

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

**VARIABILIDADE GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM
FOLHELHOS E SILTITOS AFETADOS POR INTRUSÕES ÍGNEAS,
BACIA DO PARANÁ, BRASIL**

Jeisson Fabian Sanabria Vargas

Orientadora – Prof^a. Dr^a. Tais Freitas da Silva

Coorientador - Dr. Marcos Müller Bicca

Porto alegre, 2024.

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

**VARIABILIDADE GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM FOLHELHOS E
SILTITOS AFETADOS POR INTRUSÕES ÍGNEAS, BACIA DO PARANÁ, BRASIL**

Jeisson Fabian Sanabria Vargas

ORIENTADOR – Prof^a. Dr^a. Tais Freitas da Silva

CO-ORIENTADOR – Dr. Marcos Müller Bicca

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Dra. Marleny Blanco González

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção
do Título de Mestre em Ciências.

Porto Alegre, 2024.

CIP - Catalogação na Publicação

Sanabria Vargas, Jeisson Fabian
VARIABILIDADE GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM
FOLHELHOS E SILTITOS AFETADOS POR INTRUSÕES ÍGNEAS,
BACIA DO PARANÁ, BRASIL / Jeisson Fabian Sanabria
Vargas. -- 2024.
130 f.
Orientadora: Tais Freitas da Silva.

Coorientador: Marcos Müller Bicca.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2024.

1. Geoquímica Orgânica. 2. Análise de biomarcadore.
I. Freitas da Silva, Tais, orient. II. Müller Bicca,
Marcos, coorient. III. Título.

DEDICATORIA

A minha querida mãe, que mesmo à distância, me oferece seu apoio incondicional para realizar todos os meus sonhos.

A minha namorada Cindy Lizeth Luengas Cuervo, pelo seu apoio e **amor incondicional** sempre.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e saúde.

A minha orientadora Profa. Dra. Tais Freitas da Silva por todos os seus ensinamentos e apoio durante o desenvolvimento desta pesquisa.

A meu coorientador Dr. Marcos Müller Bicca pela colaboração, apoio e contribuições neste trabalho e pé lá ajuda incondicional sempre.

Ao Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (LACAPETRO) da UFRGS por fornecer toda a infraestrutura necessária para a realização das análises, em especial aos técnicos que me proporcionaram apoio e assistência ao longo desse trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO) pela oportunidade de desenvolver a pesquisa.

A meus grandes amigos Juan Sebastian Gomez Neita e Sergio Mauricio Molano, pelo apoio incondicional sempre

A meus amigos e colegas que tive a oportunidade de conhecer nesses dois anos e tornar meus dias nesse país mais agradáveis.

RESUMO

Este estudo explora as variações geoquímicas na composição dos hidrocarbonetos em folhelhos e siltitos dentro do registro sedimentar do Permiano influenciado por intrusões ígneas da Bacia do Paraná, Brasil. Amostras de rocha coletadas em diferentes distâncias da intrusão foram submetidas a uma série abrangente de técnicas analíticas, incluindo reflectância de vitrinita (VRr), pirólise e análise de biomarcadores. Com base em diferentes litologias, composições orgânicas e distâncias do contato ígneo, as amostras foram divididas em quatro grupos distintos (A, B, C e D). Os resultados revelam um gradiente térmico distinto, equivalente à espessura da intrusão (aproximadamente 18 m), com os grupos A e B mais próximos da intrusão (primeiros 17 m), exibindo alteração térmica significativa da matéria orgânica com VRr entre 3,1 e 1,02%, e T_{max} de 470 a 437 °C. O teor de TOC é inferior a 1 wt.%, com valores de S1 e S2 inferiores a 0,5 mg HC/g de rocha. A alteração térmica também é evidente por meio de razões de biomarcadores alteradas, ausência de biomarcadores específicos (pristano, fitano) e mudanças na composição de HPAs (predominância de fluoranteno e pireno). Além disso, padrões de distribuição distintos em fenantreno (Ph) e isômeros de metilfenantreno (MP) refletem o impacto dos processos térmicos, fornecendo informações ~~insights~~ sobre a composição da matéria orgânica e os níveis de maturação térmica nos diferentes grupos. Por outro lado, amostras com uma distância de 17,65 m a 33,35 m da intrusão (grupos C e D) têm impacto térmico mínimo, apresentando VRr entre 0,7 a 0,8%, compatível com o início da janela de geração de hidrocarbonetos, e mostrando razões de biomarcadores estáveis e distribuições de HPAs. A amostra do Grupo D apresentou resultados que sugerem um ambiente deposicional marinho, indicado pelas razões dos esteranos C27-29 e salinidade moderada indicada pelo gamacerano. Já as amostras do Grupo C, mostram alguma variabilidade nos esteranos C27-29, mas ainda compatíveis com um ambiente deposicional marinho, porém, algumas amostras forneceram altos valores de gamacerano indicando condições de águas mais rasas onde houve a deposição dos carbonatos intercalados com folhelhos ricos em matéria orgânica. Essas interpretações são coerentes com os dados de biomarcadores observados em sequência correlatas em outras localidades da Bacia do Paraná onde as amostras não foram afetadas pelo fluxo térmico de intrusões ígneas. Desta forma, é importante destacar que mesmo as amostras mais e menos afetadas pelas intrusões ainda preservaram informações relevantes quanto ao ambiente deposicional da rocha fonte e a composição da matéria orgânica que lhe deu origem. Os resultados não apenas destacam a complexidade das interações entre intrusões ígneas e características da matéria orgânica, mas também representam informações valiosas para entender processos geológicos, aprimorar estratégias de exploração e reconstruir condições paleoambientais.

Palavras-chave: Bacia do Paraná, intrusão ígnea, matéria orgânica.

ABSTRACT

This study explores the geochemical variations in the hydrocarbons composition from shales and siltstones within the Permian sedimentary record influenced by igneous intrusions from the Paraná Basin, Brazil. Rock samples collected at varying distances from the intrusion underwent a comprehensive suite of analytical techniques, including vitrinite reflectance (VRr), pyrolysis, and biomarker analysis. Based on different lithologies, organic compositions, and distances from the igneous contact, the samples were divided into four distinct groups (A, B, C, and D). The results reveal a distinct thermal gradient, equivalent to the thickness of the intrusion (ca. 18 m), with groups A and B closer to the intrusion (first 17 m), displaying significant thermal alteration of organic matter with VR between 3.1 to 1.02 %, and Tmax from 470 to 437 °C. TOC content is less than 1 wt.%, with S1 and S2 values lower than 0.5 mg HC/g rock. The thermal alteration is also evident through altered biomarker ratios, the absence of specific biomarkers (e.g., pristane, phytane), and changes in PAH composition (e.g., dominance of fluoranthene and pyrene). Additionally, distinctive distribution patterns in phenanthrene (P), and methylphenanthrene (MP) isomers reflect the impact of thermal processes, providing insights into the organic matter composition and thermal maturity levels across the different groups. Conversely, samples with distance of 17.65 m to 33.35 m from the intrusion (groups C and D), have minimal thermal impact, showing stable biomarker ratios and PAH distributions. The findings, not only highlight the complexity of interactions between igneous intrusions and organic matter characteristics, but also represent valuable information for understanding geological processes, enhancing exploration strategies, and reconstructing paleoenvironmental conditions. Further research, including detailed geological analysis and thermal degradation modeling, is recommended for a comprehensive understanding of these intricate processes.

Keywords: Paraná Basin, igneous intrusion, organic matter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Coluna estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná com ênfase na supersequência Gondwana I, mostrando os membros Taquaral e Assistência da Formação Irati (modificado de Milani <i>et al.</i> , 2007) e suas unidades quimioestratigráficas com base em Reis <i>et al.</i> (2018).....	17
Figura 2. Localização do poço amostrado CBM-003-RS-ST, depósito da jazida de Santa Terezinha, Rio Grande do Sul, Brasil.	18
Figura 3. Dimensionamento da janela de geração de óleo e gás com de acordo com a auréola de contato gerada por intrusão ígnea em forma de dique e soleira (Quadros, 1976).	21
Figura 4. Auréola de contato hipotética e sua relação com a espessura da soleira (Aarnes <i>et al.</i> , 2011).....	22
Figura 5. Exemplos de hidrocarbonetos saturados (Barker, 1979).	23
Figura 6. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos (Tissot e Welte, 1984).	24
Figura 7. Estruturas do benzeno e do ciclohexano (Tissot e Welte, 1984).	24
Figura 8. Ciclo de análise e exemplo de pirograma obtido como resultado da pirólise em sistema aberto (modificado de Tissot & Welte, 1984).....	26
Figura 9. Formação do pristano e fitano a partir do fitol derivado da cadeia lateral da clorofila (Peters <i>et al.</i> 2005).	30
Figura 10. Exemplo da estrutura química de um terpano tricíclico (De Grande <i>et al.</i> , 1993).	30
Figura 11. Estruturas de um terpano tetracíclico com 24 carbonos (Aquino Neto <i>et al.</i> , 1982)..	31
Figura 12. Exemplo de estruturas de terpanos pentacíclicos (Peters <i>et al.</i> , 2005).	32
Figura 13. Representação da estrutura molecular do gamacerano (Mello <i>et al.</i> , 1998).....	32
Figura 14. Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis presentes em organismos eucariontes (Mackenzie <i>et al.</i> , 1980).	33
Figura 15. Perfil litológico para o poço CBM-003-ST-RS, incluindo os níveis de amostragem selecionados para análise de biomarcadores.	44
Figura 16. Aparato para extração Soxhlet; Extração dos cartuchos utilizados (à esquerda) e extração de amostra (à direita).	46
Figura 17. Cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação geoquímica das rochas geradoras quanto à quantidade de matéria orgânica com suas respectivas faixas de COT, S1 e S2. Fonte: Modificado de Peters & Cassa, 1994.	25
Tabela 2. Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica (Peters & Cassa, 1994). ..	28
Tabela 3. Faixa de valores de refletância de vitrinita e grau de maturidade correspondente de acordo com Tissot e Welte (1984).....	28

SUMARIO

ABSTRACT	7
LISTA DE TABELAS	9
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 GEOLOGIA REGIONAL	16
3.1 SUPERSEQUÊNCIA GONDWANA I.....	18
3.1.1 FORMAÇÃO IRATI.....	18
3.2 SÍNTESE DE ESTUDOS GEOQUÍMICOS E PETROGRÁFICOS REALIZADOS NA FORMAÇÃO IRATI.....	19
4 ESTADO DE ARTE: REVISÃO CONCEITUAL	21
4.1 GERAÇÃO ATÍPICA DE ÓLEO E GÁS	21
4.2 IDENTIFICAÇÃO DA AURÉOLA DE CONTATO	22
4.3 HIDROCARBONETOS	23
4.3.1 HIDROCARBONETOS SATURADOS	23
4.3.2 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	24
4.4 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS	25
4.5 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	25
4.6 PIRÓLISE EM SISTEMA ABERTO.....	25
4.7 ANÁLISE DE REFLETÂNCIA DA VITRINITA.....	28
4.8 INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (BIOMARCADORES).....	28
4.8.1 N-ALCANOS	29
4.8.2 ISOPRENÓIDES (OU TERPENÓIDES OU ISOPENTENÓIDES) ACÍCLICOS	29
4.8.3 TERPANOS	30
4.8.3.1 TERPANOS TRICÍCLICOS	30
4.8.3.2 TERPANOS TETRACÍCLICOS	30
4.8.3.3 TERPANOS PENTACÍCLICOS	31
4.8.4 ESTERANOS.....	32
4.9 PRINCIPAIS RAZÕES DE BIOMARCADORES UTILIZADAS NO TRABALHO PARA A FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS	33
4.9.1 RAZÃO PRISTANO/FITANO	33
4.9.2 PRISTANO/N-C17	34

4.9.3	FITANO/N-C18	34
4.9.4	ÍNDICE DE PREFERÊNCIA DE CARBONOS (IPC).....	34
4.9.5	RAZÃO DE TERPANOS TRICÍCLICOS/HOPANO (TT/C30).....	34
4.9.6	RAZÃO TS/(TS+TM)	35
4.9.7	RAZÃO M30/H30.....	35
4.9.8	RAZÃO C29TS/(C29 HOPANO+C29TS).....	35
4.9.9	RAZÃO DE ISOMERIZAÇÃO DOS HOMOHOPIANOS 22S/(22S+22R)	35
4.9.10	RAZÃO 20S/(20S+20R) C29 AAA ESTERANO	36
4.9.11	RAZÃO BB/(BB + AA)C29 ESTERANO	36
4.9.12	RAZÃO ESTERANOS C27/C29	36
4.10	BIOMARCADORES DA FRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS... 36	
4.10.1	FENANTRENOS E METILFENANTRENOS	36
4.10.2	ESTEROIDES TRIAROMÁTICOS (TAS).....	37
4.10.3	DIBENZOTIOFENO (DBT) E METILDIBENZOTIOFENOS (MDBT)	37
4.11	PRINCIPAIS RAZÕES DE BIOMARCADORES UTILIZADAS NO TRABALHO PARA A FRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	38
4.11.1	ÍNDICE DE METILFENANTRENO (MPI).....	38
4.11.2	ÍNDICE DE METILDIBENZOTIOFENOS (MDR).....	38
4.11.3	RAZÃO TA(I)/TA(I + II)	38
4.12	HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HPAS)	39
4.13	PARÂMETROS UTILIZADOS PELA ANÁLISE DA FRAÇÃO HPAS (HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS).....	39
4.13.1	RAZÃO FLA/(FLA+PY)	39
4.13.2	RAZÃO INPY/(INPY+B[GHI]PE)	40
4.13.3	RAZÃO RET/(RET+CHRY).....	40
4.13.4	RAZÃO RET/(RET+CHRY).....	41
4.14	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA.....	41
4.15	CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)	41
4.15.1	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)	42
5	PARTE EXPERIMENTAL.....	43
5.1	ÁREA DO ESTUDO.....	43
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	43
5.2.1	AMOSTRAGEM.....	43

5.2.2	SECAGEM, COMINUIÇÃO, PENEIRAMENTO E QUARTEAMENTO DAS AMOSTRAS	44
5.2.3	PIRÓLISE EM SISTEMA ABERTO.....	45
5.2.4	REFLETÂNCIA DA VITRINITA (VRR)	45
5.2.5	EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	45
5.2.6	CROMATOGRAFIA GASOSA-ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG-EM)	46
6	RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS, INTERPRETAÇÕES DESENVOLVIDAS NO ARTIGO E DISCUSSÃO INTEGRADORA DOS RESULTADOS....	47
6.1	PIRÓLISE E REFLETÂNCIA DA VITRINITA	47
6.2	ANÁLISES DE BIOMARCADORES	48
6.2.1	COMPOSIÇÃO DO EXTRATO ORGÂNICO.....	48
6.2.2	N-ALCANOS E ISOPRENÓIDES	48
6.2.3	TERPANOS	49
6.2.4	ESTERANOS.....	49
6.2.5	COMPOSTOS AROMÁTICOS.....	49
7	CONCLUSÕES.....	51
8	REFERÊNCIAS.....	53
9	ANEXO – CARTA DE SUBMISSÃO DO ARTIGO.	69
10	ARTIGO CIENTÍFICO	72

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em texto integrador seguido por um artigo científico. O texto integrador possui a seguinte estrutura: 1) Introdução; 2) Objetivos; 3) Geologia Regional; 4) Estado da Arte: Revisão conceitual; 5) Parte experimental; 6) Resumo dos principais resultados obtidos, interpretações desenvolvidas no artigo e discussão integradora dos resultados; 7) Conclusões; 8) Referências Bibliográficas; 9) Anexo – Carta de submissão do artigo; 10) Artigo Científico.

O artigo científico, intitulado “*Petrographic and geochemical variation of organic matter in shales and siltstones affected by igneous intrusions, Paraná Basin, Brazil*” foi submetido na revista *Geochimica et Cosmochimica Acta* (classificação Qualis Capes A1).

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de petróleo atípicos são reconhecidos por mudanças no conteúdo orgânico ou mineral da rocha hospedeira, causadas pelo efeito térmico da dispersão de calor da intrusão ígnea (Senger *et al.*, 2017). O efeito térmico pode ser identificado através do halo de contato, indicando se a rocha hospedeira foi submetida a temperaturas equivalentes à janela de geração de óleo e gás (Zhenyan *et al.*, 1999; Gonzaga *et al.*, 2000; Araújo *et al.*, 2000).

As intrusões ígneas podem alterar significativamente as características físico-químicas do folhelho orgânico rico em uma bacia, tanto local quanto regionalmente. Compreender essa alteração é crucial para estimar o potencial gerador de hidrocarbonetos das rochas, estabelecer uma história de maturação da rocha geradora e caracterizar a matéria orgânica em rochas sedimentares (Galushkin, 1997; Meyers e Simoneit, 1999; Cooper *et al.*, 2007; Aarnes *et al.*, 2010, 2011; Wang e Manga, 2015; Wang e Liu, 2015; Zanella *et al.*, 2015; Aghaei *et al.*, 2015; Varma *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016). Parâmetros como as dimensões da intrusão, condutividade da rocha hospedeira, porosidade, permeabilidade e a quantidade de fluido poroso envolvido são considerados significativos para determinar a espessura da zona alterada (Iyer *et al.*, 2013; Aghaei *et al.*, 2015).

Vários estudos documentaram mudanças mineralógicas e geoquímicas inorgânicas em folhelhos ligados a intrusões (Perregaard e Schiener, 1979; Simonet *et al.*, 1981; Murchison e Raymond, 1989; George, 1992; Raymond e Murchison, 1992; Meyers e Simoneit, 1999; Santos *et al.*, 2009; van de Schootbrugge *et al.*, 2009; Aarnes *et al.*, 2010; Wang e Manga, 2015; Aghaei *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016). Embora um tanto negligenciado, o estresse térmico rápido induzido por intrusões provavelmente tem um impacto significativo nos biomarcadores (George, 1992; Svensen *et al.*, 2004, 2009). Pesquisas adicionais nesse âmbito poderiam fornecer informações valiosas para entender mudanças na composição dos biomarcadores correspondentes à aureola térmica. Um registro de biomarcadores desse tipo poderia servir para monitorar a maturação geotérmica das rochas geradoras de hidrocarbonetos (Killops e Massoud, 1992; Bojesen-Koefoed *et al.*, 1997; Marynowski e Simoneit, 2009; Marynowski *et al.*, 2014).

