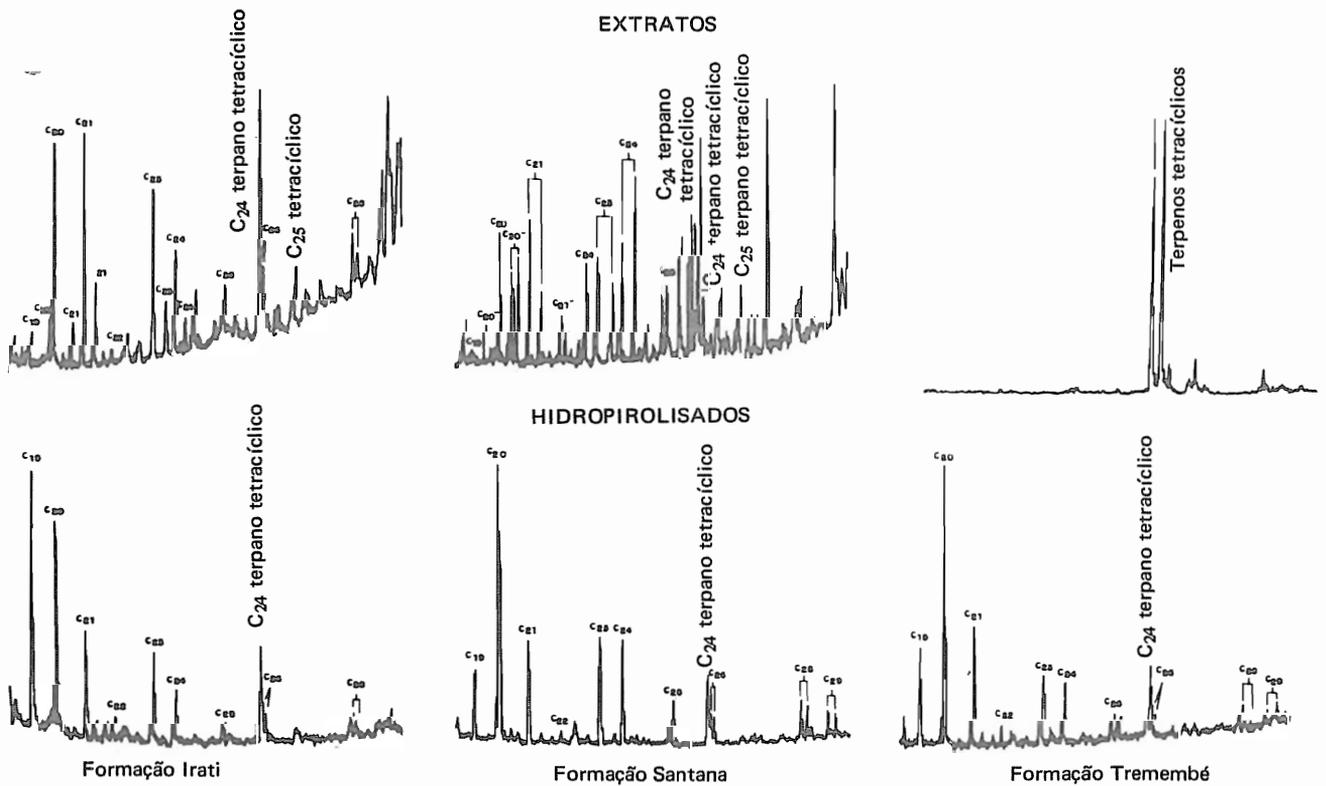
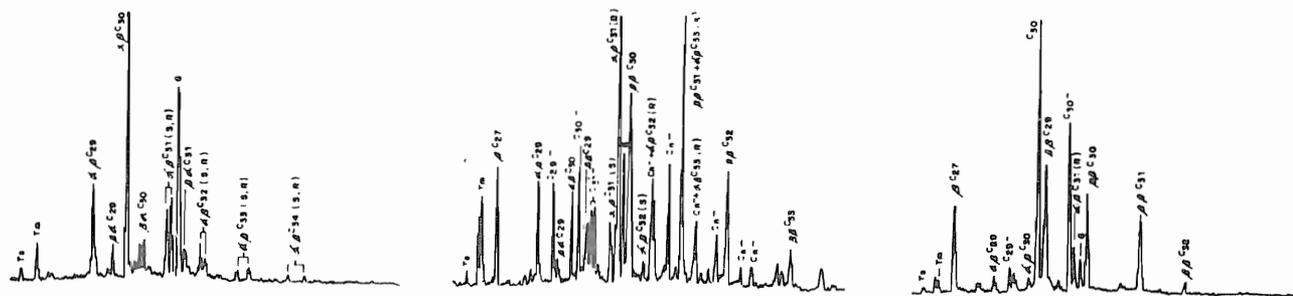
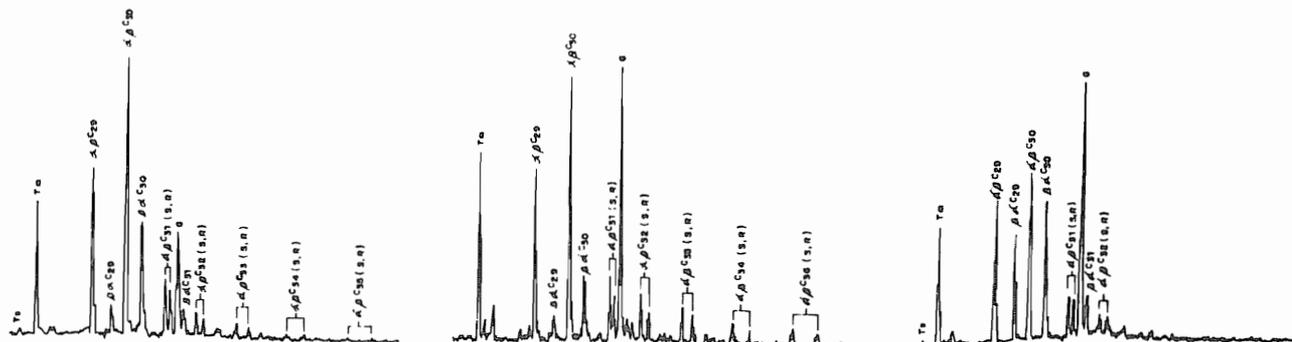