Quando a distância das intrusões ígneas à rocha hospedeira diminui, as seguintes observações foram relatadas: a) aumentos progressivos na reflectância de vitrinita (Zhu *et al.*, 2007; Levandowski, 2013; Spacapan *et al.*, 2018); b) perda de carbono orgânico e diminuição gradual do carbono orgânico total (TOC wt.%) e parâmetros derivados da pirólise Rock Eval (S1, S2 e HI) (Agirrezabala *et al.*, 2014; Spacapan *et al.*, 2018); c) aumento nos valores de Tmax e percentual de matéria orgânica amorfa não fluorescente (Alalade e Tyson, 2013; Arora *et al.*, 2017; Spacapan *et al.*, 2018); d) aumento na geração de óleo e gás (Aarnes *et al.*, 2011); e) variações na concentração e composição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e razões indicadoras de maturidade aromática

(Wang e Liu, 2015; Arora *et al.*, 2017); g) mudanças na estereoisometria dos biomarcadores (Gilbert *et al.*, 1985; Lenz *et al.*, 2023), e h) mudanças nos parâmetros de maturidade dos biomarcadores (Raymond e Murchison, 1992; Farrimond *et al.*, 1996, 1998; Zhu *et al.*, 2007; Arora *et al.*, 2017; Lenz *et al.*, 2023). Na distribuição de biomarcadores, reações térmicas (isomerização, aromatização e reações de clivagem) ocorrem em taxas diferentes devido a diferentes temperaturas, atingindo o equilíbrio em diferentes níveis de maturidade (Mackenzie *et al.*, 1988). Consequentemente, biomarcadores expostos a aumentos rápidos de temperatura decorrentes da atividade ígnea podem produzir índices de maturação que nunca atingem seu valor final ou de equilíbrio (Raymond e Murchison, 1992; Bishop e Abbott, 1995; Davies, 1997; Farrimond *et al.*, 1996, 1998). Portanto, os parâmetros de maturidade molecular não seguem a mesma tendência de maturidade definida por métodos ópticos como medições de reflectância de vitrinita aleatória (VRr) e frequentemente mostram valores de maturidade mais baixos quando comparados ao VRr (Raymond e Murchison, 1992; Dzou *et al.*, 1995).

Sistemas atípicos de geração de hidrocarbonetos são essenciais porque expandem as possibilidades de exploração e produção de petróleo e gás em bacias sedimentares. Enquanto a formação convencional de hidrocarbonetos ocorre principalmente em rochas sedimentares orgânicas maduras, os sistemas atípicos oferecem a oportunidade de encontrar reservatórios em locais menos esperados (Heimdal *et al.*, 2018), onde as rochas ígneas promovem a maturação em sucessões sedimentares espessas. Isso aumenta a chance de descoberta e aproveitamento de recursos petrolíferos, contribuindo para a segurança energética e o desenvolvimento econômico (Heimdal *et al.*, 2018).

A Bacia do Paraná é uma extensa bacia intracontinental com depósitos de origem vulcano-sedimentar localizados no sul da América do Sul (Milani *et al.*, 2007a), possuindo uma das formações de folhelho orgânico mais ricas do mundo, de idade Permiana, sendo de grande interesse econômico devido à sua contribuição de recursos naturais (Araújo *et al.*, 2000). Em algumas regiões, os folhelhos da Formação Irati (FI) alcançaram maturidade térmica para a geração de hidrocarbonetos devido à influência de um alto fluxo de calor causado por intrusões ígneas do magmatismo mesozoico chamado Serra Geral (Araújo *et al.*, 2000; Bicca *et al.*, 2020; Teixeira *et al.*, 2020). Isso levou a um processo de maturação atípico da matéria orgânica, que permitiu a geração e migração de hidrocarbonetos (Cerqueira e Santos Neto, 1986; Araújo *et al.*, 2000; Araújo *et al.*, 2005; Souza *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Loutifi *et al.*, 2010; Ciocari, 2018; Kunrath, 2019).

Portanto, o principal objetivo deste estudo foi investigar a variação na composição química e petrográfica da matéria orgânica nos folhelhos e siltitos da FI, situados em torno de uma intrusão no sul da Bacia do Paraná, perto da região do depósito de Santa Terezinha. Ao integrar diversos parâmetros de biomarcadores, incluindo variações em

hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os resultados oferecem informações abrangentes sobre a variação petrográfica e geoquímica da matéria orgânica na área de estudo. Além disso, a interpretação de biomarcadores saturados e aromáticos fornece uma visão geral do ambiente deposicional de matéria orgânica. Para este estudo, foram utilizados diversos parâmetros geoquímicos, incluindo (COT), (S2), T_{max}, (HI), bem como análises petrográficas, VRr e biomarcadores das frações saturadas e aromáticas para avaliação do impacto de intrusões na variação petrográfica e geoquímica da matéria orgânica.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a variação da composição química e petrográfica da matéria orgânica presente em folhelhos e siltitos da FI adjacente à uma rocha intrusiva, na parte sul da Bacia do Paraná, dentro dos limites da região chamada de jazida Santa Terezinha.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma revisão bibliográfica com ênfase na metodologia analítica proposta e nas características faciológicas, geoquímicas e petrológicas da FI afetada ou não por rochas intrusivas ígneas.
- Coletar as amostras de folhelhos e siltitos da FI de forma criteriosa, de maneira que as amostras sejam representativas de todo o intervalo analisado, incluindo variações faciológicas.
- Determinar a quantidade, a qualidade e o grau de evolução térmica da matéria orgânica termicamente afetada pelo corpo ígneo, através da análise dos comportamentos dos parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos identificados nos folhelhos e siltitos.
- Determinar as alterações na composição molecular (biomarcadores) presentes nos folhelhos betuminosos e siltitos da FI.
- Investigar a origem e evolução dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras comparando suas alterações na abundância e distribuição produzidos durante a maturação térmica de matéria orgânica, e correlações com outros parâmetros geoquímicos e petrológicos, para que seja possível identificar as principais zonas de alteração térmica.

3 GEOLOGIA REGIONAL

A Bacia do Paraná é uma bacia vulcano-sedimentar paleozoica intracratônica situada na parte sul do Brasil, cobrindo uma área extensa de aproximadamente 1,5 milhões de quilômetros quadrados, sendo grande parte, cerca de 1,1 milhão de quilômetros quadrados, localizada na região centro-sul do Brasil (Milani *et al.*, 2007b). O

desenvolvimento da bacia ocorreu durante as eras paleozoica e parte da mesozoica, com rochas sedimentares do Período Ordoviciano até o Cretáceo. Ela tem uma forma oval alongada orientada na direção NNE-SSW. Alcança uma espessura de até 7.000 metros em seu depocentro, composta por rochas sedimentares e ígneas depositadas sobre blocos proterozóicos (Zalan *et al.*, 1990).

As unidades estratigráficas da Bacia do Paraná foram divididas em seis supersequências regionais por Milani *et al.* (1994): Rio Ivaí (Ordoviciano Superior a Siluriano Inferior); Paraná (Devoniano Inferior a Devoniano Superior); Gondwana I (Carbonífero Superior a Permiano Superior); Gondwana II (Triássico Médio a Triássico Tardio); Gondwana III (Jurássico Tardio a Cretáceo Inferior); e Bauru (Cretáceo Inferior a Cretáceo Superior) (Figuras 1 e 2). As três primeiras são caracterizados por sucessões sedimentares, representando ciclos transgressivos-regressivos associados a flutuações relativas do nível do mar no Paleozoico. As três últimas correspondem a pacotes sedimentares continentais ligados a rochas ígneas na Supersequência Gondwana III, onde diques e soleiras penetraram em toda a sequência sedimentar (Milani *et al.*, 1994). Além das mudanças no nível base, a bacia passou por períodos significativos de reativação estrutural relacionados aos processos orogênicos de Gondwana (Milani e Ramos, 1999; Zeffass *et al.*, 2004, 2005; Milani e de Wit, 2008).

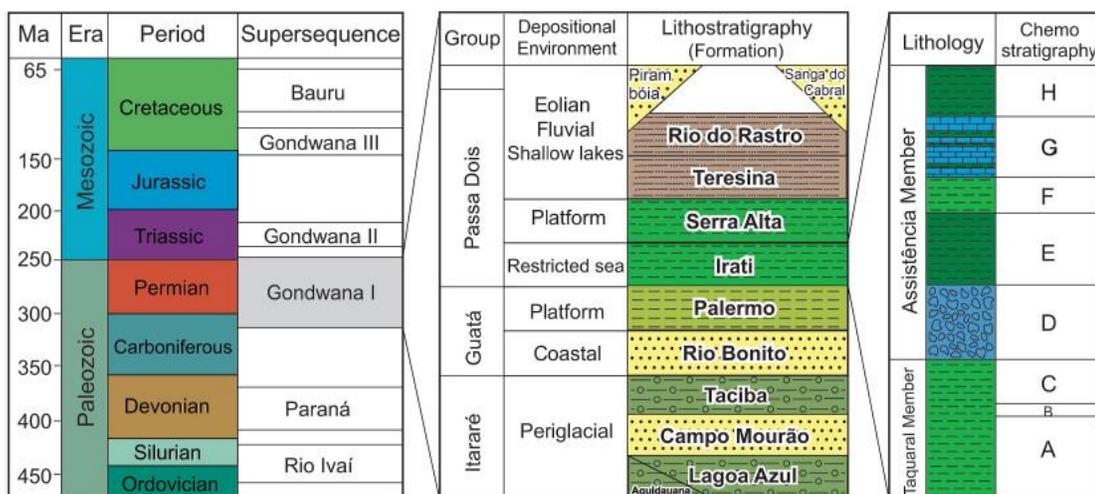


Figura 1. Coluna estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná com ênfase na supersequência Gondwana I, mostrando os membros Taquaral e Assistência da Formação Irati (modificado de Milani *et al.*, 2007) e suas unidades quimioestratigráficas com base em Reis *et al.* (2018).

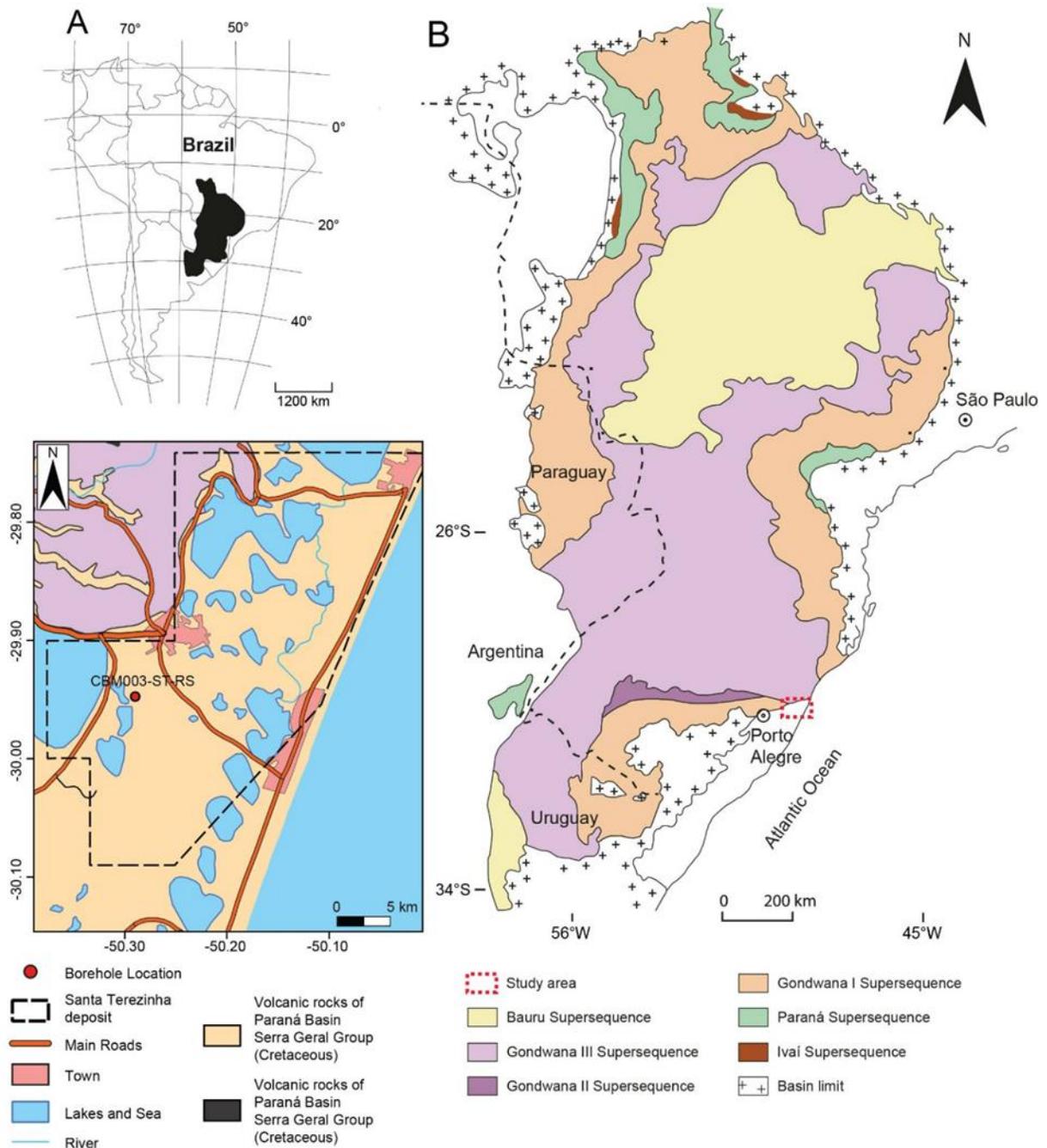


Figura 2. Localização do poço amostrado CBM-003-RS-ST, depósito da jazida de Santa Terezinha, Rio Grande do Sul, Brasil.

3.1 Supersequência Gondwana I

A Formação Irati faz parte da Supersequência Gondwana I, representando um intervalo deposicional do Carbonífero Superior ao Triássico Inferior, mostrando variações cíclicas significativas no clima durante sua deposição. Evoluiu de um contexto de sedimentação influenciado por geleiras na base para uma deposição continental interior dominada por campos de dunas no topo. Essa sequência contém o volume mais significativo de rochas sedimentares na bacia, com uma espessura de até 2.500 metros no depocentro, e inclui os grupos Itararé, Guatá e Passa Dois (Milani *et al.*, 1994).

3.1.1 Formação Irati

A base do Grupo Passa Dois corresponde a Formação Irati que documenta um momento único na evolução da bacia, caracterizado pela circulação restrita de água que levou ao desenvolvimento de um ambiente hipersalino. Nessas condições, carbonatos e

evaporitos se acumularam na porção norte, enquanto folhelhos betuminosos na parte sul da bacia apresentam teores orgânicos atingindo níveis elevados, em torno de 23%, indicando excelente potencial como fonte de hidrocarbonetos na área (Milani *et al.*, 1994). Esses sedimentos foram depositados em condições de um mar restrito, consistindo em folhelhos, folhelhos betuminosos, arenitos, calcários, carbonatos e sais, indicando uma geometria de bacia complexa com golfos e baías confinados de profundidades e salinidades variáveis (Milani *et al.*, 1994). A seção inferior da formação compreende o Membro Taquaral, que foi depositado em um ambiente marinho aberto, principalmente composto por folhelhos, e um membro superior chamado Membro Assistência caracterizado por uma seção de carbonatos intercalados com folhelhos betuminosos depositadas em um ambiente marinho restrito (Santos Neto, 1993; Milani *et al.*, 1994).

3.2 Síntese de estudos geoquímicos e petrográficos realizados na Formação Irati.

A extensão da influência térmica de uma determinada intrusão ígnea em uma rocha geradora pode alcançar até uma ou duas vezes a espessura da intrusão (Galushkin, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Cioccarri e Mizusaki, 2019; Teixeira *et al.*, 2020; Bicca *et al.*, 2020, 2022). Fatores como o tipo de magma (composição), rocha hospedeira e temperatura de ambos, juntamente com condutividade térmica, volume de água intersticial, desenvolvimento de células de convecção, tempo e maturação prévia da matéria orgânica também podem influenciar a extensão do impacto térmico na rocha hospedeira, especialmente no caso de soleiras (Barker *et al.*, 1998; Santos *et al.*, 2009). Além disso, os efeitos térmicos podem diferir entre diques e soleiras (Santos *et al.*, 2009).

Em relação ao efeito térmico causado por intrusões ígneas nas rochas geradoras da Bacia do Paraná, Rodrigues (1995) relatou a presença de halos de contato com espessuras superiores a cerca de 170% da soleira. Vale ressaltar que o processo de geração de hidrocarbonetos normalmente ocorre entre 80% e 140% da espessura do corpo ígneo intrusivo (Sousa *et al.*, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2009; Bicca *et al.*, 2022). Unidades pré-cretáceas da Bacia do Paraná são cortadas por intrusões ígneas datadas entre 138 e 127 Ma causadas pelo Magmatismo Serra Geral (Renne *et al.*, 1992; Peate, 1997). Estudos anteriores mostraram que o calor gerado por soleiras causou geração e migração sincrônicas de hidrocarbonetos associados às rochas da Formação Irati, caracterizadas por um sistema de petróleo atípico (Araújo *et al.*, 2000).

Intrusões ígneas de basalto e diabásio são frequentes na Formação Irati (Padula, 1969; Bicca *et al.*, 2022). Esse magmatismo aumentou o gradiente geotérmico e induziu a maturação da matéria orgânica e a geração de hidrocarbonetos; caso contrário, com as profundidades atuais (<3 km), a formação não teria sido capaz de desenvolver condições de temperatura para a geração (Thomaz Filho *et al.*, 2008; Loufi *et al.*, 2010). Dessa forma, a geração de hidrocarbonetos pela Formação Irati e a migração associada ao magmatismo Serra Geral caracterizam um sistema de petróleo não convencional (Araújo *et al.*, 2000; Thomaz Filho *et al.*, 2008; Loufi *et al.*, 2010). Nesta formação, além

dos fluxos, intrusões na forma de soleiras e diques, disseminadas por toda a bacia e associadas aos diferentes intervalos estratigráficos, são descritas. As soleiras e diques com espessuras variando de alguns centímetros a centenas de metros, quando inseridos nas rochas geradoras da bacia, constituem uma fonte de calor suficiente para maturar o querogênio.

Análises do Índice de Alteração Térmica (TAI) de amostras de folhelhos da Formação Irati, obtidas de poços perfurados nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, revelaram halos de contato equivalentes a três vezes a espessura da intrusão (Quadros, 1976). No entanto, outras evidências geoquímicas sugerem que a influência térmica na Formação Irati é diretamente proporcional à espessura do corpo ígneo intrusivo (Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos Neto & Cerqueira, 1990; Santos Neto, 1993; Araújo *et al.*, 2000). Por outro lado, estudos baseados no índice de coloração de esporos, biomarcadores, análises de difração de raio-X, análises petrográficas e mineralogia, revelam uma complexidade adicional na compreensão dos processos geológicos envolvidos. A Formação Irati, quando não afetada pelo calor de intrusões ígneas, é predominantemente imatura, mostrando valores de refletância da vitrinita de 0,23 a 0,63% em poços sem intrusões ígneas (Martins *et al.*, 2023). Quando afetada pelo calor de intrusões magmáticas, a Formação mostra refletância da vitrinita de 0,7 a 3,0% (Martins *et al.*, 2023).

Investigações conduzidas no depósito de Santa Terezinha (Collares, 2015, Bicca *et al.*, 2022), situado na região sudeste da Bacia do Paraná, revelaram que as amostras da Formação Irati nessa localidade apresentavam geralmente baixos níveis de carbono orgânico total (COT) (<1,0% em peso). As rochas intrusivas são de natureza basáltica e foram emplacadas como formações hipabissais, categorizadas especificamente como diabásios (Bicca *et al.*, 2022). Em relação à maturidade das amostras, nos casos em que não houve influência de atividades ígneas intrusivas, os valores de refletância da vitrinita (%R aleatória) predominantemente variavam entre 0,6% e 1,0% em profundidades de 600 a 850 m (Araújo *et al.*, 1995; Kalkreuth *et al.*, 2008; Kalkreuth *et al.*, 2013). Estudos realizados por Bicca *et al.* (2020) sugerem que amostras com valores de refletância da vitrinita (%R_m) na faixa de 0,8% a 1,0% podem ter sofrido aquecimento temporário (não excedendo 10 °C) devido a um aumento no gradiente geotérmico durante o período de atividade magmática. No entanto, quando impactados pelo calor gerado por ocorrências ígneas intrusivas, esses valores podem chegar até 5,15% (%R aleatória) (Araújo *et al.*, 1995). Nos folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Irati, os halos térmicos geralmente se estendem por distâncias variando de ligeiramente superiores à espessura do diabásio (aproximadamente 14% maior) (Sousa *et al.*, 1997) a duas vezes a espessura do corpo de diabásio (Sousa *et al.*, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2009; Bicca *et al.*, 2022).