Fig. 10 - Fragmentogramas (m/z 191) relativos aos terpanos e terpenos tricíclicos das formações Irati, Santana e Tremembé.

EXTRATOS



HIDROPIROLISADOS

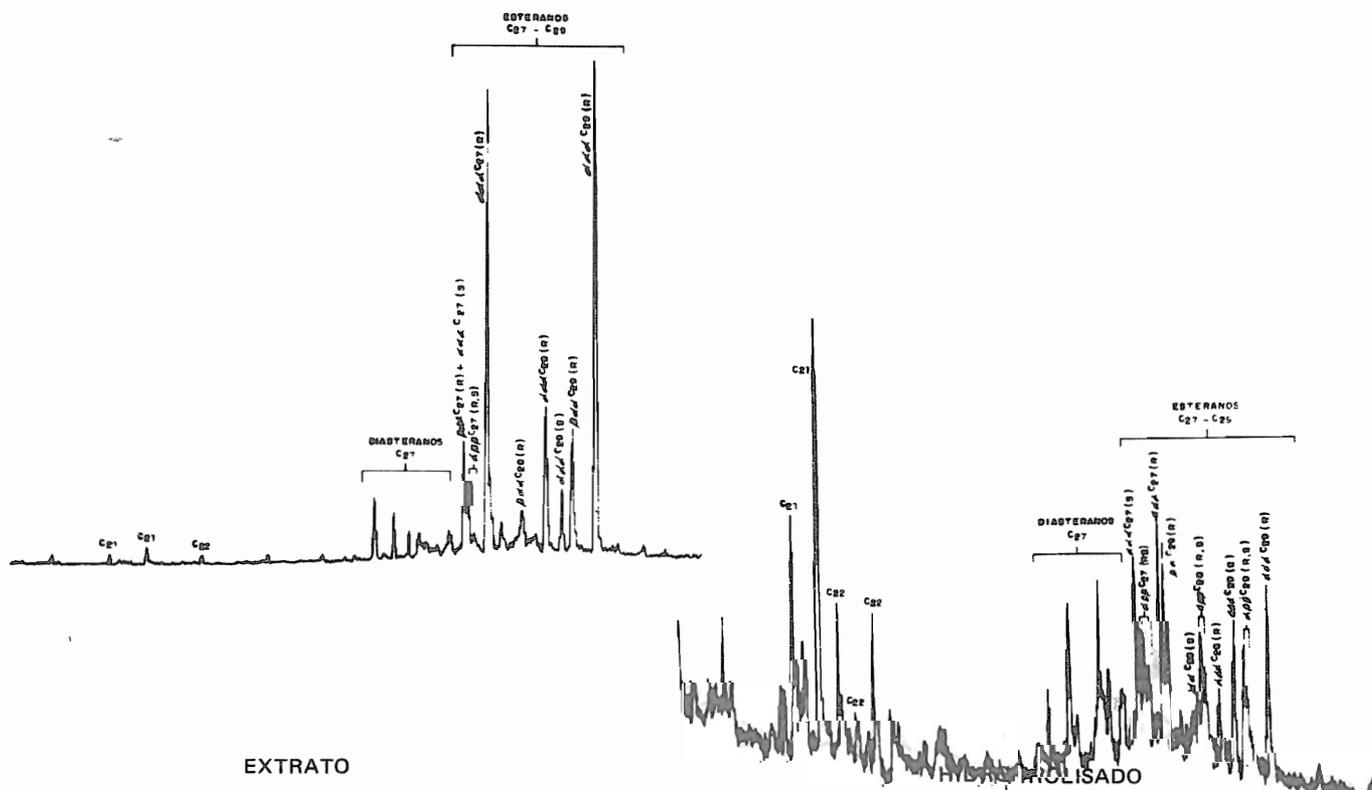


Formação Irati

Formação Santana

Formação Tremembé

Fig. 11 - Fragmentogramas (m/z 191) relativos aos terpanos (Cn) e terpenos pentacíclicos (Cn⁻) dos extratos e hidropirolisados das formações Irati, Santana e Tremembé.



EXTRATO

HIDROPIROLISADO

Fig. 12 - Fragmentogramas (m/z 217) relativos aos esteranos do extrato e hidropirolisado da Formação Irati.

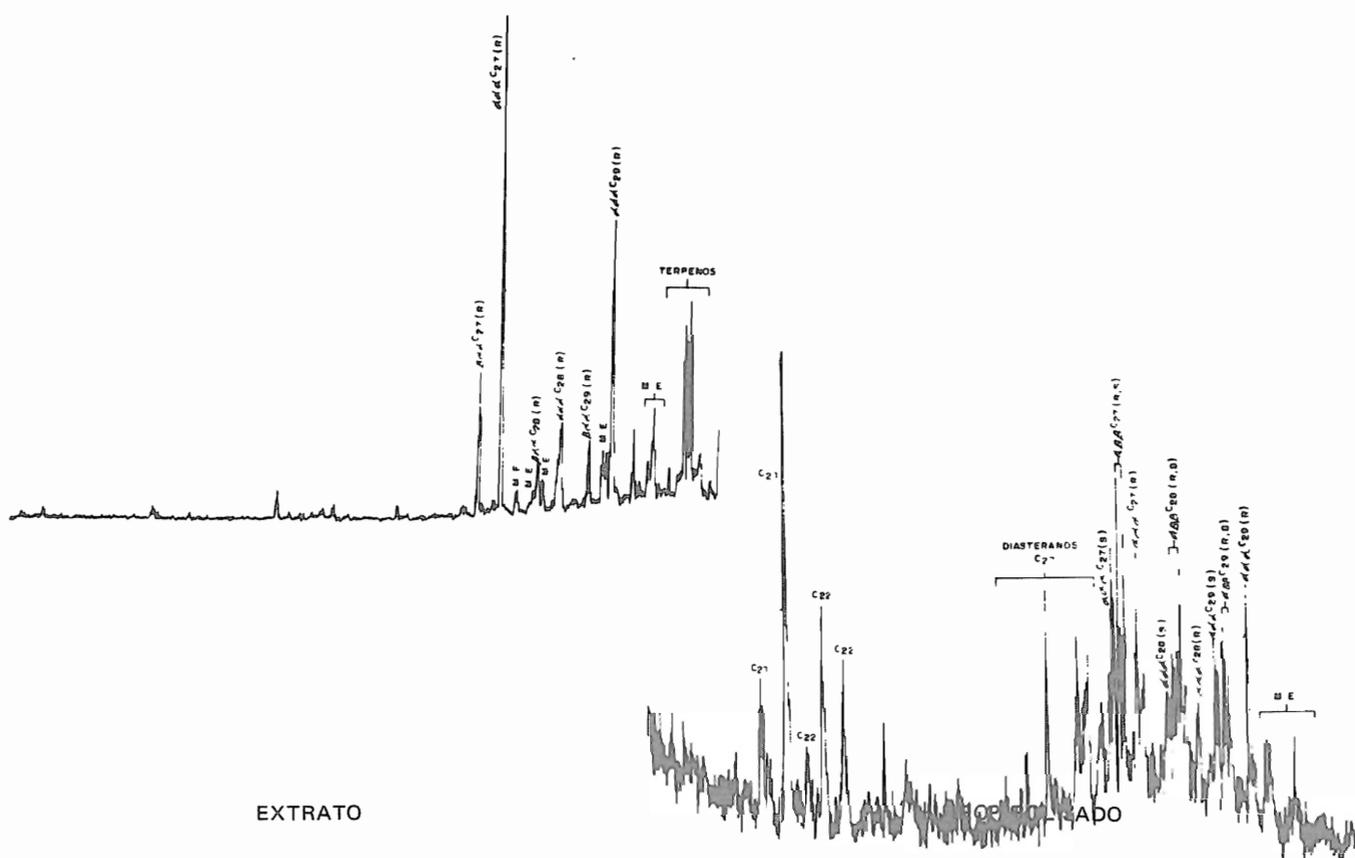


Fig. 13 - Fragmentogramas (m/z 217) relativos aos esteranos do extrato e hidropirolisado da Formação Santana.