4 ESTADO DE ARTE: REVISÃO CONCEITUAL

4.1 GERAÇÃO ATÍPICA DE ÓLEO E GÁS

A geração atípica é um processo relevante em bacias sedimentares onde as rochas geradoras possuem conteúdo orgânico adequado, mas a temperatura necessária para a maturação e geração de hidrocarbonetos não foi atingida durante os processos de subsidência. Nessas circunstâncias, as intrusões ígneas podem termicamente inserir a rocha geradora na janela de geração de óleo e/ou gás, caracterizando a geração atípica (Magoon & Dow, 1994). Soleiras e diques são os modelos de intrusões ígneas mais comuns, referidos conforme sua relação concordante ou discordante com o acamamento das rochas sedimentares (Quadros, 1976). A auréola de contato é mais significativa, potencialmente gerando maior volume de petróleo no caso de uma soleira com volume e espessura semelhantes às de um dique (Figura 3) (Anjos, 2008; Wang *et al.*, 2012). Observou-se que a auréola gerada no contato com a parte superior da intrusão é maior em relação à parte inferior das soleiras (Figura 4), associada ao fluxo de fluidos resultante da evaporação da água dos poros e devolatilização mineral da rocha encaixante (Galushkin, 1997; Barker *et al.*, 1998; Makhous & Galushkin, 2005; Wang *et al.*, 2012). A influência térmica de múltiplas soleiras pode gerar até 30% mais petróleo, quando comparada a uma única soleira com espessura semelhante ao somatório das múltiplas, culminando com a geração de até 35% mais petróleo, embora haja uma distância ótima de separação entre as soleiras (Aarnes *et al.*, 2011).

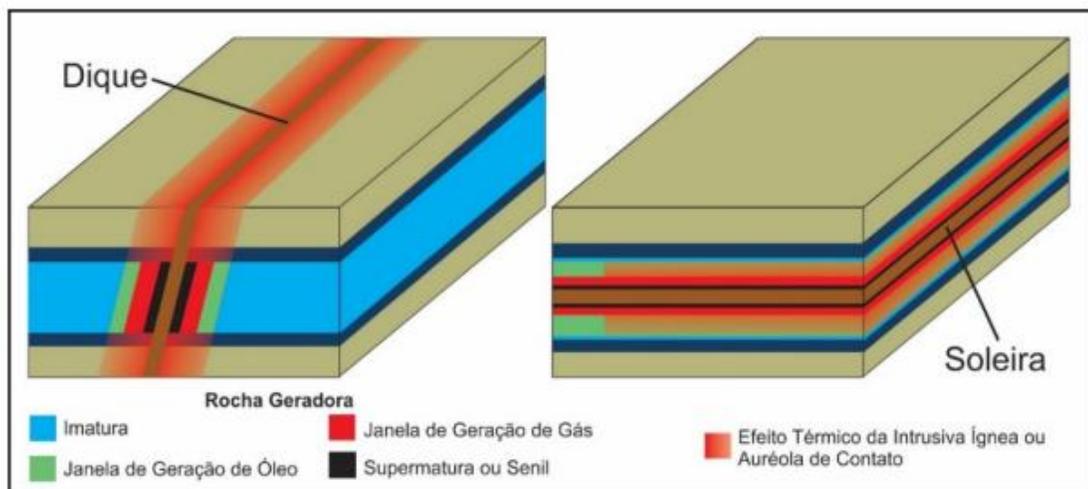


Figura 3. Dimensionamento da janela de geração de óleo e gás com de acordo com a auréola de contato gerada por intrusão ígnea em forma de dique e soleira (Quadros, 1976).

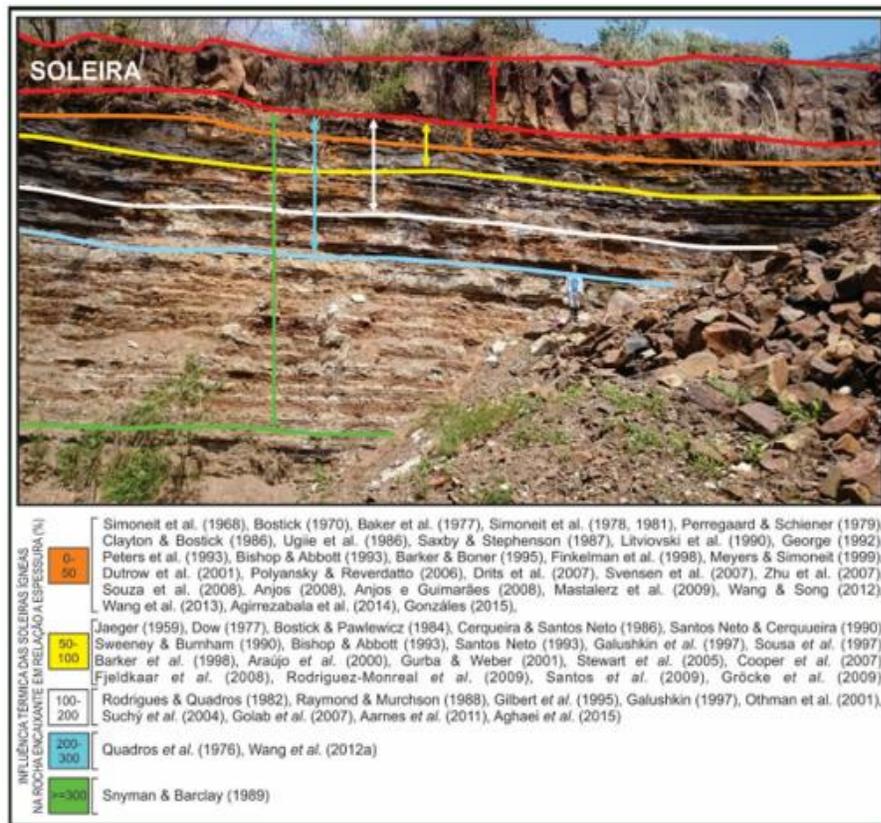


Figura 4. Auréola de contato hipotética e sua relação com a espessura da soleira (Aarnes et al., 2011).

4.2 IDENTIFICAÇÃO DA AURÉOLA DE CONTATO

A região da rocha encaixante onde ocorrem mudanças na mineralogia e na matéria orgânica devido ao calor liberado pela rocha intrusiva é conhecida como auréola de contato (Aarnes et al., 2011) (Figura 4). A espessura dessa característica é um fator crucial, pois permite inferir o volume de rocha geradora nas zonas de geração de óleo e gás, e, por conseguinte, a quantidade esperada de petróleo. Técnicas como petrografia, geoquímica inorgânica, geoquímica orgânica e modelagem numérica são empregadas para reconhecer e caracterizar a auréola de contato (Galushkin, 1997; Wang et al., 2012; Bostick, 2012).

Análises químicas de rocha, que avaliam elementos maiores, traços e terras raras, indicam alterações na química mineral induzidas pelo calor da intrusão (Alves & Rodrigues, 1985; Santos Neto, 1993; Rodrigues, 1995; Araújo et al., 2000; Araújo, 2001; Wanderley Filho et al., 2006). A mudança mineralógica é identificada por meio de técnicas de petrografia e difração de raios X, baseadas no tamanho de grão e no grau de cristalinidade de minerais metamórficos conforme a intensidade da alteração térmica.

Quanto às técnicas de geoquímica orgânica, que permitem identificar a intensidade da maturação térmica na matéria orgânica, destacam-se a refletância da vitrinite (VRr), o índice de coloração de esporos (ICE) e as razões de biomarcadores. A VRr indica o grau de refletividade do maceral vitrinite, segundo uma escala de 0,2% a 5,0% (Galushkin, 1997; Wang et al., 2012; Bostick, 2012). O ICE é obtido pela análise visual em lâminas organo-palínológicas numa escala de 0 a 10, refletindo o grau de transmitância dos grãos

de pólen e esporos em luz natural, com o aumento da evolução térmica, limitado a temperaturas inferiores a 250°C (Aarnes *et al.*, 2011).

As razões de biomarcadores, como Ts/Ts+Tm, hopanos/esteranos, C27/C29esteranos, C2720S/C2720S+C2720R, C2920S/C2920S+C2920R e C29αββ/C29αββ+Cααα, mostram o grau de evolução da maturação de acordo com a abundância dos compostos químicos orgânicos cujas estruturas são craqueadas termicamente. Embora as técnicas de identificação da auréola de contato sejam amplamente empregadas para determinar a maturidade da rocha, vários fatores devem ser considerados, como o calor específico da rocha hospedeira e da soleira, a temperatura de intrusão, o mecanismo de intrusão magmática, as reações de evaporação da água do poro e a devolatilização da rocha hospedeira, bem como o calor de cristalização latente do magma da soleira (Galushkin, 1997; Wang *et al.*, 2012; Bostick, 2012).

4.3 HIDROCARBONETOS

As classes de compostos presentes em betumes e petróleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos e as resinas e asfaltenos (Waples *et al.*, 1981).

4.3.1 Hidrocarbonetos saturados

Os hidrocarbonetos saturados são compostos orgânicos que contêm em sua estrutura somente carbono e hidrogênio (Barker, 1979). Suas ligações carbono-carbono são simples, ou seja, cada átomo de carbono forma quatro ligações com outro átomo (Barker, 1979) (Figura 5), podendo ser carbono ou hidrogênio (Waples, 1981). Os átomos de carbono podem se dispor em cadeias lineares, a exemplo dos n-alcenos, ramificadas, a exemplo dos isoprenóides (pristano e fitano), cíclicas, a exemplo dos terpanos e esteranos, ou até mesmo a combinação destes (Barker, 1979).

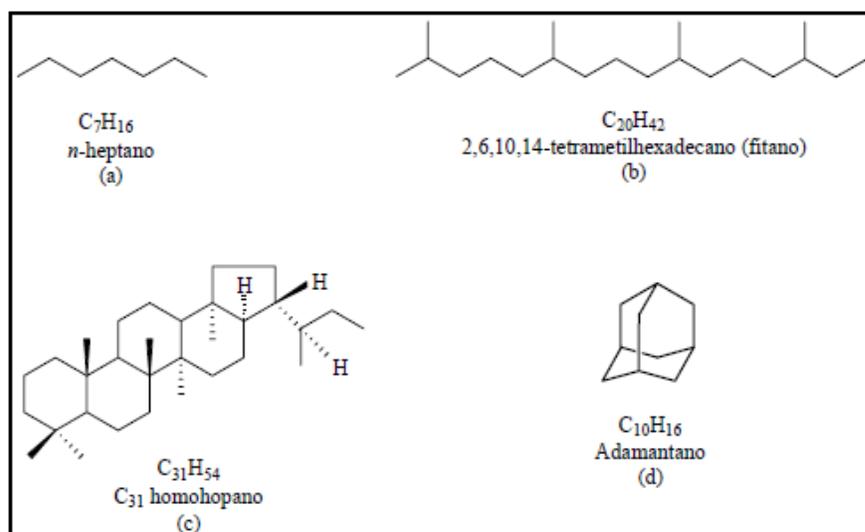


Figura 5. Exemplos de hidrocarbonetos saturados (Barker, 1979).

4.3.2 Hidrocarbonetos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos orgânicos que possuem alternadamente ligações carbono-carbono simples e dupla em uma estrutura cíclica com seis átomos de carbono (Waples, 1981). O composto mais simples desta classe é o benzeno (Tissot e Welte, 1984) (Figura 6), que aparentemente é apenas um composto insaturado cíclico contendo várias ligações duplas, mas na verdade são notavelmente estáveis e quimicamente bastante diferentes dos compostos insaturados. A ligação química do benzeno gera um aumento na densidade do elétron entre os átomos interligados e esta densidade é mais favorável à ligação dupla do que a simples (Waples, 1981; Barker, 1979). Os anéis benzênicos podem ligar-se a outros anéis aromáticos formando anéis aromáticos polinucleares, podem juntar-se a anéis saturados formando compostos cicloaromáticos (Tissot e Welte, 1984) (Figura 7), ou podem também ligar-se a cadeias lineares formando alquilaromáticos. Os compostos aromáticos possuem baixo conteúdo de hidrogênio e isto é bem ilustrado quando se compara benzeno com a parafina normal cíclica de 6 carbonos (Barker, 1979).

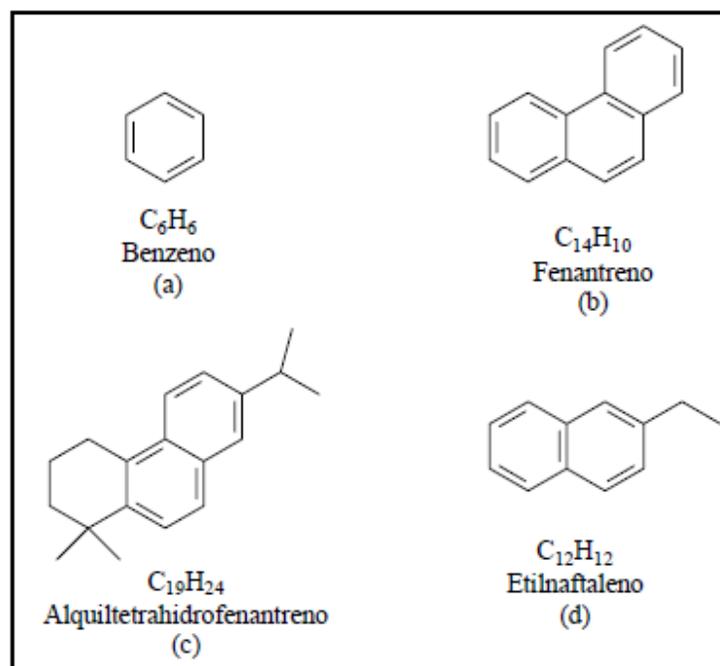


Figura 6. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos (Tissot e Welte, 1984).



Figura 7. Estruturas do benzeno e do ciclohexano (Tissot e Welte, 1984).

4.4 TÉCNICAS EMPREGADAS NA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS

Os estágios de formação de hidrocarbonetos são geralmente designados como imaturo, maduro e senil. A geração e preservação de petróleo é definida em função do nível de maturação e tipo de matéria orgânica contida nas rochas geradoras, identificados mediante a utilização de diferentes análises.

4.5 Carbono Orgânico Total (COT)

Carbono Orgânico Total em função das características geoquímicas necessárias para avaliar um sedimento como sendo de uma rocha geradora de hidrocarbonetos, a quantificação da matéria orgânica se apresenta como o primeiro parâmetro analisado. A quantidade de matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico total (COT) (Tabela 1), expresso na forma de percentual em relação ao extrato seco, que reflete as condições de produção e preservação no ambiente deposicional. A quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos ou rochas inclui tanto a matéria orgânica insolúvel, denominada de querogênio, como a matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos, denominada de betume.

Tabela 1. Classificação geoquímica das rochas geradoras quanto à quantidade de matéria orgânica com suas respectivas faixas de COT, S1 e S2. Fonte: Modificado de Peters & Cassa, 1994.

Teor de Matéria Orgânica	Quantidade de Matéria Orgânica		
	COT (%)	S1 (mg HC/g)	S2 (mg HC/g)
Pobre	< 0,5	< 0,5	< 2,5
Regular	0,5 - 1	0,5 - 1	2,5 - 5
Bom	1 - 2	1 - 2	5 - 10
Muito bom	2 - 4	2 - 4	10 - 20
Excelente	> 4	> 4	> 20

4.6 Pirólise em sistema aberto

A técnica de pirólise em sistema aberto é realizada na rocha total para determinar seu nível de maturação térmica e identificar o tipo de querogênio presente, o que por sua vez indica o potencial de produção de petróleo (Silva, 2007). Este método envolve simular em laboratório o processo natural de craqueamento do querogênio, utilizando temperaturas experimentais mais altas do que as encontradas na natureza. As altas taxas de aquecimento (25°C/min até 600°C) são usadas para compensar o curto tempo de análise (aproximadamente 30 minutos), uma vez que esse processo natural levaria milhões de anos para ocorrer. A técnica consiste em expor pequenas amostras de rocha pulverizada (aproximadamente 100 mg) a um aquecimento em um forno com atmosfera inerte de hélio de alta pureza, evitando a combustão da amostra (Espitalié *et al.*, 1977). A temperatura no equipamento aumenta gradualmente de 300°C a 600°C e, à medida

que a amostra é pirolisada, os hidrocarbonetos e o CO₂ são liberados e medidos por detectores de ionização de chama (DIC) e de condutividade térmica (DCT). Os resultados são expressos em mg de HC (hidrocarboneto) por grama de rocha ou mg de CO₂ por grama de rocha e são representados em um pirograma, onde podem ser observados três picos: S1, S2 e S3 (Figura 8) (modificado de Tissot & Welte, 1984).

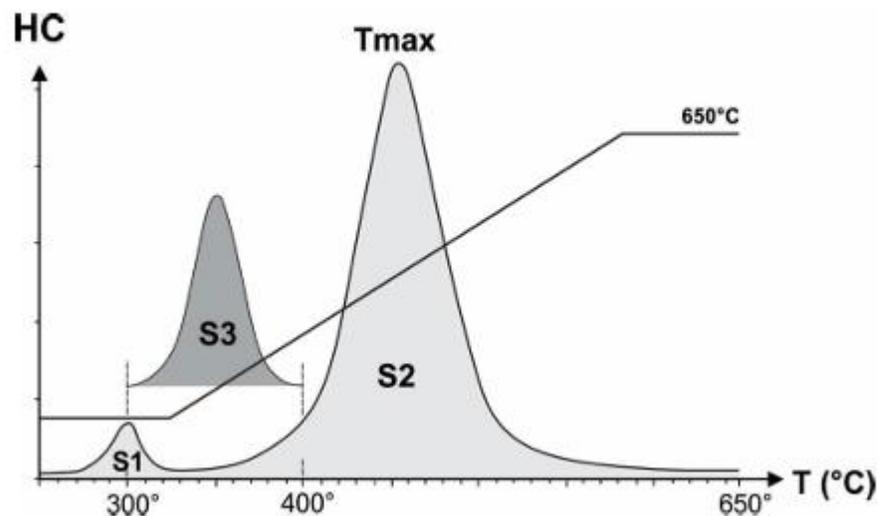


Figura 8. Ciclo de análise e exemplo de pirograma obtido como resultado da pirólise em sistema aberto (modificado de Tissot & Welte, 1984).

O pico S1 equivale à quantidade (em mgHC/g rocha) de hidrocarbonetos livres (betume), que podem ser extraídos normalmente por solventes orgânicos. O pico S2 corresponde à quantidade (em mg HC/g rocha) de hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio, sendo chamado de potencial gerador e correspondendo à quantidade de petróleo que a rocha analisada teria condição de produzir caso submetido às condições de soterramento adequadas. Finalmente, o pico S3 representa a quantidade de dióxido de carbono (CO₂) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio (em mg CO₂/g rocha) (Espitalié *et al.*, 1977).