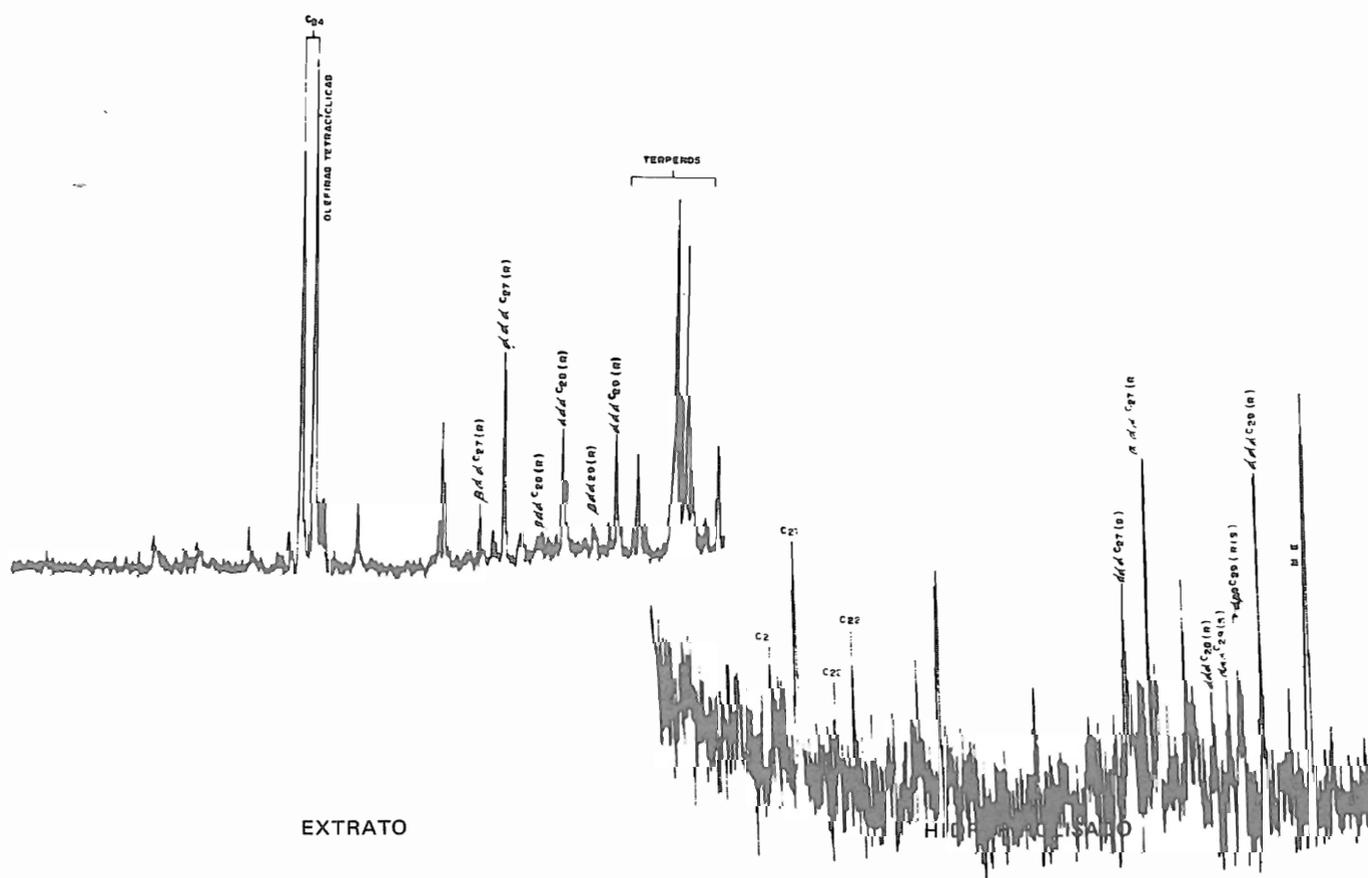


Fig. 14 - Fragmentogramas (m/z 217) relativos aos esteranos do extrato e hidropirolisado da Formação Tremembé.

à da Bacia do Araripe;