Com a conversão do querogênio em petróleo, há uma progressiva redução do potencial gerador (S2) acompanhada por um aumento progressivo da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1). Usa-se a relação $S1/(S1+S2)$, denominada índice de produção (IP), como um indicador do avanço do processo de geração e do nível de maturação da rocha geradora. O potencial gerador de uma rocha pode ser definido como a quantidade de petróleo (óleo e gás) que o querogênio é capaz de gerar. Uma avaliação semiquantitativa deste potencial pode ser obtida através do uso dos resultados da pirólise. A quantidade de S1 apresenta a fração do potencial de geração original que teria sido transformado em hidrocarbonetos. A quantidade de S2 representa a outra fração do potencial de geração, ou seja, potencial residual para geração de hidrocarbonetos. Desta forma S1 + S2 expressos em miligramas (mg) de hidrocarbonetos por grama de rocha (g), seria uma avaliação do potencial de geração, sendo estimada pelo tipo e abundância

de matéria orgânica. Assim, há a seguinte classificação de rochas geradoras (Tissot & Welte, 1984):

- Rochas que apresentam potencial (S1+S2) inferior a 2 mg de HC/g de rocha (2000 ppm), não são consideradas rochas geradoras de petróleo, mas apresentam algum potencial para gás.
- Rochas com o potencial (S1+S2) entre 2 e 6 mg HC/g de rocha (2000 e 6000 ppm) são consideradas rochas com potencial moderado para geração de hidrocarbonetos.
- Rochas que apresentam o potencial (S1+S2) superior a 6 mg HC/g de rocha (6000 ppm) são consideradas rochas geradoras com bom potencial de geração.

Denomina-se de T_{max} , a temperatura máxima de pirólise (em °C) em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio que reflete o grau de evolução térmica da matéria orgânica, sendo usada como parâmetro de maturação (Tissot & Welte, 1984). De modo geral, as rochas termicamente imaturas apresentam valores de $T_{max} < 435-440^{\circ}\text{C}$ (Peters & Cassa, 1994) (Tabela 2) e de índice de produção (IP) $< 0,1$ enquanto aquelas que alcançaram o pico de geração apresentam valores de T_{max} entre $445-450^{\circ}\text{C}$ e de índice de produção (IP) da ordem 0,4 (Tissot & Welte, 1984).

Uma vez que os picos S2 e S3 refletem, respectivamente, a quantidade de hidrogênio e oxigênio presentes na matéria orgânica, utilizando-se os índices de hidrogênio (IH, obtido a partir da razão S2/COT e expresso em mg HC/gCOT) e de oxigênio (IO, calculado pela razão S3/COT e expresso em mg CO₂/gCOT) em relação às razões H/C e O/C obtidas através de análises elementares, tem-se a interação entre a natureza da matéria orgânica e seu grau de preservação. De um modo geral, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto a matéria orgânica de origem algálica é rica em hidrogênio. Quando submetidas a condições oxidantes, durante ou logo após a deposição, a biomassa pode ser alterada, empobrecendo a matéria orgânica em hidrogênio. Os três tipos de querogênio podem ser identificados com a integração de dados de IH e IO em diagramas do tipo van Krevelen (Espitalié *et al.*, 1977).

Os querogênios do tipo III, de origem essencialmente terrestre, caracterizam-se geralmente por baixos valores de IH (100-200 mgCO₂/gCOT). Os querogênios do tipo II, derivados predominantemente de biomassa marinha, apresentam valores de IH entre 400-700 mgHC/gCOT, enquanto querogênio do tipo I, derivados de matéria orgânica de origem lacustre, possuem valores mais altos de IH ($>600-700$ mgHC/gCOT). Ambos (tipos I e II) apresentam baixos valores de IO tendem a diminuir, tendendo a zero (Tissot & Welte, 1984).

Tabela 2. Parâmetros que definem o estágio da maturação térmica (Peters & Cassa, 1994).

Tmax°C	Interpretação
<435	Imaturo
435-445	maturidade precoce
435-450	Pico de geração
450-470	Maturidade tardia
>470	Supermaturo

4.7 Análise de Refletância da Vitrinita

Vitrinita é um grupo de macerais que ocorre em carvões e rochas proveniente de matéria orgânica de origem terrestre. Este grupo consiste em fragmentos de tecido lenhoso preservado, e são considerados como “geotermômetros” pois sua refletância é proporcional ao aumento da temperatura com a subsidência (Hunt, 1979). Desta forma, a análise de Refletância da Vitrinita (VRr) é um dos métodos mais importantes para avaliação da evolução térmica da matéria orgânica contida em sedimentos. A refletância é uma medida da porcentagem de luz incidente refletida sobre a superfície de partículas de vitrinita numa rocha sedimentar ou carvão, e o grau de maturação se dá através da comparação com padrões de refletâncias conhecidas (Tissot e Welte, 1984) (Tabela 3). A escolha de partículas de vitrinita para medida de refletância ocorre porque seus valores variam linearmente com a evolução da maturação térmica e a alteração química que ocasiona esta variação é irreversível (Mukhopadhyay, 1994). Porém, a geração de hidrocarbonetos (óleo e/ou gás) depende da composição química do querogênio, e a chamada “Janela de Geração de Petróleo” está entre valores de 0,60 a 2,0 % de VRr, podendo variar em função da cinética do querogênio (Mukhopadhyay, 1994).

Tabela 3. Faixa de valores de refletância de vitrinita e grau de maturidade correspondente de acordo com Tissot e Welte (1984).

Rrandom (%)	Maturidade
0,2-0,6	Imaturo
0,6-1,35	Maturo
1,35	supermaturo

4.8 INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (BIOMARCADORES)

Os biomarcadores são compostos orgânicos que contêm átomos de carbono, hidrogênio e outros elementos, encontrados em rochas e sedimentos. São chamados de “fósseis moleculares”, derivados de substâncias presentes em organismos vivos, e geralmente mantêm a estrutura carbônica das moléculas orgânicas originais com pouca ou nenhuma alteração (Zunberge, 1983; Peters & Moldowan, 1993).

Durante a diagênese da matéria orgânica, os precursores moleculares, como os triterpenóides e esteróides, sofrem pequenas alterações químicas em suas estruturas, tais como redução de dupla ligação, perda de grupos funcionais, reações de

isomerização etc., sendo preservados em amostras geológicas. Desta forma, o estudo dessas estruturas em amostras geológicas permite a identificação da fonte da matéria orgânica, paleoambiente deposicional e grau de evolução térmica, sendo, portanto, muito utilizados no estudo de sistemas petrolíferos para correlação de óleo e a rocha geradora, e avaliação de preservação em reservatórios (Waples & Machihara, 1991).

4.8.1 *n*-Alcanos

São hidrocarbonetos saturados com cadeia carbônica linear, também conhecidos como *n*-parafinas, cuja fórmula geral é C_nH_{2n+2} . Metano e etano são as moléculas mais simples (Peters *et al.*, 2005a). A presença de *n*-alcanos é um parâmetro bastante utilizado para identificar a origem da matéria orgânica presente em rocha geradora, sendo a predominância de *n*-alcanos de cadeias curtas, principalmente com número ímpar de carbonos (*n*-C15 a *n*-C17), considerado como indicativo da contribuição de matéria orgânica marinha. Por outro lado, a matéria orgânica derivada de plantas superiores, como folhas e ceras vegetais, é caracterizada pela predominância de *n*-alcanos de cadeias longas ($>n$ -C22), principalmente *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31 (Tissot & Welte, 1984). Além disso, a contribuição de matéria orgânica marinha e continental pode resultar em uma distribuição bimodal dos *n*-alcanos (Peters *et al.*, 2005). Rochas geradoras de ambientes transicionais também podem exibir uma bimodalidade na ocorrência de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos) de baixa massa molecular (*n*-C15 a *n*-C17) e alta (*n*-C25 a *n*-C33) (Eglinton & Murphy, 1969).

A distribuição de *n*-alcanos lineares também é utilizada para determinar o grau de maturação térmica da matéria orgânica. Para isso é calculado o Índice Preferencial de Carbono (ICP), que é uma relação entre a concentração de *n*-alcanos com número ímpar e par de carbonos (Hans & Calvin, 1969).

4.8.2 *Isoprenóides (ou terpenóides ou Isopentenóides) acíclicos*

Isoprenóides são hidrocarbonetos saturados que apresentam ramificação na cadeia carbônica principal (presença de grupos metila a cada quatro átomos de carbono). Neste grupo os compostos pristano (Pr, com 19C em sua estrutura) e o fitano (Fi, com 20C em sua estrutura) são os isoprenóides mais abundantes em rochas sedimentares, e são frequentemente utilizados para interpretações das condições paleoambientais. Tais compostos são derivados principalmente da cadeia lateral carbônica da molécula de clorofila. Durante a deposição da matéria orgânica, se há prevalência de condições redutoras ou anóxicas no meio deposicional, essa cadeia lateral sofre uma série de transformações químicas com formação do fitano. Por outro lado, sob condições oxidantes no meio deposicional, as transformações químicas dão origem ao pristano (Figura 9) (Peters *et al.*, 2005b; Libes, 2009).

Portanto, a relação entre a concentração de pristano (Pr) e fitano (Fi) é utilizada como um indicador das condições óxico-redutoras do paleoambiente deposicional.

Assim, razões Pr/Fi > 1 indicam ambientes oxidantes, enquanto altas razões Pr/Fi (>3) indicam matéria orgânica originada de fontes terrestres depositadas sob condições oxicas a subóxicas. Por outro lado, razões Pr/Fi < 1 indicam ambiente anóxico, e quando essas razões são muito baixas (<0,8), isso pode indicar ambiente anóxico, salino a hipersalino ou ambiente carbonático (Killops *et al.*, 1992).

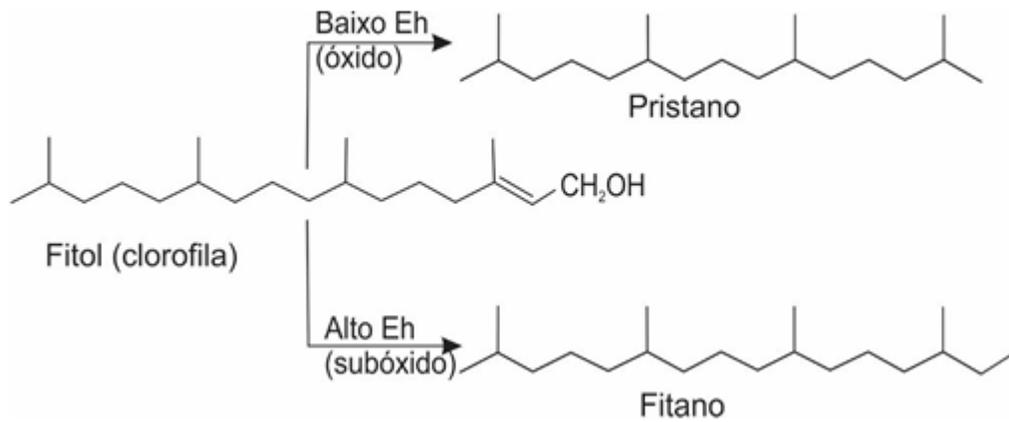


Figura 9. Formação do pristano e fitano a partir do fitol derivado da cadeia lateral da clorofila (Peters *et al.* 2005).

4.8.3 Terpanos

Os terpanos podem ser divididos em três grupos principais: terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

4.8.3.1 Terpanos tricíclicos

Os terpanos tricíclicos são compostos encontrados em óleos e em extratos de rochas de ambiente sedimentar marinho e lacustre (Figura 10) (De Grande *et al.*, 1993). Como são compostos bastante resistentes a um processo de degradação, são bastante utilizados no estudo de óleos altamente biodegradados (Connan *et al.*, 1986; Seifert *et al.*, 1986), na correlação entre diferentes óleos e entre óleo e rocha geradora (Greenwood *et al.*, 2000; Seifert & Moldowan, 1979 e 1986; Seifert, 1979), e também na avaliação do grau de maturação térmica (Aquino Neto *et al.*, 1983).

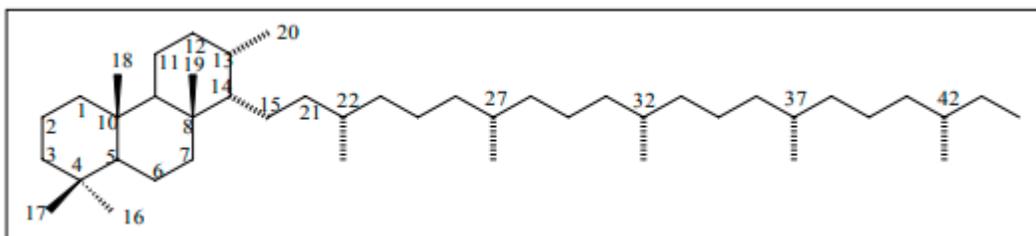


Figura 10. Exemplo da estrutura química de um terpano tricíclico (De Grande *et al.*, 1993).

4.8.3.2 Terpanos Tetracíclicos

Compostos comuns na matéria orgânica sedimentar (Figura 11) (Aquino Neto *et al.*, 1982; Hunt, 1996) de diversos ambientes deposicionais (Philp & Gilbert, 1986).

Porém, quando presente em alta concentração é considerado como contribuição de matéria orgânica terrestre.

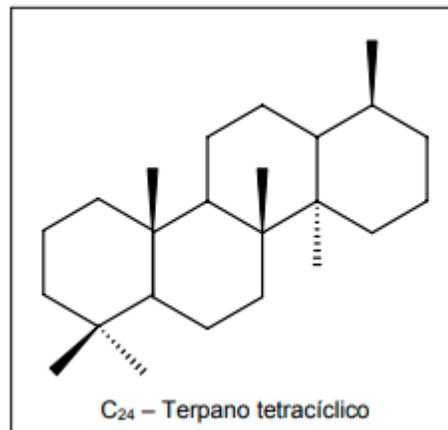


Figura 11. Estruturas de um terpano tetracíclico com 24 carbonos (Aquino Neto *et al.*, 1982).

4.8.3.3 Terpanos Pentacíclicos

Os terpanos pentacíclicos são compostos cuja estrutura química tem 4 anéis com 6 átomos de carbono e 1 anel com 5 átomos de carbono, e são divididos em dois grupos: hopanóides (por exemplo a série dos hopanos) e não-hopanoides (exemplo gamacerano e oleonano).

Os hopanos são derivados do bacteriopanotetrol, uma molécula presente na membrana celular de organismos procarióticos (bactérias e cianobactérias). Geralmente, esses compostos contêm de 27 a 35 átomos de carbono (Peters *et al.*, 2005) (Figura 12). A configuração estereoquímica original dessas moléculas é $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$, porém durante os processos de diagênese e catagênese, ocorre reações de isomerização com formação de moléculas com configuração $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ (chamados de hopanos) e $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ (chamados de moretanos) (Figura 12) (Peters & Moldowan, 1993).

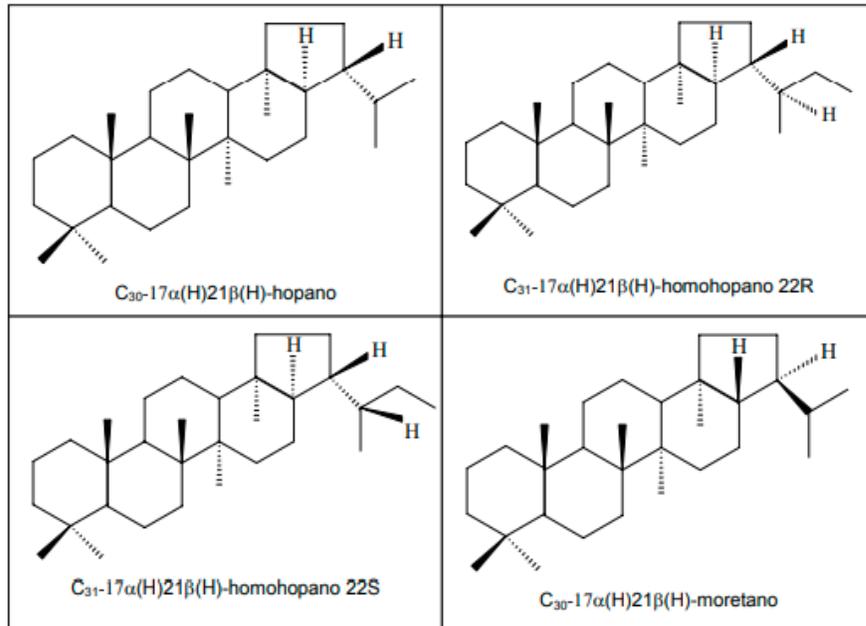


Figura 12. Exemplo de estruturas de terpanos pentacíclicos (Peters *et al.*, 2005).

Os hopanos podem estar presentes na matéria orgânica sedimentar com estruturas com números de carbonos que variam de C27 a C35, sendo os compostos com C31 a C35 chamados de homohopanos (Peters *et al.*, 2005). A presença e abundância desses compostos é utilizada para determinar grau de maturação, paleoambiente deposicional e grau de biodegradação da matéria orgânica.

Na análise de terpanos pentacíclicos é bastante comum encontrar a presença de gamacerano. Entretanto, sua importância como biomarcador está mais relacionada à sua abundância do que à sua simples presença. Este composto é um terpano pentacíclico com uma estrutura não-hopanóide e possui uma distribuição menos ampla do que os hopanos (Figura 13). O gamacerano é um indicador de salinidade no ambiente deposicional, servindo como um biomarcador diagnóstico para episódios hipersalinos de sedimentação (Moldowan *et al.*, 1985; Ten Haven *et al.*, 1988; Mello *et al.*, 1990).

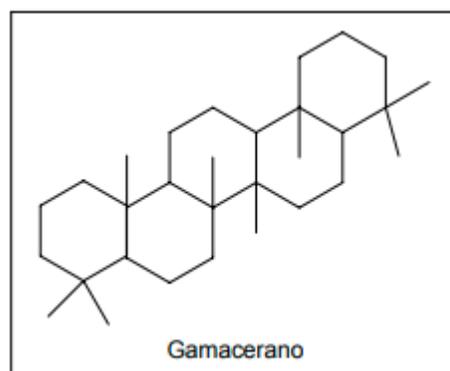


Figura 13. Representação da estrutura molecular do gamacerano (Mello *et al.*, 1998).

4.8.4 Esteranos

Os esteranos são compostos formados diageneticamente dos esteróis provenientes de organismos eucariontes (Figura 14) (Mackenzie *et al.*, 1980). Os

esteranos mais comuns encontrados em rochas sedimentares e petróleos são estruturas com C27-C29, embora compostos na faixa de C18 a C31 também possam ocorrer (Peters *et al.*, 2005). Os esteróis em C27 e C28 são os principais componentes do plâncton marinho, enquanto os esteróis em C27 e C29 predominam em vegetais superiores e animais. Na matéria orgânica sedimentar são encontrados esteranos com configuração estereoquímica 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) (aaa-esteranos) que corresponde a configuração da molécula orgânica original.