- Nos perfis dos hidrocarbonetos saturados obtidos por cromatografia gasosa das amostras hidropirolisadas, predominam parafinas normais em faixas distintas. Essas variações refletem a biomassa original e os ambientes de deposição dos folhelhos;
- As razões terpanos-esteranos dos extratos imaturos são bastante distintas entre si, o que leva a crer que a maior salinidade ambiental favoreceria o desenvolvimento de organismos ricos em esteróis e/ou sua preservação;
- As análises isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ caracterizaram os diferentes ambientes de deposição dos sedimentos estudados, indicando ambientes aquáticos salinos com salinidades distintas para as formações Irati e Santana e lacustrino de água doce para a Formação Tremembé;
- Entre os extratos das formações Santana e Tremembé, mais imaturos, predominam os terpenos, hopanos de configuração $\beta\beta$, razão 22S/22R dos homohopanos muito menor que 1 e esteranos de configuração 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H). Com o processo de simulação, esses compostos foram transformados, respectivamente, em terpanos, hopanos e configuração $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$, a razão 22S/22R tornou-se maior que 1, e os esteranos sofreram rearranjos estruturais, transformando-se nos estereoisômeros de configuração $\alpha\alpha\alpha$, mais estáveis.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao geólogo Rodi Ávila Meideiros, pelas valiosas discussões sobre a geologia e pela cessão da amostra da mina Lagoa de Dentro, Araripina, Formação Santana, e à PETROBRÁS, pela oportunidade de divulgar este trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBAIGÉS, J. Identification and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. In: DOUGLAS, A. G. & MAXWELL, J. R., eds. *Advances in organic geochemistry*; 1979. Oxford, Pergamon Press, 1980. p. 19-28.
- ALBAIGÉS, J.; BORBÓN, J.; WALKER, W. Petroleum isoprenoid hydrocarbons derived from catagenetic degradation of archaeobacterial lipids. *Org. Geochem.*, 8 (4): 293-7, 1985.
- ALBRECHT, P.; VANDENBROUCKE, M.; MANDENGUE, M. Geochemical studies on the organic matter from the Douala basin (Cameroon) - I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 791-9, 1976.
- ASMUS, H. E. & BAISCH, P. R. Dez anos (1972-1982) da classificação das bacias sedimentares brasileiras: críticas e reavaliações. *Ci. Terra*, (7): 8-12, 1982.
- CARDOSO, J. N. & CHICARELLI, M. I. The organic geochemistry of the Paraíba Valley and Maraú oil-shales. In: BJOROY, M. et alii, eds. *Advances in organic chemistry*. Oxford, Pergamon Press, 1981. p. 828-33.
- CARDOSO, J. N.; GABARDO, I. T.; AQUINO NETO, F. R.; DAMASCENO, L. M. P. Uso de biomarcadores na avaliação geoquímica de folhelhos betuminosos brasileiros. *R. bras. Geoci.*, 15 (2): 158-63, 1985.
- CERQUEIRA, J. R. & SANTOS NETO, E. V. *Avaliação da Bacia do Paraná (parte de Geoquímica)*; relatório interno. Rio de Janeiro, PETROBRÁS. GENPES. DIVEX, 1986. Não publicado.
- CHAPPE, B.; ALBRECHT, P.; MICHAELIS, W. Polar lipids or *Archaeobacteria* in sediments and petroleum. *Science*, 217 (2): 65-6, 1982.
- CHAPPE, B.; MICHAELIS, W.; ALBRECHT, P. Molecular fossils of *Archaeobacteria* as selective degradation products of kerogen. In: DOUGLAS, A. G. & MAXWELL, J. R., eds. *Advances in geochemistry*; 1979. Oxford, Pergamon Press, 1980. p. 265-74.
- CONNAN, J. & CASSOU, A. M. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1-23, 1980.
- DOW, H. G. Kerogen studies and geological interpretation. *J. Geochem. Explor.*, 7: 79-99, 1977.
- DURAND, B. & ESPITALIÉ, J. Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. *Acad. Sci. C. R. Sér. D*, 276: 2253-6, 1973.
- ESPITALIÉ, J.; DEROO, G.; MARQUIS, F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; première partie. *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 40 (5): 563-79, 1985.
- HALPERN, H. I. *An investigation of mineral kerogen interactions and their relation to petroleum genesis*. Los Angeles, University of California, 1981. 265 p. Tese de Doutorado.
- HARRISON, W. E. Experimental diagenetic study of a modern lipid rich sediment. *Chem. Geol.*, 21: 315-34, 1978.
- HARWOOD, R. J. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 61: 2082-101, 1977.
- HASHIMOTO, A. T.; APPI, C. J.; SOLDAN, A. L.; CERQUEIRA, J. R. O Neo-Alagoas nas bacias do Ceará, Araripe e Potiguar (Brasil): caracterização estratigráfica e paleoambiental. *R. bras. Geoci.*, 1987. No prelo.
- HASUI, Y.; GIMENEZ, A. F.; MELO, M. S. Sobre as bacias tafrogênicas continentais do Sudeste brasileiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, Recife. *Anais* . . . Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Geologia, 1978. v. 1, p. 382-91.
- ISHIWATARI, M.; KAPLAN, I. R.; RÖHRBACK, B. G. Thermal alteration of young kerogen in relation to petroleum genesis. *Nature*, 264: 347-9, 1976.
- LEWAN, M. D.; WINTER, J. C.; MCDONALD, J. H. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. *Science*, 203: 897-9, 1979.
- MCKIRDY, D. M.; COX, R. E.; VOLKMAN, J. K.; HOWELL, V. J. Botryococcane in a new class of Australian non-marine crude oils. *Nature*, 320: 57-9, 1986.
- PEARSON, D. B. *Experimental simulation of thermal maturation in sedimentary organic matter*. Houston, Rice University, 1981. 536 p. Tese de Doutorado.
- PETERS, K. E. *Effects on sapropelic and humic protokerogen during laboratory-simulated geothermal maturation experiments*. Los Angeles, University of California, 1978.

- 172 p. Tese de Doutorado.
- PHILP, R. P. & LEWIS, A. Organic geochemistry of biomarkers. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 15: 363-95, 1987.
- RODRIGUES, R. & TAKAKI, T. Cretáceo inferior nas bacias sedimentares da costa Sudeste do Brasil; análise isotópica e suas implicações paleoambientais. *R. bras. Geoci.*, 17 (2): 177-9, 1987.
- RÖHRBACK, B. G.; PETERS, K. E.; KAPLAN, I. R. Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments — II: Oil and gas generation. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 68: 961-70, 1984.
- SCHOELL, M. Stable isotopes in petroleum research. In: BROOKS, J. & WELTE, D., eds. *Advances in petroleum geochemistry*. London, Academic Press, 1984. p. 215-45.
- SILVERMAN, S. R. & EPSTEIN, S. Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 42 (5): 998-1012, 1958.
- SILVERMAN, S. R. Investigation of petroleum origin and evolution mechanics by carbon isotopes studies. In: CRAIG, H.; MILLER, S. L.; WASSERBURG, G. J., eds. *Isotopic and cosmic chemistry*. Amsterdam, North Holland, 1964.
- SOLDAN, A. L. & CERQUEIRA, J. R. Effects of thermal maturation on geochemical parameters obtained by generation of hydrocarbons. In: LEYTHAEUSER, D. & RULLKOTTER, eds. *Advances in organic geochemistry*. Oxford, Pergamon Press, 1985. Part 1, p. 339-45.
- STACH, E.; MACKOWSKY, M.-TH.; TEICHMÜLLER, M.; TAYLOR, G. H.; CHANDRA, D.; TEICHMÜLLER, R. *Coal petrology*. 3. ed. Berlin, Gebrüder Borutraeger, 1982.
- TISSOT, B.; DURAND, B.; ESPITALIÉ, J.; COMBAZ, A. Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 58: 499-506, 1974.
- VANDENBROUCKE, M.; ALBRECHT, P.; DURAND, B. Geochemical studies on the organic matter from the Douala basin (Cameroon), III: Comparison with early Toarcian shales, Paris basin, France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1241-9, 1976.
- WINTERS, J. C.; WILLIAMS, J. A.; LEWAN, M. D. A laboratory study of petroleum generation by hydrolysis. In: BJOROY, M. et alii, eds. *Advances in organic geochemistry*. Chichester, J. Wiley, 1981.

ABSTRACT

Hydrous-pyrolysis is used to simulate the natural processes of organic catagenesis. This simulation facilitate the evaluation and understanding of thermal effects upon maturation of organic matter, although the assays carried out on closed systems do not reproduce exactly the natural events.

Three immature shales (Irati Formation, Paraná Basin; Santana Formation, Araripe Basin and Tremembé Formation, Taubaté Basin) deposited under distinct environmental conditions were submitted to hydrous-pyrolysis. These shales are organic rich with excellent hydrocarbon potential yield. The conversion of the kerogen into hydrocarbons seems to be very similar (about 92%) in the analysed

samples. Type I, oil prone, comprises the bulk of the organic matter in these samples, as indicated by hydrogen index and microscopic examination. Through hydrous-pyrolysis samples former immature reach the "oil window" and permit hydrocarbons obtained to be directly compared.

The hydrocarbons obtained through simulation presented distinct compositions as noticed in the results from liquid and gas chromatography, biological markers and carbon isotopic ratios. These data support the interpretation of distinct biological contributions for the kerogen formation in addition with variable saline concentrations of water, contemporaneously with sedimentation.