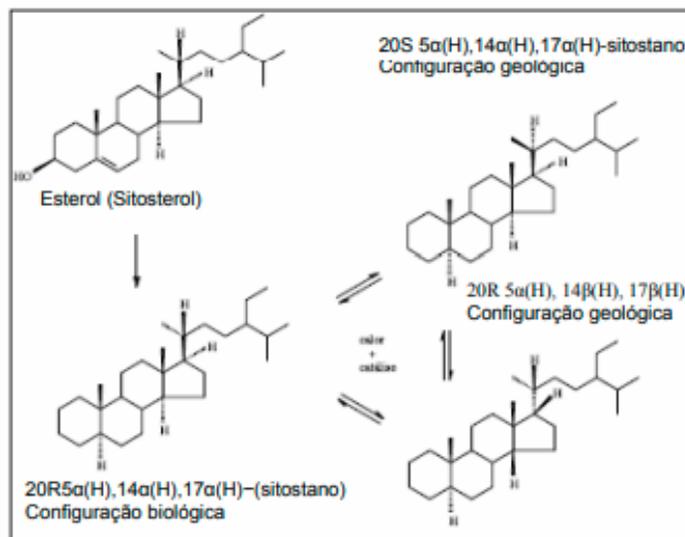


Figura 14. Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis presentes em organismos eucariontes (Mackenzie *et al.*, 1980).

Os diasteranos são compostos amplamente encontrados em sedimentos e petróleo, ocorrendo como componentes C27-C29 com centros quirais nos carbonos 13, 17 e 20, apresentando estereoquímica 13 β (H), 17 α (H), 20 S e R, e 13 α (H), 17 β (H), 20 S e R. Esses compostos são formados pelo rearranjo do esqueleto esteroidal catalisado pelos sítios ácidos das argilas durante a catagênese (Peters *et al.*, 2005).

4.9 Principais razões de biomarcadores utilizadas no trabalho para a fração de hidrocarbonetos saturados

Composta principalmente por n-alcenos, isoprenoides terpanos (tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos), hopanos e esteranos, no estudo da variação petrográfica e geoquímica da matéria orgânica em folhelhos e siltitos afetada por intrusões ígneas, Bacia do Paraná, Brasil.

4.9.1 Razão Pristano/Fitano

Essa relação é usada para avaliar a maturidade térmica da rocha mãe e também para identificar a origem dessa rocha geradora. Em ambientes oxidantes, a relação Pristano/Fitano tende a ser alta, enquanto em ambientes redutores, é baixa. Essa diferença na relação Pristano/Fitano baseia-se na proporção desses dois compostos.

A análise dessa relação fornece informações sobre as condições de temperatura e pressão às quais a matéria orgânica foi submetida ao longo do tempo geológico. Isso

ajuda a compreender melhor os processos de formação e evolução do petróleo em subsuperfície (Peters & Moldowan, 1993).

Além disso, a relação Pristano/Fitano é fundamental para a interpretação das condições ambientais em que o petróleo foi formado, fornecendo informações sobre o potencial redox do ambiente deposicional e contribuindo para estudos paleoambientais.

4.9.2 Pristano/*n*-C17

A razão pristano/*n*-C17, é uma ferramenta fundamental em geoquímica orgânica para discernir a origem da matéria orgânica presente em amostras ambientais e sedimentos (Peters & Moldowan, 1993). Em amostras que contêm uma alta proporção de matéria orgânica imatura (Peters & Moldowan, 1993), a concentração de pristano é relativamente alta em comparação com o *n*-C17, o que se traduz em uma razão Pristano/*n*-C17 alta (>1). Por outro lado, em amostras com matéria orgânica madura, a concentração de *n*-C17 é maior do que a de pristano, gerando uma razão Pristano/*n*-C17 baixa (<1) (Tissot e Welte, 1984).

4.9.3 Fitano/*n*-C18

Relação Fitano/*n*-C18, similar à relação Pristano/*n*-C17, também utilizada para avaliar a origem da matéria orgânica em sedimentos e amostras ambientais. A interpretação da relação segue a lógica similar à da relação Pristano/*n*-C17, onde uma alta razão Fitano/*n*-Alcano C18 (>1) (Hunt, 1996) sugere uma fonte orgânica rica em material imaturo, enquanto uma baixa razão (<1) indica uma fonte dominada por material maturo (Hunt, 1996).

4.9.4 Índice de Preferência de Carbonos (IPC)

A razão de *n*-alcanos ímpares/pares (IPC) é uma medida da proporção de *n*-alcanos com número de carbonos ímpares para *n*-alcanos pares em uma amostra, fornecendo informações sobre a fonte e a maturidade da matéria orgânica. A razão IPC é calculada dividindo a concentração total de *n*-alcanos ímpares pela concentração total de *n*-alcanos pares (Moldowan *et al.*, 1985), indicando uma fonte de matéria orgânica terrestre com uma razão IPC alta e uma fonte de matéria orgânica marinha com uma razão IPC baixa (Moldowan *et al.*, 1985)

4.9.5 Razão de Terpanos tricíclicos/Hopano (TT/C30)

A relação TT/C30 é uma ferramenta geoquímica essencial na análise de amostras orgânicas. Ela compara a abundância relativa de tricíclicos, que são um grupo de biomarcadores provenientes de vários organismos fotossintéticos e bactérias, com o hopano que é um biomarcador proveniente de bactérias (Hunt, 1996).

Geralmente esta relação é utilizada para avaliar o grau de maturação térmica onde quanto maior o grau de maturação maior a predominância de compostos tricíclicos, pois são termodinamicamente mais estáveis (Peters *et al.*, 2005).

4.9.6 Razão $Ts/(Ts+Tm)$

A razão $Ts/(Ts+Tm)$ é uma medida também utilizada na geoquímica orgânica para avaliar a maturação térmica de rochas sedimentares. Esta razão representa a proporção entre C27 18 α -trisorhopano (Ts), que é mais estável termicamente, e C27 17 α -trisorhopano (Tm) presentes em uma amostra (Peters *et al.*, 2005).

Em geral, à medida que a rocha sedimentar é submetida a maior grau de aquecimento e pressão, observa-se uma diminuição na proporção de Tm em relação a Ts, resultando em um aumento na razão $Ts/(Ts+Tm)$ (Peters *et al.*, 2005).

Essa razão também pode ser sensível a reações catalisadas por ácido, o que significa que certos processos químicos, como a presença de ácidos na formação, podem influenciar nas proporções relativas de Ts e Tm e, conseqüentemente, na razão $Ts/(Ts+Tm)$ (Moldowan *et al.*, 1986).

4.9.7 Razão M30/H30

A razão M30/H30 é baseada na relação entre a proporção de esteroisômeros e é utilizada para avaliar a maturidade da matéria orgânica presente em rochas sedimentares ou amostras de petróleo. O moretano, 17 β (H), 21 α (H)-hopano ou $\beta\alpha$ hopano (M30), é termicamente menos estável que o 17 α (H), 21 β (H)-hopano ou $\alpha\beta$ hopano (H30). Com o aumento da maturação térmica, a abundância do moretano (M30) diminui relativamente ao seu respectivo hopano (H30) (Peters *et al.*, 2005).

A razão M30/H30 decresce de aproximadamente 0,8 para betume imaturo, a valores menores que 0,15, em rochas maduras e óleos, até o mínimo de 0,05 (Peters *et al.*, 2005).

4.9.8 Razão $C29Ts/(C29\ hopano+C29Ts)$

A razão $C29Ts/(C29\ hopano+C29Ts)$ é também utilizada na avaliação de maturação e está baseada na relação entre dois isômeros específicos: 18 α (H), 21b-norhopano (C29Ts) e 17 α (H), 21b(H)-norhopano (C29), sendo o composto C29Ts mais estável termicamente. Portanto, com o aumento da maturação se observa um aumento de valor nesta relação.

4.9.9 Razão de isomerização dos homohopanos $22S/(22S+22R)$

Durante a diagênese da matéria orgânica, ocorre uma reação de isomerização do carbono C22 na série homóloga dos 17 α , 21 β -homohopanos (C31 a C35). A configuração 22R biológica, que é menos estável termicamente, é gradualmente convertida no isômero 22S (isômero geológico), porém esta reação de conversão atinge uma faixa de equilíbrio nos valores entre 0,57 e 0,62, onde ocorre o início da janela de geração de hidrocarbonetos.

Portanto, esta relação pode ser utilizada para avaliar o grau de maturação de amostras que ainda não atingiram o pico da janela de geração de óleo.

4.9.10 Razão 20S/(20S+20R) C29 $\alpha\alpha\alpha$ esterano

Durante o processo de maturação, os esteranos sofrem isomerização no carbono C-20, que passa de sua configuração biológica 20R para 20S. Essa razão aumenta de zero a aproximadamente 0,50 (com valor de equilíbrio entre 0,52 e 0,55) com aumento da maturação térmica (Peters *et al.*, 2005).

4.9.11 Razão $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ C29 esterano

O precursor biológico dos esteranos tem como configuração estereoquímica 5 α (H),14 α (H),17 α (H), chamados de $\alpha\alpha\alpha$ -esteranos. Durante o processo de diagênese, com o aumento de temperatura, ocorre a isomerização no C14 e C17 passando para a configuração $\alpha\beta\beta$ -esterano (chamado de isômero geológico). Com isso, a razão aumenta de zero a aproximadamente 0,7 com o aumento da maturação, com valores de equilíbrio na faixa de 0,67 e 0,71 (Peters *et al.*, 2005).

4.9.12 Razão esteranos C27/C29

A razão entre C27/C29 esteranos é utilizada como parâmetro indicador de fonte. A predominância de C29 esterano indica uma forte contribuição de plantas terrestres, enquanto a predominância de C27 esterano indica predomínio de fitoplâncton marinho. Entretanto, interpretações paleoambientais a partir da proporção entre esses esteranos deve ser usada com cautela, pois elevadas concentrações de esteranos já foram encontradas em ambientes marinhos, inclusive pelágicos, e em sedimentos do pré-cambriano e paleozoico inferior, onde a contribuição de plantas superiores não ocorreu (Waples & Machihara, 1991)

4.10 Biomarcadores da fração dos hidrocarbonetos aromáticos

Este grupo é composto principalmente por Fenantrenos e metilfenantrenos, esteroides triaromáticos (TAs), dibenzotiofeno (DBT) e metildibenzotiofenos (MDBT), que são os principais grupos em estudo na nossa pesquisa na fração aromática, fornecendo informações relevantes na geoquímica orgânica, especialmente em relação à variação petrográfica e geoquímica da matéria orgânica em folhelhos, margas e siltitos afetada por intrusões ígneas, Bacia do Paraná, Brasil.

4.10.1 Fenantrenos e Metilfenantrenos

Fenantrenos e metilfenantrenos são relevantes em geoquímica, particularmente no contexto da exploração de petróleo e gás e na compreensão da origem e maturidade da matéria orgânica.

Fenantrenos (C₁₄H₁₀): Hidrocarbonetos aromáticos de três anéis aromáticos encontrados em combustíveis fósseis e alguns ambientes naturais. Não são estritamente biogênicos (derivados de organismos vivos) por si mesmos, mas podem ser formados durante a degradação da matéria orgânica. Também podem estar presentes em

pequenas quantidades devido à atividade vulcânica ou incêndios florestais (Hoffmann *et al.* 1984).

Metilfenantrenos ($C_{15}H_{12}$ - $C_{18}H_{16}$): Derivados do fenantreno com um ou mais grupos metil (CH_3) ligados ao anel aromático. Vários isômeros existem, dependendo da posição do(s) grupo(s) metil. Origem semelhante aos fenantrenos, formados durante a degradação da matéria orgânica ou por processos naturais (Radke *et al.*, 1986).

A presença e a abundância relativa de fenantrenos e metilfenantrenos podem fornecer informações sobre o tipo de matéria orgânica que formou o depósito de óleo ou gás. Uma maior abundância pode sugerir uma contribuição de fontes terrestres. No entanto, a interpretação deve ser feita com cautela junto com outras análises geoquímicas (Moldowan *et al.* 1995).

As razões de fenantreno também podem ser utilizadas para avaliar a maturidade térmica da matéria orgânica em rochas geradoras. À medida que a temperatura aumenta durante o soterramento, alguns compostos orgânicos se degradam, afetando potencialmente as razões.

4.10.2 Esteroides Triaromáticos (TAS)

Os Esteroides Triaromáticos (TAS) são moléculas que apresentam três anéis aromáticos em sua estrutura. Embora não sejam diretamente derivados de organismos vivos, os TAS são formados durante a maturação térmica da matéria orgânica, através da aromatização de compostos esteranos (Mello *et al.* 1988a). À medida que a temperatura aumenta devido à profundidade de soterramento, esses esteróis passam por transformações, levando à formação de TAS junto com outros biomarcadores. Suas concentrações são frequentemente utilizadas para avaliar a maturidade térmica de rochas geradoras. No entanto, a interpretação dos TAS deve ser feita em conjunto com outras análises geoquímicas (Zhang *et al.*, 2015), pois fatores como o tipo de rocha fonte e a história geológica podem influenciar sua distribuição. Além disso, alguns isômeros específicos de TAS podem exigir técnicas analíticas avançadas para identificação e interpretação.

4.10.3 Dibenzotiofeno (DBT) e Metildibenzotiofenos (MDBT)

Dibenzotiofeno (DBT) e os metildibenzotiofenos (MDBT) são compostos que, embora não sejam biomarcadores diretos do petróleo, desempenham um papel significativo na avaliação da maturidade e origem do mesmo (Tissot and Welte, 1984). Durante a maturação do petróleo, a proporção de DBT e MDBT em relação a outros compostos orgânicos tende a aumentar, o que pode servir como indicador de maturidade relativa. Além disso, sua presença em petróleos derivados de sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica sulfurada sugere uma origem marinha, enquanto concentrações menores estão associadas a petróleos de origem terrestre (Zhang *et al.*, 2015). No

entanto, a interpretação desses compostos deve ser feita considerando outros fatores geoquímicos, como o tipo de rocha mãe e as condições de deposição.

4.11 Principais razões de biomarcadores utilizadas no trabalho para a fração de hidrocarbonetos aromáticos

4.11.1 Índice de Metilfenantreno (MPI)

O Índice de Metilfenantreno (MPI) é um parâmetro geoquímico utilizado como indicador do grau de maturação térmica em amostras geológicas. Ele se baseia na relação entre a abundância relativa de metilfenantrenos, derivados de fenantreno, e outros compostos associados. O cálculo do MPI envolve determinar a proporção de metilfenantrenos (Tissot and Welte, 1984), cujas fórmulas estão descritas abaixo.

$$\text{MPI 1} = 1,5 \times (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (P + 1\text{-MP} + 9\text{-MP})$$

$$\text{MPI 3} = (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (1\text{-MP} + 9\text{-MP})$$

Estes índices aumentam progressivamente com a evolução térmica pois os isômeros 2- e 3-metilfenanrenos são mais estáveis termicamente que os isômeros 1- e 9-metilfenanrenos (Radke *et al.*, 1988). No entanto, a interpretação precisa do MPI requer uma análise cuidadosa em conjunto com outros marcadores geoquímicos e considerações sobre as condições geológicas específicas.

4.11.2 Índice de Metildibenzotiofenos (MDR)

Os metildibenzotiofenos (MDBTs) são um grupo de compostos orgânicos que contêm uma estrutura de dibenzotiofeno (DBT) com um ou mais grupos metila (CH₃) ligados (Li *et al.*, 2013).

A razão 4-MDBT/1-MDBT (MDR) aumenta com o aumento da maturação pois o composto 4-MDBT é mais estável termicamente.

Além disso, a relação entre os isômeros de metildibenzotiofeno também pode fornecer informações sobre a fonte da matéria orgânica. Diferentes fontes orgânicas, como algas marinhas, plantas terrestres ou biomassa bacteriana, contribuem com distribuições distintas de metildibenzotiofenos, que podem ser refletidas nos valores de MDR (Peters e Moldowan *et al.*, 1985).

4.11.3 Razão TA(I)/TA(I + II)

A razão TA(I)/TA(I + II) é um parâmetro usado na geoquímica orgânica para avaliar a maturidade térmica de rochas sedimentares e entender os processos de formação de hidrocarbonetos. Ela compara a abundância relativa de compostos triaromáticos de cadeia curta (C₂₀ e C₂₁) (TA-I) em relação aos de cadeia longa (C₂₆, C₂₇ e C₂₈) (TA-II). Esta relação é calculada pela fórmula TA-I/(TA-I + TA-II) com aumento da razão com o aumento da maturação (Mackenzie, 1984).

4.12 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs)

Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs) são uma classe de compostos orgânicos que consistem em múltiplos anéis aromáticos fundidos. Eles são amplamente encontrados no meio ambiente, principalmente como produtos da combustão incompleta de materiais orgânicos, como carvão, petróleo e produtos derivados do petróleo, bem como em processos naturais, como vulcões e incêndios florestais (Laflame & Hites, 1978; Lake *et al.*, 1979).

Os HPAs têm despertado interesse na geoquímica devido à sua presença comum em rochas sedimentares, solos e águas subterrâneas, e também devido ao seu potencial como indicadores de processos geológicos e impactos ambientais. Além disso, alguns HPAs são considerados carcinogênicos e podem representar riscos para a saúde humana e ambiental.

Os 16 HPAs mais comuns incluem o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fenantreno, fluoreno, pireno, dibenzofurano, dibenzotiofeno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e benzo[a]pireno (Blumer *et al.*, 1976).

Na geoquímica do petróleo, os HPAs são frequentemente utilizados como biomarcadores para identificar a fonte e avaliar a maturidade de reservatórios de petróleo. A composição e a distribuição dos HPAs em óleos e sedimentos podem fornecer informações valiosas sobre a origem do material orgânico, as condições de deposição e os processos de diagênese e catagênese que ocorreram ao longo do tempo geológico (Douglas *et al.*, 1996; Wakeham, 1996; Wang *et al.*, 1999; Tam *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002).

4.13 Parâmetros utilizados pela análise da fração HPAs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)

As proporções de isômeros específicos de HPAs podem ser usadas como indicadores de fonte e maturidade térmica. Por exemplo, a relação entre o fluoranteno e o pireno pode ser usada para avaliar a origem do material orgânico e a temperatura de maturação (Yan *et al.*, 2005).

4.13.1 Razão Fla/(Fla+Py)

A relação entre fluoranteno e pireno Fla/(Fla+Py), também conhecida como Índice de Fluorantenos, é uma medida utilizada na geoquímica orgânica para avaliar a fonte de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) em amostras de petróleo e sedimentos. Essa relação compara a concentração de fluoranteno (Fla) com a soma das concentrações de fluoranteno (Fla) e pireno (Pi) presentes na amostra (Wakeham, 1996). Um valor mais alto dessa relação indica uma predominância de origem diagenética ou terrestre, enquanto um valor mais baixo sugere uma contribuição de fontes pirolíticas ou de origem marinha (Readman *et al.*, 2002). Essa avaliação ajuda na compreensão da

proveniência dos HPAs e na interpretação dos processos geoquímicos que ocorreram ao longo do tempo geológico.

4.13.2 Razão $\text{InPy}/(\text{InPy}+\text{B[ghi]Pe})$

A relação $\text{InPy}/(\text{InPy}+\text{B[ghi]Pe})$, é uma medida importante na geoquímica orgânica, especialmente quando se trata da caracterização da fonte e da maturidade dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) presentes em amostras de petróleo e sedimentos. Essa relação é calculada comparando a concentração de indeno[1,2,3-cd]pireno (InPy) com a soma das concentrações de InPy e benzo[ghi]perileno (B[ghi]Pe) encontradas na amostra. (Trendel, 1982).

Esses dois compostos são representativos de diferentes fontes e processos geoquímicos. O indeno[1,2,3-cd]pireno é frequentemente associado à matéria orgânica terrestre ou à diagênese, enquanto o benzo[ghi]perileno está geralmente ligado a fontes pirolíticas ou de origem marinha. Portanto, uma relação mais alta entre InPy e a soma de InPy e B[ghi]Pe pode sugerir uma predominância de origem diagenética ou terrestre dos HPAs (Bohem *et al.*, 1997). Por outro lado, uma relação mais baixa indica uma contribuição maior de fontes pirolíticas ou de origem marinha (Simoneit, 2005).

4.13.3 Razão $\text{Ret}/(\text{Ret}+\text{Chry})$

A relação $\text{Ret}/(\text{Ret}+\text{Chry})$, também conhecida como Índice de Reteno e Criseno, é uma medida importante na geoquímica orgânica, especialmente em estudos de petróleo e sedimentos. Essa relação é calculada comparando a concentração de reteno (Ret) com a soma das concentrações de reteno e criseno (Chry) em uma amostra (Sauer *et al.* 1993).

O reteno e o criseno são dois hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) frequentemente encontrados em petróleo e sedimentos. Esses compostos são úteis como biomarcadores para avaliar a fonte de matéria orgânica e o grau de maturidade térmica dos sedimentos (Tam *et al.*, 2001).

O reteno é mais estável e resistente à degradação do que o criseno, e sua presença pode ser indicativa de origem terrestre ou diagenética da matéria orgânica. Por outro lado, o criseno é mais facilmente degradado e está associado a fontes pirolíticas ou de origem marinha (Tam *et al.*, 2001).

Assim, uma relação mais alta de $\text{Ret}/(\text{Ret}+\text{Chry})$ pode sugerir uma predominância de origem terrestre ou diagenética dos HPAs na amostra, enquanto uma relação mais baixa pode indicar uma contribuição maior de fontes pirolíticas ou de origem marinha (Wakeham, 1996).

Essa relação é útil para entender a proveniência da matéria orgânica, as condições ambientais e os processos de maturação térmica que ocorreram ao longo do tempo

geológico em uma determinada área. Ela fornece insights valiosos para a interpretação da evolução dos sedimentos e a formação de reservatórios de petróleo.

4.13.4 Razão Ret/(Ret+Chry)

A relação $BaAn/(BaAn+Chry)$, também conhecida como Índice de Benzo[a]antraceno e Criseno, é uma medida relevante na geoquímica orgânica, especialmente em estudos relacionados ao petróleo, sedimentos e poluição ambiental. Essa relação é calculada comparando a concentração de benzo[a]antraceno (BaAn) com a soma das concentrações de benzo[a]antraceno e criseno (Chry) em uma amostra (Readman *et al.*, 2002).

O benzo[a]antraceno e o criseno são dois hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) comumente encontrados em ambientes naturais e produtos derivados do petróleo. Esses compostos são considerados marcadores úteis para identificar a origem e a maturidade térmica da matéria orgânica (Douglas *et al.*, 1996).

O benzo[a]antraceno é mais estável e menos suscetível à degradação do que o criseno. Sua presença em uma amostra pode indicar a influência de fontes terrestres ou diagenéticas de matéria orgânica. Por outro lado, o criseno é mais facilmente degradado e está associado a fontes pirolíticas ou de origem marinha (Douglas *et al.*, 1996).

Portanto, uma relação mais alta de $BaAn/(BaAn+Chry)$ pode sugerir uma predominância de origem terrestre ou diagenética dos HPAs na amostra, enquanto uma relação mais baixa pode indicar uma contribuição maior de fontes pirolíticas ou de origem marinha (Douglas *et al.*, 1996).

Essa relação é amplamente utilizada na avaliação da composição e origem da matéria orgânica em sedimentos, bem como na identificação de fontes de poluição por HPAs em ambientes aquáticos e terrestres. O entendimento desses padrões de distribuição dos HPAs é crucial para o monitoramento e gestão ambiental adequados.

4.14 Cromatografia Líquida

Na geoquímica orgânica, a cromatografia líquida em coluna é amplamente utilizada para separar óleos e extratos de rochas em frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e os compostos polares, também chamados NSO (resinas e asfaltenos). O princípio da cromatografia líquida é o de que, em uma fase estacionária, os compostos são eluídos por uma fase móvel de polaridade similar à sua. (Aquino Neto e Nunes, 2003).

4.15 Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário (Aquino Neto e Nunes, 2003). Esta técnica é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma

razoável pressão de vapor à temperatura de separação (Collins *et al.*, 1997; Aquino Neto e Nunes, 2003). A cromatografia gasosa que apresenta um poder de resolução excelente e alta sensibilidade, permite a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra (Collins *et al.*, 1997) e a separação e identificação mais refinada dos compostos orgânicos presentes em óleos. A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma corrente de gás inerte (normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio) que atuará como gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna contendo fase estacionária. As amostras líquidas vaporizam-se antes da injeção no gás de arraste e o uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. As substâncias que têm maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, portanto, separadas daquelas de menor interação. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias. (Collins *et al.*, 1997; Aquino Neto e Nunes, 2003), cujos resultados são apresentados sob a forma de um cromatograma onde é possível observar os picos correspondentes aos compostos analisados.

4.15.1 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A cromatografia gasosa por si só não é capaz de revelar detalhes sobre a estrutura ou a massa de uma determinada molécula. Para isso, é necessário utilizar a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e assim obter a identificação de compostos específicos de interesse, como por exemplo, os biomarcadores.

A espectrometria de massas utiliza o movimento de íons em campos elétricos e magnéticos para classificá-los de acordo com sua relação massa-carga (m/z). Os instrumentos usados nestes estudos chamam-se espectrômetros de massas, sob o princípio de que os íons podem ser desviados por campos elétricos e magnéticos. Os compostos separados na coluna capilar do cromatógrafo a gás são analisados no espectrômetro de massas, onde são submetidos à ionização por impacto de elétrons de alta energia, 70eV (McLafferty, 1993). Com o bombardeamento de elétrons na câmara de ionização, os compostos ionizados fragmentam-se em íons de diferentes massas, e cada molécula forma o íon molecular, da seguinte maneira $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ (Peters *et al.*, 2005).

Os fragmentos podem ainda se dissociar, dando origem a outros fragmentos de menor peso molecular. Os fragmentos de íons gerados dessa forma são acelerados na direção do analisador de massas por uma diferença de potencial. O analisador de massas é a parte do espectrômetro responsável pela dispersão dos íons produzidos nas fontes de íons e caracterizam o tipo de espectrômetro de massas. No analisador de massas, os íons são separados de acordo com a sua razão massa /carga (m/z) em um analisador de

massas magnético ou quadrupolo, onde somente íons positivos são detectados (Mclafferty, 1993; Silverstein *et al.*, 1994; Peters *et al.*, 2005). No final, são detectados por meio de um multiplicador de elétrons (Peters *et al.*, 2005). Durante a análise, o espectrômetro de massas detecta uma faixa de massas a cada 3 segundos e gera milhares de espectros de massas para cada amostra, cuja quantidade varia de acordo com o tempo de análise (Peters *et al.*, 2005).

O espectrômetro de massas pode operar de dois modos: o monitoramento seletivo de íon (MSI) e a varredura linear (scan). No monitoramento seletivo de íons, é possível medir a intensidade de um íon específico ou de um conjunto de íons separadamente e cada gráfico de intensidade da razão m/z , em função do tempo, é chamado de fragmentograma. No modo varredura linear, são medidas as intensidades de todas as razões m/z numa faixa selecionada, normalmente de m/z 50-700, obtendo-se assim um espectro de massas completo para aquele ponto de cromatograma. O cromatograma de massas é o resultado do somatório das intensidades de todos os íons que chegam ao detector a cada instante (Aquino Neto e Nunes, 2003). Os dados obtidos com as análises são encaminhados a uma estação de trabalho, e as variáveis normalmente são tempo de retenção, íons analisados e abundância relativa.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 ÁREA DO ESTUDO

A área de estudo está localizada nas coordenadas E:568589m e S:6686859m, (UTM), dentro dos limites da jazida de Santa Terezinha, no município de Osório, Rio Grande do Sul. No local foi perfurado um poço que atravessou as sequências sedimentares e intrusivas da Bacia do Paraná.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Amostragem

Um conjunto de sessenta e seis amostras foi coletado da Formação Irati, principalmente composta por siltitos e folhelhos, em profundidades variando de 473,9 m a 506,7 m, coletadas a cada 50 cm para garantir amostragem representativa. As amostras foram obtidas do perfil do poço CBM-003-ST-RS (Figura 15), que foi perfurado na região de Santa Terezinha, localizada no estado do Rio Grande do Sul, no sul do Brasil.

Vários parâmetros geoquímicos, como teor total de carbono orgânico (%COT), potencial de geração de hidrocarbonetos (mg HC/g de rocha), temperatura máxima (Tmax), índice de hidrogênio (HI) e análise petrográfica (Refletância da Vitrinite R aleatória %), juntamente com biomarcadores das frações saturada e aromática, foram empregados nesta pesquisa. Este estudo representa uma importante contribuição para compreender os efeitos da diabásio nas variações petrográficas e geoquímicas da matéria orgânica dessas rochas.

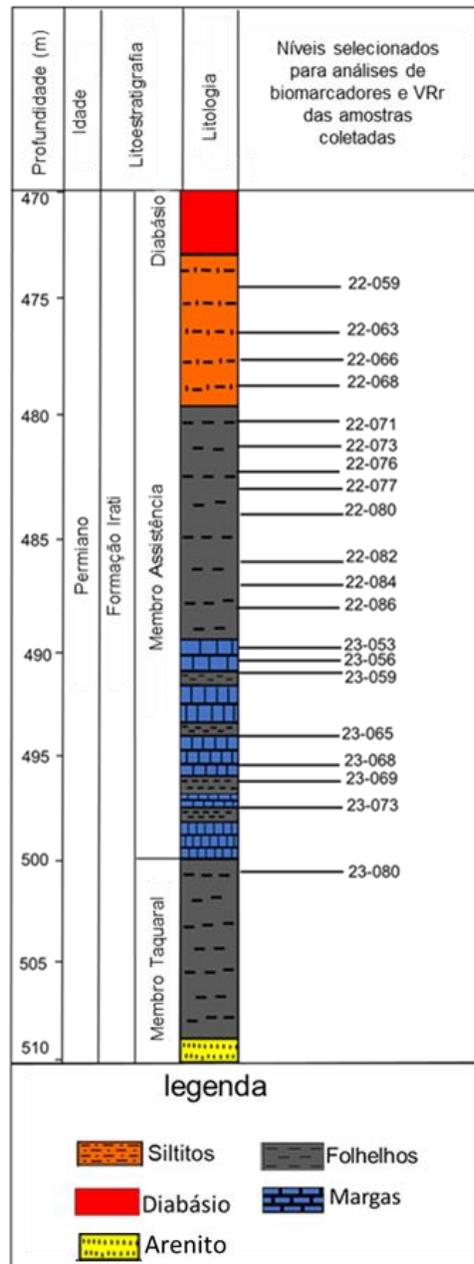


Figura 15. Perfil litológico para o poço CBM-003-ST-RS, incluindo os níveis de amostragem selecionados para análise de biomarcadores.

5.2.2 Secagem, cominuição, peneiramento e quarteamento das amostras

Toda as amostras foram submetidas a um processo de secagem em forno por 24 horas a uma temperatura de 40 °C para remover a umidade remanescente.

Após, cada amostra foi colocada em um triturador de mandíbulas e separada em peneiras. A fração entre 9 e 16 mesh foi usada para a análise de petrografia, enquanto a fração entre 1 e 2 mm foi usada para a análise de biomarcadores.

Para a análise de petrografia, 20 g da fração entre 1 e 2 mm foram colocados no fundo de uma forma plástica untada com vaselina e embutidos com resina epóxi na proporção de 80% de resina (Araldite GY279) e 20% de endurecedor (Aradur HY951). Após o embutimento, as amostras foram submetidas a um desgaste em uma poltriz automática (marca Buehler, modelo EcoMet4 com cabeçote de potência AutoMet2).

Para o lixamento, foram usadas lixas diamantadas (grãos de 45 μm e 9 μm), com limpeza em ultrassom após cada passo para evitar a contaminação dos grãos abrasivos no passo seguinte. Para o polimento, foram usados 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.

5.2.3 Pirólise em sistema aberto

O procedimento de pirólise foi aplicado a sessenta e seis amostras que foram analisadas usando um instrumento HAWK. Para os experimentos, aproximadamente 100 mg da amostra de rocha pulverizada (<60 mesh) foram aquecidos de 300 a 550 °C a uma taxa de aumento de 25 °C/min por 20 minutos. Este método forneceu o número de hidrocarbonetos livres, S1 (mg HC/g de rocha), o potencial de geração de hidrocarbonetos, S2 (mg HC/g de rocha) e o potencial de geração de CO₂, S3 (mg CO₂/g de rocha), bem como o teor total de carbono orgânico (COT). Esses parâmetros foram utilizados para calcular o Índice de Hidrogênio (HI), como $(S2/TOC) * 100$, o Índice de Oxigênio (OI), como $(S3/TOC) * 100$. O tipo de querogênio (Hunt, 1996). também foi estimado com base nos valores de OI e HI usando o diagrama de Van Krevelen (Tissot & Welte *et al.*, 1984).

5.2.4 Refletância da Vitrinita (VRr)

A análise VRr foi realizada seguindo o padrão internacional ISO 7404-5:2009. Das 66 amostras coletadas da Formação IF, a análise VRr foi realizada apenas em 20 amostras. A seleção foi baseada nos resultados preliminares obtidos a partir da pirólise, pois estas 20 amostras mostraram claramente variações no COT, bem como nos parâmetros S1 e S2, tornando-as representativas no perfil. A preparação da amostra envolveu inicialmente a trituração das rochas e a seleção de partículas com tamanho entre 0,25 e 0,80 mm. Essas partículas foram então embutidas em resina epóxi para formar plugs, que foram posteriormente polidos. As medições VRr foram realizadas em partículas de vitrinita usando luz branca refletida sem um polarizador, com uma ampliação de 500 \times , utilizando um microscópio LEICA DM6000 M e óleo de imersão. Antes de cada análise, o microscópio foi calibrado usando um padrão de granada de alumínio de ítrio de precisão com um valor de reflectância de 0,895% e um vidro preto óptico (zero). O software de análise utilizado foi o programa FOSSIL.

5.2.5 Extração da matéria orgânica

Com base nos resultados da pirólise Hawk e análise de VRr, 18 amostras foram escolhidas para a extração e análise de biomarcadores, pois representavam mais distintamente as variações no perfil. O processo de extração foi realizado usando diclorometano e metanol em um sistema Soxhlet (Figura 16). A matéria orgânica extraível (EOM) foi evaporada até a secura, proporcionando um peso gravimétrico da EOM total.

Os extratos orgânicos foram subsequentemente fracionados usando cromatografia líquida em coluna com sílica (Figura 17). Os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares foram coletados por eluição sucessiva com solventes de polaridade crescente: n-hexano (20 mL), seguido por 20 mL de n-hexano/tolueno (3:2) e 10 mL de tolueno/metanol (1:1).

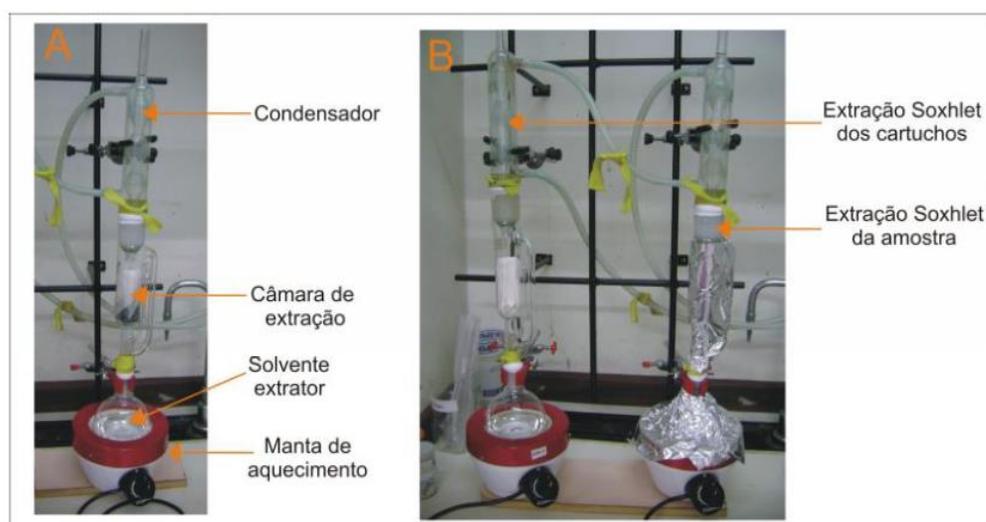


Figura 16. Aparato para extração Soxhlet; Extração dos cartuchos utilizados (à esquerda) e extração de amostra (à direita).

5.2.6 Cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-EM)

As frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram analisadas usando um cromatógrafo a gás Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 7890A, equipado com um amostrador automático e acoplado a um espectrômetro de massas de quadrupolo 5975 MDS. Hélio (He) foi usado como gás de arraste a uma taxa de fluxo constante de 1,2 mL/min. Foi empregada uma coluna capilar Agilent Technologies (EUA) DB-5 (5% fenil, 95% silicone metílico, 30 m × 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25 µm). A temperatura do injetor foi ajustada para 290 °C.

As análises foram realizadas no modo de varredura total (SCAN) e monitoramento seletivo de íons (SIM) com um tempo de aquisição de 50 Ms. Para hidrocarbonetos saturados, foi utilizado o monitoramento seletivo de íons (SIM); os compostos alcanos foram analisados para íons de m/z 85; os compostos terpanos foram analisados para íons de m/z 191; e os compostos esteranos foram analisados para íons de m/z 217 e m/z 218, enquanto para os hidrocarbonetos aromáticos foi utilizado o modo de varredura total (SCAN).. No modo de varredura total, a programação de temperatura do GC foi inicialmente mantida a 40 °C por 1 minuto e depois aumentada para 300 °C a 6 °C/min, que foi a temperatura final por 25 minutos. No modo SIM, a programação de temperatura do GC foi inicialmente mantida a 80 °C por 3 min e depois aumentada para 150 °C a 35 °C/min e 310 °C a 3 °C/min (retenção de 15 minutos). A temperatura da fonte de íons foi mantida a 280 °C; a temperatura da interface foi de 300 °C. A temperatura do quadrupolo foi de 150 °C e a voltagem de ionização foi de 70 eV. Os compostos foram identificados com base no tempo de retenção, espectros de massa e dados da literatura. As razões de

biomarcadores foram calculadas usando áreas de pico dos cromatogramas de massa selecionados.

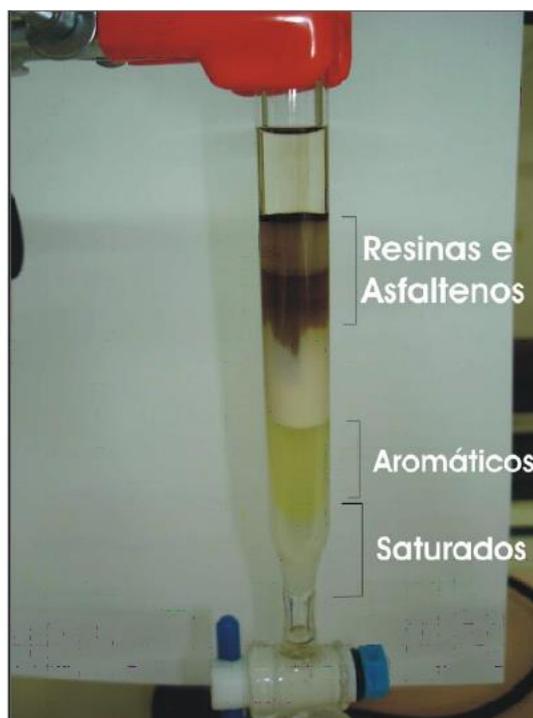


Figura 17. Cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina

6 RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS, INTERPRETAÇÕES DESENVOLVIDAS NO ARTIGO E DISCUSSÃO INTEGRADORA DOS RESULTADOS.

Os dados petrográficos e geoquímicos da Formação Irati foram analisados, categorizando cada amostra em quatro grupos (A, B, C e D) com base na litologia, composição orgânica e proximidade ao contato com a rocha ígnea. Cada grupo revelou características únicas de biomarcadores, com informações sobre as condições de deposição e o impacto do aquecimento pela intrusão ígnea. O Grupo A, localizado no topo do Membro Assistência entre 474,5 e 478,7 m, próximo ao contato ígneo, é composto principalmente por siltitos com finas camadas de arenitos. O Grupo B, entre 480,4 e 487,8 m, é constituído por folhelhos homogêneos e pouco betuminosos. O Grupo C, entre 488,73 e 498,1 m, apresenta intercalações de margas e folhelhos escuros betuminosos, correspondendo à base do Membro Assistência. Por fim, o Grupo D, na parte superior do Membro Taquaral, é composto principalmente por folhelhos cinzas pouco betuminosos, distribuídos entre 501 e 506,7 m. As diferenças entre esses grupos foram discutidas detalhadamente, com foco na composição dos biomarcadores e sua relação com as condições de deposição e o metamorfismo térmico resultante da intrusão ígnea.

6.1 Pirólise e Refletância da Vitrinita

A variação nos parâmetros de pirólise dentro dos diferentes grupos litológicos no perfil da IF é influenciada pela intrusão ígnea e diversas condições deposicionais. Grupos A e B, composto por amostras de siltitos e folhelhos, tem baixos valores de COT, Índice

de Hidrogênio (IH) e S₂. O Grupo C, com margas e folhelhos, apresenta maiores valores de COT e potencial de geração de hidrocarbonetos. O Grupo D, principalmente folhelhos, tem valores de COT, IH e S₂ moderados, possivelmente refletindo deposição em um ambiente marinho mais restrito (Tissot and Welte, 1984). A intrusão ígnea desempenha um papel fundamental na alteração da distribuição de camadas ricas em matéria orgânica na parte superior da formação. Os resultados de T_{max} indicam o impacto do superaquecimento, com tendências lineares nos grupos C e D sugerindo efeitos térmicos adicionais. O Grupo B mostra um padrão de superaquecimento complexo com um aumento abrupto e subsequente queda nos valores de T_{max}. Baixas concentrações de S₂ nos grupos A e B são atribuídas a vários fatores, incluindo o efeito da intrusão na geração de hidrocarbonetos. A análise VRr mostra aumento de maturidade próximo à intrusão devido à influência do superaquecimento na composição da matéria orgânica (Tissot and Welte, 1984).

6.2 Análises de biomarcadores

6.2.1 Composição do extrato orgânico

Para as análises geoquímicas, foram selecionadas 18 amostras com base nos resultados de COT e VRr. Essas amostras incluem 3 do Grupo A, 7 do Grupo B, 7 do Grupo C e uma do Grupo D. A composição em massa do extrato de matéria orgânica e o rendimento do extrato orgânico são apresentados. O rendimento do extrato orgânico é mais elevado no Grupo C, alcançando um valor máximo de 4,95 mg/g de sedimento seco na amostra 23-056, a uma profundidade de 491 m, com um valor de COT em torno de 4,27% em peso. Esse aumento coincide com uma distância da intrusão ígnea entre 17,6 e 22,7 m. Por outro lado, o rendimento do extrato orgânico permaneceu muito baixo em amostras a menos de 14,45 m de distância da intrusão, correspondendo aos grupos A e B, com valores entre <0,01 e 0,45 mg/g de sedimento seco, e relativamente baixo no Grupo D, na amostra 23-080, com uma distância de intrusão de 27,6 m, correspondente ao topo do Membro Taquaral, apresentando valores de 0,88 mg/g de sedimento seco.

6.2.2 N-alcenos e isoprenóides

O estudo da distribuição de *n*-alcenos e isoprenóides mostrou que os grupos A e B, situados mais próximos à intrusão, exibem degradação térmica, evidenciada pela ausência de pristano (Pr) e fitano (Ph), presença de alcenos alterados e diminuição nos índices geoquímicos Pr/Ph, Pr/*n*-C₁₇ e Ph/*n*-C₁₈ (Peters e Moldowan, 2017). Já o Grupo C exibe uma distribuição distinta, com alta abundância de compostos de baixa massa molecular, indicando uma menor degradação térmica (Peters e Moldowan, 2017). Por fim, o Grupo D, mais afastado da intrusão, apresenta uma influência mínima da intrusão nessas amostras.

6.2.3 Terpanos

Os compostos terpanos foram identificados em todas as amostras, exceto nas duas mais próximas à intrusão. Predominam os terpanos pentacíclicos em relação aos tricíclicos. Os resultados das razões geoquímicas variam conforme a proximidade dos grupos em relação à intrusão ígnea. No Grupo A, observa-se uma baixa relação Gam/H30 e uma alta razão M30/(M30 + H30), indicando intensa influência térmica e possível degradação dos hidrocarbonetos (Peters *et al.* 2005). As razões C29Ts/(C29Ts + H29) também podem variar, refletindo mudanças na composição dos terpanos devido à influência térmica. No Grupo B, a degradação térmica é menor em comparação com o Grupo A, com diferentes respostas entre as amostras indicando variações nos graus de alteração térmica e composicional. No Grupo C, há mínima influência térmica, com relações Gam/H30 e M30/(M30 + H30) indicando menor degradação térmica dos hidrocarbonetos (Song *et al.*, 2014). No Grupo D, a influência térmica é mínima, com relações geoquímicas indicativas de condições termais estáveis. A razão C29Ts/(C29Ts + H29) pode variar, mas permanece em níveis mais baixos em comparação com os grupos mais próximos da intrusão. A razão H32:22S/(22S + 22R) permanece estável em todos os grupos ao longo do perfil, indicando ausência de efeito significativo da proximidade com a intrusão ígnea.

6.2.4 Esteranos

A análise dos esteranos mostrou que no Grupo A, próximo à intrusão ígnea, observa-se uma intensa degradação, indicada pela predominância de esteranos C27 alterados, atribuídos a altas temperaturas (Seifert and Moldowan, 1986). A razão $\beta\beta/(\alpha + \beta\beta)$ aumenta, indicando maior maturidade térmica. Por outro lado, o Grupo B, localizado mais distante, apresenta menor degradação, com dois subgrupos (B1 e B2) exibindo origens marinhas ou terrestres e uma predominância de esteranos C29 (Seifert and Moldowan, 1986). O Grupo C, principalmente composto por matéria orgânica terrestre, mostra uma predominância de esteranos C29 e uma redução na presença de diasteranos (DIA27R e DIA27S), sugerindo menor degradação térmica e menos influência da intrusão (Seifert and Moldowan, 1986). Em contraste, o Grupo D, localizado ainda mais distante, apresenta uma predominância de esteranos C27 e um aumento na presença de diasteranos, indicando condições térmicas estáveis e mínimo impacto da intrusão, destacando a diversidade das fontes de matéria orgânica.

6.2.5 Compostos aromáticos

A análise de dibenzotiofenos (DBT) e metildibenzotiofenos (MDBT) em amostras das rochas da FI destaca sua eficácia como indicadores de influência térmica na geração de hidrocarbonetos não convencionais em diversos grupos. No Grupo A, a ausência de DBT e MDBT sugere degradação térmica significativa próxima à intrusão, enquanto a prevalência de 1-MDBT indica influência térmica (Radke and Willsch 1994). No Grupo B, o impacto térmico é mínimo, mas a diminuição da estabilidade de MDBT próxima à

intrusão sugere alguma degradação térmica (Li *et al.*, 2013). Já nos Grupos C e D, o impacto térmico é mínimo ou inexistente. A análise revela um gradiente térmico afetando a geração de hidrocarbonetos, especialmente nos grupos A e B, enquanto os grupos C e D mostram influência térmica mínima ou inexistente.

A distribuição dos isômeros de fenantreno (P) e metilfenantrenos (MPs) variou entre as amostras, com predominância dos isômeros 1-MP e 9-MP sobre os isômeros 2-MP e 3-MP. O fenantreno foi detectado nos grupos A, C e D, enquanto o Grupo B mostrou uma baixa abundância. Valores mais altos de MPI-1 e MPR foram observados próximos à intrusão (Radke *et al.*, 1986; Ellis *et al.*, 1996), no Grupo A, indicando maior influência térmica. No Grupo B, os valores de MPI e MPR foram instáveis e dispersos, sugerindo uma interação complexa de fatores geológicos. O Grupo C apresentou um comportamento mais estável, indicando menor influência térmica ou uma composição de matéria orgânica diferente. Por fim, no Grupo D, houve uma leve diminuição nos valores de MPI e MPR, sugerindo uma influência mínima da intrusão. Essas variações refletem a influência térmica, especialmente evidente nas amostras do Grupo A, enquanto a variabilidade no Grupo B sugere a influência de outros processos geológicos.

Os esteróides triaromáticos (TAs) foram detectados na maioria das amostras dos grupos B, C e D, mas ausentes no Grupo A. A predominância de compostos C20 e C21 (TA-I) foi observada apenas no Grupo B, enquanto nos outros grupos predominaram os compostos C26, C27 e C28 (TA-II). A presença de TA (II) nos grupos C e D, e TA (I) no Grupo B, sugere alterações na composição orgânica com base na distância da intrusão (Beach *et al.*, 1989; Peters *et al.*, 2005). A ausência de TAs nas amostras do Grupo A e do Grupo B em uma faixa específica indica a influência da intrusão ígnea (Mackenzie, 1984). Isso sugere que os grupos A e B foram afetados pela intrusão, enquanto os grupos C e D apresentaram impacto mínimo.

A análise detalhada dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs) nas amostras estudadas revela padrões distintos associados à influência térmica e às fontes de matéria orgânica. No Grupo A, próximo à intrusão ígnea, a predominância de fluoranteno e pireno sugere forte influência térmica (Yan *et al.*, 2005; Kuo *et al.*, 2011), com indícios de degradação térmica evidenciada por baixas razões de Ret/(Ret + Chry) (Youngblood e Blumer, 1975; Blumer, 1976; Hites *et al.*, 1977; Laflamme e Hites, 1978; Wakeham *et al.*, 1980; Tan e Heit, 1981; Killips e Massoud, 1992; Jiang *et al.*, 1998; Grice *et al.*, 2007). No Grupo B, observa-se uma transição para uma possível influência terrestre, refletida pelo aumento na concentração de pireno e a presença de benzo[k]fluoranteno, indicando mudanças climáticas ou flutuações no nível do mar. Os subgrupos B1 e B2 mostram variações na composição de HPAs, com B1 sugerindo influências terrestres e marinhas anteriores (Wang *et al.*, 2015), enquanto B2 indica uma maior diversidade nas fontes de matéria orgânica. No Grupo C, a abundância de fenantreno sugere complexidade ambiental distinta, possivelmente de várias fontes orgânicas (Wang *et al.*,

2015), com estabilidade relativa nas condições ambientais. No Grupo D, a dominância de fenantreno e benzo[k]fluoranteno indica uma variedade de fontes de hidrocarbonetos, possivelmente com influência marinha anterior (Yan *et al.*, 2005; Kuo *et al.*, 2011), e condições ambientais relativamente estáveis. Esses resultados destacam a complexidade da evolução geoquímica e ambiental nas rochas sedimentares analisadas.

7 CONCLUSÕES

1. A influência da intrusão ígnea nas amostras dos Grupos A e B reflete-se na variabilidade observada nos parâmetros de pirólise, como Carbono Orgânico Total (COT), Índice de Hidrogênio (HI) e potencial de geração de hidrocarbonetos (S2). Esses grupos apresentam baixa quantidade de matéria orgânica e potencial limitado para geração de hidrocarbonetos, possivelmente afetados pelo efeito de superaquecimento causado pela intrusão. Por outro lado, o Grupo C, caracterizado por intercalações de calcário e folhelhos, destaca-se por seus valores mais altos de COT e significativo potencial de geração de hidrocarbonetos. Enquanto isso, o Grupo D exibe valores moderados de COT, HI e S2.

2. A análise de biomarcadores neste estudo apoia fortemente a existência de um gradiente térmico e níveis variados de degradação térmica entre os grupos. Variações na distribuição de *n*-alcanos, razões de isoprenóides, distribuição de terpanos, razão de isomerização de esteranos, índice de metilfenantrenos (MPI) e razão (MPR), juntamente com a distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), indicam coletivamente a presença de estresse térmico. Grupos mais próximos à intrusão (A e B) consistentemente exibem níveis mais altos de alteração térmica em comparação com grupos mais distantes (C e D), que mostram alterações mínimas à intrusão. Isso apoia a presença do gradiente térmico associado à intrusão ígnea identificada. Essa análise fortalece a conexão entre as respostas dos hidrocarbonetos e as condições térmicas, aprimorando nossa compreensão das variações térmicas no sistema geológico estudado.

3. A presença de dois subgrupos distintos dentro do Grupo B, indicados por variações na razão $Ts/(Ts + Tm)$, sugere respostas divergentes à intrusão ígnea. Essas variações podem ser devidas a diferenças na composição da matéria orgânica ou efeitos térmicos em diferentes distâncias dentro do Grupo B. Além disso, é observado um padrão oposto nas razões $M30/(M30 + H30)$ em relação à distância até a intrusão, sugerindo uma influência térmica na composição da rocha.

4. A análise de terpanos estabelece uma conexão entre hidrocarbonetos não convencionais e degradação por estresse térmico, indicando uma diminuição gradual na influência com a distância da intrusão ígnea. Variações na distribuição de terpanos e relações geoquímicas confirmam mudanças na maturidade térmica, isomerização térmica e impressão térmica na composição da rocha.

5. A estabilidade da razão $H32:22S/(22S + 22R)$ é observada em todos os grupos estudados. Isto sugere que essa razão é resistente a alterações nas condições térmicas. Essa estabilidade em diversos grupos geológicos destaca sua resistência contra a influência da intrusão ígnea nas características orgânicas e térmicas.

6. A análise de dibenzotiofenos (DBT) e metildibenzotiofenos (MDBT) em amostras de rocha enfatiza sua utilidade como indicadores de influência térmica na geração de hidrocarbonetos não convencionais em diferentes grupos. A estabilidade do MDBT, potencialmente derivada da presença de grupos metil, é significativamente manifestada no Grupo A. No entanto, no Grupo B, é observada uma influência térmica notável, enquanto nos Grupos C e D, é observada alguma estabilidade.

7. A presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em todas as amostras, destaca a ocorrência desses compostos na sequência sedimentar estudada. Cada grupo exibe um perfil distinto de HPAs, refletindo a influência significativa do estresse térmico e a composição da rocha fonte.

8 REFERÊNCIAS

- Aarnes, I., Svensen, H., Connolly, J.A., Podladchikov, Y.Y., 2010. How contact metamorphism can trigger global climate changes: modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins. *Geochem. Cosmochim. Acta* 74, 7179–7195.
- Aarnes, I., Svensen, H., Polteau, S., Planke, S., 2011. Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chem. Geol.* 281, 181–194.
- Aghaei, H., Gurba, L.W., Ward, C.R., Hall, M., Mahmud, S.A., 2015. Effects of igneous intrusions on thermal maturity of carbonaceous fluvial sediments: a case study of the Early Cretaceous Strzelecki Group in west Gippsland, Victoria, Australia. *Int. J. Coal Geol.* 152, 68–77.
- Agirrezabala, L.M., Permanyer, A., Suárez-Ruiz, I., Dorronsoro, C., 2014. Contact metamorphism of organic-rich mudstones and carbon release around a magmatic sill in the Basque-Cantabrian Basin, western Pyrenees. *Org. Geochem.* 69, 26–35.
- Alalade, B., Tyson, R.V., 2013. Influence of igneous intrusions on thermal maturity of Late Cretaceous shales in the Tuma well, Chad Basin, NE Nigeria. *J. Afr. Earth Sci.* 56–66.
- Alves, D.B., & Rodrigues, R. (1985). Influência das Intrusões Ígneas nos Folhelhos Devonianos da Bacia do Baixo Amazonas. *Revista Brasileira de Geociências*, 15(2), 110-115.
- Anjos-Zerfass, G.S., Souza, P.A., & Chemale Jr., F. (2008). Biocronoestratigrafia da Bacia de Pelotas: estado atual e aplicação na geologia do petróleo. En J. Jansonius & D.C. McGregor (Eds.), *Palynology: principles and applications*. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2), 47-62.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., & Albrecht, P.A. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. En M. Bjoroy *et al.* (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981* (pp. 659-667).
- Araújo, L.M., França, A.B. y Potter, P.E. 1995. Giant Mercosul aquifer of Brazil, Argentina, Uruguay, and Paraguay: hydrogeologic maps of Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones and Tacuarembó Formations, UFPR/PETROBRÁS, 16p., Curitiba.

- Araujo, L.M., Triguís, J.A., Cerqueira, J.R., da, S., Freitas, L.C., 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M.R., Katz, B.J.(Eds.), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins: American Association of Petroleum Geologists Memoir 73*, pp. 377–402.
- Araújo, L. M. (2001). *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica nas seqüências deposicionais Irati*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Araújo, C. C., Yamamoto, J. K., Rostirolla, S. P., Madrucci, V., & Tankard, A. (2005). Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: Structural and magmatic controls of hydrocarbon charge. *Marine and Petroleum Geology*, 22(5), 671-685.
- Arora, A., Dutta, S., Gogoi, B., Banerjee, S., 2017. The effects of igneous dike intrusion on organic geochemistry of black shale and its implications: Late Jurassic Jhuran Formation, India. *Int. J. Coal Geol.* 178, 84–99.
- Barker, C. (1979). *Organic Geochemistry in Petroleum Exploration*. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists
- Barker, C.E., Bone, Y., Lewan, M.D., 1998. Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *Int. J. Coal Geol.* 37, 73–111.
- Bauer, J.E., & Capone, D.G. (1985). Degradation and mineralization of the polycyclic aromatic hydrocarbons anthracene and naphthalene in intertidal marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 50, 81–90.
- Beach, F., Peakman, T.M., Abbott, G.D., *et al.*, 1989. Laboratory thermal alteration of triaromatic steroid hydrocarbons. *Org. Geochem.* 14 (1), 109–111. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90024-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90024-7).
- Bicca, M.M., Kalkreuth, W., Rosa, A.L., *et al.*, 2022. Effect of diabase intrusion on the CBM-bearing coalfields of southern Brazil: a review. *J. S. Am. Earth Sci.*119, 104041 <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.104041>.
- Bicca, M.M., Kalkreuth, W., Silva, T.F., *et al.*, 2020. Thermal and depositional history of Early-Permian Rio Bonito Formation of southern Paraná Basin – Brazil. *Int. J. Coal Geol.* 228 (1), 103554 <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103554>.

- Bishop, A.N., Abbott, G.D., 1993. The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism. *Geochim.Cosmochim. Acta* 57, 3661–3668. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90147-O](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90147-O).
- Boehm, P.D., Douglas, G.S., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Page, D.A., & Bence, A.E. (1997). Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 599-616.
- Bostick, N.H., & Pawlewicz, M.J. (1984). Paleotemperatures based on vitrinite reflectance of shales and limestones in igneous dike aureoles in the Upper Cretaceous Pierre Shale, Walsenburg, Colorado. En Woodward, J.G., Meissner, F.F., & Clayton, C.J. (Eds.), *Hydrocarbon Source Rocks of the Greater Rocky Mountain Region* (pp. 387–392). Rocky Mountain Association of Geologists.
- Blumer, M. 1976. Polycyclic aromatic compounds in Nature. *Scientific American*. 234:35-45.
- Bojesen-Koefoed, J.A., Christiansen, F.G., Nytoft, H.P., Dalhoff, F., 1997. Organic geochemistry and thermal maturity of sediments in the GRO #3 well, Nuussuaq, West Greenland. *Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse Rapport* 143, 18.
- Calvin, M. (1969). *Chemical Evolution*. New York: Oxford University Press.
- Cerqueira, J.R., Santos Neto, E.V., 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: 3º Congresso Brasileiro do Petróleo, Rio de Janeiro, vol. 73. pp. 1–15.
- Cioccari, G.M., 2018. Interpretação geoquímica e modelagem térmica na geração atípica de hidrocarbonetos: um exemplo na Formação Irati, Bacia do Paraná. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pp. 205.
- Cioccari, G.M., Mizusaki, A.M.P., 2019. Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras—uma revisão. *Geosciences= Geociencias* 38 (2), 367–390.
- Collares, G.C., 2015. Perfil Estratigráfico da Formação Irati nas Jazidas de Santa Terezinha, Chico Loma e Morungava no estado do Rio Grande do Sul Avaliação Preliminar do Potencial de gás de Folhelho na Região. Undergraduate thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 65.
- Collins, C.H., Braga, G.L., & Bonato, P.S. (1997). *Introdução a Métodos Cromatográficos* (7a ed.). Campinas: Editora da Unicamp.

- Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D., & Albrecht, P. (1986). The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10, 29-50.
- Cooper, J.R., John, C.C., Rimmer, S.M., Whittington, A.G., 2007. Coal metamorphism by igneous intrusion in the Raton Basin, CO and MN: implications for generation of volatiles. *Aust. Coal Geol.* 71, 15–27.
- Davies, C.P.N., 1997. Unusual biomarker maturation ratio changes through the oil 537–560. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00059-4).
- Douglas, G.S., Bence, A.E., Prince, R.C., McMillen, S.J., & Butler, E.L. (1996). Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science & Technology*, 30(8), 2335-2339.
- Dzou, L.I.P., Noble, R.A., Senftle, J.T., 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Org. Geochem.* 23 (7), 681–697. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00035-D](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00035-D).
- Eglinton, G., & Murphy, M.T.J. (1969). *Organic Geochemistry*. Springer: Berlin. (828 páginas).
- Ellis, L., Singh, R.K., Alexander, R., Kagi, R.I., 1996. Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment – a new class of biomarker. *Geochem. Cosmochim. Acta* 60 (23), 4747–4763.
- Ekweozor, C. M., & Strausz, O. P. (1983). Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. En M. Bjorøy, *et al.* (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981* (pp. 746-766).
- Espitalie, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., & Boutefeu, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 32, 23-42.
- Farrimond, P., Bevan, J.C., Bishop, A.N., *et al.*, 1996. Hopanoid hydrocarbon maturation by an igneous intrusion. *Org. Geochem.* 25 (3–4), 149–164. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00128-3).
- Farrimond, P., Taylor, A., Telnaes, N., 1998. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Org. Geochem.* 29 (5–7), 1181–1197. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00079-5).

- Galushkin, Y.I., 1997. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: a possible mechanism of intrusion. *Org. Geochem.* 26, 645–658.
- George, S.C., 1992. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Org. Geochem.* 18, 705–723
- Gilbert T., Stephenson L.C., Philp R.P. 1985. Effect of a dolerite intrusion on triterpane stereochemistry and kerogen in Rundle oil shale, Australia. *Organic Geochemistry*, 8(2):163-169. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(85\)90034-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(85)90034-8).
- Gonzaga F.G., Gonçalves F.T.T. Coutinho L.F.C. 2000. Petroleum geology of the Amazonas Basin, Brazil: modeling of hydrocarbon generation and migration. In: Mello M.R., Katz B.J. (eds.). *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir*, 73:159-178.
- Greenwood, P.F., Arouri, K.R., & George, S.C. (2000). Tricyclic terpenoid composition of Tasmanites kerogen as determined by pyrolysis GC-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1249-1263.
- Grice, K., Nabbefeld, B., Maslen, E., 2007. Source and significance of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments (Hovea-3 well, Perth Basin, Western Australia) spanning the Permian–Triassic boundary. *Org. Geochem.* 38, 1795–1803.
- Heckmann, J.R., Gonçalves, F.T.T., Pereira, R., Azevedo, D.A., 2011. Avaliação Geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. *Química Nova* 34 (8), 1328–1333.
- Heimdal, T.H., Svensen, H.H., Ramezani, J., Iyer, K., Pereira, E., Rodrigues, R., Jones, M. T., Callegaro, S., 2018. Large-scale sill emplacement in Brazil as a trigger for the end-Triassic crisis. *Sci. Rep.* 8, 141. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18629-8>.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Farrington, J.W., 1977. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: the historical record. *Science* 198, 829–831.
- Hoffmann, C.F., Mackenzie, A.S., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., Oudin, J.L., Durand, B., & Vanderbroucke, M. (1984). A biological marker study of coals, shales, and oils from the Mahakan Delta, Kalimantan, Indonesia. *Chemical Geology*, 42, 1-23.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Mueller, D.E., & Richardson, J.S. (1985). Geochemistry of greater Ekofisk crude oils. In Thomas, B.M. (Ed.), *Geochemistry in exploration of the Norwegian shelf* (pp. 75-92).

- Hunt, M.J. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York: W.H. Freeman.
- Hunt, J.M. (1996). *Petroleum geochemistry and geology*. (2nd Edition). San Francisco: Freeman and Company.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to palaeoclimate. *Org. Geochem.* 29, 1721–1735.
- Kalkreuth, W., Holz, M., Casagrande, J., *et al.*, 2008. O potencial de Coalbed Methane(CBM) na jazida da Santa Terezinha – modelagem 3D e avaliação do poço de exploração CBM001-ST-RS. *Rev. Bras. Geocienc.* 38 (2), 3–17. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2008382317>.
- Kalkreuth, W., Holz, M., Levandowski, J., *et al.*, 2013. The coalbed methane (CBM) potential and CO₂ storage capacity of the Santa Terezinha Coalfield. Paraná Basin, Brazil – 3D modeling and coal and carbonaceous shale characteristics and related desorption and adsorption capacities in samples from exploration Borehole CBM001-ST-RS. *Energy Explor. Exploit.* 31 (4), 485–527. <https://doi.org/10.1260/0144-5987.31.4.485>.
- Killops, S.D., Massoud, M.S., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. *Org. Geochem.* 18, 1–7.
- Kunrath, R.F., 2019. Influência térmica de soleiras ígneas no resultado de razões isotópicas do oxigênio e do carbono em carbonatos: um exemplo no Membro Assistência da Formação Irati (Bacia do Paraná). Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pp. 73.
- Kuo, L.J., Louchouart, P., Herbert, B.E., Brandenberger, J.M., Wade, T.L., Crecelius, E., 2011. Combustion-derived substances in deep basins of Puget Sound: historical inputs from fossil fuel and biomass combustion. *Environ. Pollut.* 59, 983–990.
- Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 289–303.
- Lake, J., Norwood, C., Dimock, C., & Bowen, R. (1979). Origins of polycyclic hydrocarbons in estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1847-1854.
- Lenz, R. L., da Silva, T. F., Gonzalez, M. B., Barrionuevo, S., & Kalkreuth, W. (2023). Behavior of molecular maturity parameters in overmature shales affected by diabase

- intrusion (Irati Formation, Paraná Basin – Brazil). *International Journal of Coal Geology*, 272(104264).
- Levandowski, J., 2013. Características petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM001-CL-ST, jazida Chicão Lomã, e sua relação com o coalbed methane associado. PhD thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, pp. 129pp.
- Li, M., Simoneit, B.R.T., Zhong, N., Fang, R., 2013. The distribution and origin of dimethyldibenzothiophenes in sediment extracts from the Liaohe Basin, East China. *Org. Geochem.* 65, 63–73.
- Li, X., Wang, Q., Zhang, W., Yin, H., 2016. Contact metamorphism of shales intruded by a granite dike: implications for shale gas preservation. *Int. J. Coal Geol.* 159, 96–106.
- Libes, S. (2009). *Introduction to Marine Biogeochemistry (Second edition)*. Academic Press.
- Loutifi, I.S., Pereira, E., Rodrigues, R., Cardozo, C.L., 2010. Controle tectonoestratigráfico dos processos de geração, migração e trapeamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na região carbonífera de Santa Catarina. *Bol. Geociências Petrobras* 18, 271–290.
- Lyer, K., Rüpke, L., & Galerne, C. Y. (2013). Modeling fluid flow in sedimentary basins with sill intrusions: Implications for hydrothermal venting and climate change. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(12), 5244-5262. <https://doi.org/10.1002/2013GC005012>.
- MacKenzie, A.S., Quirke, J.M.E., & Maxwell, J.R. (1980). Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1709-1721.
- Mackenzie, A.S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, J., Welte, D.H. (Eds.), *Adv. Pet. Geochem*, vol. 1. Academic Press, London, pp. 115–214.
- Mackenzie, A.S., Leythaeuser, D., Altebäumer, F.J., Disko, U., Rullkötter, J., 1988. Molecular measurements of maturity for Lias δ shales in N.W. Germany. *Geochem. Cosmochim. Acta* 52, 1145–1154.

- Magoon, L.B., & Dow, W.G. (1994). The Petroleum System. En Magoon, L.B. y Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum Systems – From Source to Trap* (pp. 3-24). AAPG Memoir, 60.
- Makhous, M., & Galushkin, Y.I. (2005). Basin Analysis and Modeling of Burial, Thermal, and Maturation Histories in Sedimentary Basins. Editions Technip.
- Martins, C.M.S., Celino, J.J., Cerqueira, J.R., Garcia, K.S., *et al.*, 2023. Thermal effect of igneous intrusions on organic-rich Irati Formation and the implications for petroleum systems: a case study in the Paraná Basin, Brazil. *Braz. J. Geol.* 53 (1), e20220008 <https://doi.org/10.1590/2317-4889202320220008>
- Marynowski, L., Kubik, R., Uhl, D., Simoneit, B.R., 2014. Molecular composition of fossil charcoal and relationship with incomplete combustion of wood. *Org. Geochem.* 77, 22–31.
- Marynowski, L., Simoneit, B.R., 2009. Widespread Upper Triassic to Lower Jurassic wildfire records from Poland: evidence from charcoal and pyrolytic polycyclic aromatic hydrocarbons. *PALAIOS* 24, 785–798.
- McLafferty, F.W. (1993). *Interpretation of Mass Spectra* (4a ed.). Sausalito, California: University Science Books.
- Mello, M.R. (1988). Geochemical and molecular studies of the depositional environments of source rocks and their derived oils from the Brazilian marginal basins (Tesis de doctorado). Universidade de Bristol.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., & Maxwell, J.R. (1988a). Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 205-223.
- Mello, M.R., & Maxwell, J.R. (1990). Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin. En B.J. Katz (Ed.), *Lacustrine basin exploration: Case studies and modern analogs* (pp. 77-99). American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma.
- Meyers, P.A., Simoneit, B.R.T., 1999. Effects of extreme heating on the elemental and isotopic compositions of an Upper Cretaceous Coal. *Org. Geochem.* 30, 299–305.
- Milani E.J., França A.B. Schneider R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Estratigrafias das Bacias Sedimentares do Brasil. Boletim de Geociências da Petrobras*, 8:69-82.

- Milani, E.J., de Wit, M.J., 2008. Correlations between the classic Parana and Cape-Karoo sequences of South America and southern Africa and their basin infills flanking the Gondwanides: du Toit revisited. Geological Society, London, Special Publications, 294, pp. 319e342.
- Milani, E.J., França, A.B., Schneider, R.L., 1994. Bacia do Paraná. Estratigrafia das Bacias Sedimentares do Brasil. Bol. Geociencias Petrobras 8, 69–82
- Milani, E.J., Ramos, V.A., 1998. Orogenias paleozoicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências 28, 473–484.
- 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 15, 265–287
- Murchison, D.G., Raymond, A.C., 1989. Igneous activity and organic maturation in the Midland Valley in Scotland. International Journal of Coal Geology 14, 47–82.
- 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, 69, 1255-1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., & Schoell, M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the lower to arcian of S.W. Germany. Organic Geochemistry, 10, 915-926.
- Mukhopadhyay, P. K. (1994). Vitrinite reflectance as a maturity parameter: Petrographic and molecular characterization and its applications to basin modeling. In P. K. Mukhopadhyay & W. G. Dow (Eds.), Vitrinite reflectance as a maturity parameter (pp. 1-24). ACS Symposium Series No. 570. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0570.ch001>
- Peate, D., 1997. The Paraná-Etendeka Province. Large Igneous Prov. Cont. Ocean. Planet. Flood Volcanism 100, 217–245.
- Perregaard, J., Schiener, E.J., 1979. Thermal alteration of sedimentary organic matter by a basalt intrusive (Kimmeridgian shales, Milne Land, East Greenland). Chem. Geol. 26, 331–343.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. (2017) Biomarker: Assessment of Thermal Maturity. In: White, W.M., Ed., Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth, Springer International Publishing, Cham, 1-8.

- Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System-From Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists, pp. 93–119 Memoir 60.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Org. Geochem.* 17, 47–61.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A., Fago, F.J., 1996. "Biodeterioração seletiva de hopanos estendidos para 25-norhopanos em reservatórios de petróleo. Perspectivas a partir de mecânica molecular", *Geoquímica Orgânica*, v.24, pp. 765-783.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide*, vol. 2. Cambridge University Press, Cambridge.
- Philp, R.P., Gilbert, T.D., 1986. Distribuições de biomarcadores em óleos australianos predominantemente derivados de material de origem terrígena, In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (eds), *Avanços na Geoquímica Orgânica 1983*, Pergamon Press, Oxford, pp. 73-84.
- Quadros, L.P. (1976). Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*, 19(3), 139-155.
- Radke, M., & Welte, D.H. (1983). The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In M. Bjoroy, C. Albrecht, & C. Cornford (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981* (pp. 504-512). New York: John Wiley and Sons.
- Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Org. Geochem.* 6, 423–430. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90065-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90065-2).
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Org. Geochem.* 10, 51–63. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90008-2).

- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Mar. Pet. Geol.* 5, 224–236. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(88\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0264-8172(88)90003-7).
- Raymond, A. C. and Murchison, D. G. (1989) Organic maturation and its timing in a Carboniferous sequence in the central Midland Valley of Scotland: comparisons. *Fuel* 68(3), 328-334.
- Raymond, A.C., Murchinson, D.G., 1992. Effect of igneous activity on molecular maturation indices in different types of organic matter. *Org. Geochem.* 18 (5), 725–735. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90098-1).
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C., Mee, L.D. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 48-62.
- Reis, D.E.S., Rodrigues, R., Moldowan, J.M., Jones, C.M., Brito, M., Cavalcante, D. dá C., Portela, H.A., 2018. Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil). *Mar. Petrol. Geol.* 95, 110–138.
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., *et al.*, 1992. The age of Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*. 258,975–979. <https://doi.org/10.1126/science.258.5084.975>.
- Rodrigues, R., 1995. A Geoquímica orgânica da bacia do Parnaíba. Ph.D. Thesis. Brasil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.
- Santos Neto, E. V., & Cerqueira, J. R. (1990). Avaliação geoquímica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Petróleo (4º, Rio de Janeiro, 1990). Resumos expandidos (pp. 1-7). Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia.
- Santos Neto, E.V., 1993. Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da sequência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, pp. 203.
- Santos R.V., Dantas E.L., Oliveira C.G., Alvarenga C.J.S., Anjos C.W.D., 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 the South American Earth Sciences*, 28(1):14-24. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.12.002>.
- Sauer, T. C., Brown, J. S., Bohem, P. D., Aurand, D. V., Michel, J., & Hayes, M. O. (1993). Hydrocarbon source identification and weathering characterization of intertidal and

- subtidal sediments along Saudi Arabian Coast after the gulf war oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 27, 117-134.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., (1978). Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils. *Geochim. Et Cosmochim. Acta* 42, 77–95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3).
- Seifert, W.K., & Moldowan, J.M. (1979). The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 111-126.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1980). The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Adv. Org. Geochem.* Pergamon Press, Oxford, pp. 229–237.
- Seifert, W.K., & Moldowan, J.M. (1986). Use of biological markers in petroleum exploration. In R.B. Johns (Ed.), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, Vol. 24 (pp. 261-290).
- Senger, K., Millett, J., Planke, S., Ogata, K., Eide, C., Festøy, M., Galland, O., Jerram, D., 2017. Effects of igneous intrusions on the petroleum system: a review. *First Break* 35,10.
- Simoneit, B.R.T. (2005). A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, 24, 719-765.
- Silva, C. L., Morales, N., Crósta, A. P., *et al.* (2007). Analysis of tectonic-controlled fluvial morphology and sedimentary processes of the western Amazon Basin: an approach using satellite images and digital elevation model. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 79, 693–711.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morrill, T. C. (1994). *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* (5a ed.). Editora Guanabara Koogan S.A.
- Simonet, B.R., Brenner, S., Peters, K.E., Kaplan, I.R., 1981. Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic–II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1581–1602.
- Song, J., Littke, R., Maquil, R., Weniger, P., 2014. Organic facies variability in the Posidonia Black Shale from Luxembourg: implications for thermal maturation and depositional environment. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 410, 316–336.

- Sousa, J.J.F., Vugman, N.V., Costa Neto, C., 1997. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase intrusion. *Org. Geochem.* 26 (3–4), 183–189. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00162-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00162-3).
- Spacapan, J.B., Palma, J.O., Galland, O., Manceda, R., Rocha, E., D'Odorico, A., Leanza, H.A., 2018. Thermal impact of igneous sill-complexes on organic-rich formations and implications for petroleum systems: a case study in the northern Neuquén Basin, Argentina. *Mar. Pet. Geol.* 91, 519–531.
- Stach, E., Mackowsky, M.T.H., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., & Teichmüller, R. (1982). *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Berlin: Gebrüder Borntraeger.
- Svensen, H., Planke, S., Malthé-Sørensen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Eidem, T.R., Rey, S.S., 2004. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature* 429, 542–545.
- Svensen, H., Planke, S., Polozov, A.G., Schmidbauer, N., Corfu, F., Podladchikov, Y.Y., Jamtveit, B., 2009. Siberian gas venting and the end-Permian environmental crisis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 490–500.
- Tam, N. F. Y., Ke, L., Wang, X. H., & Wong, Y. S. (2001). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 114, 255-263.
- Tan, Y.L., Heit, M., 1981. Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2267–2279.
- Ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W., Rullkötter, J. and Sinninghe Damste, J. S., 1988. "Application of biological markers in the recognition of paleohypersaline environments". In: *Lacustrine petroleum source rocks* (Edited by Fleet A. J., Kelts K., Talbot M. R.), Geological Society Special Publication, 40: 3-26.
- Teixeira, C.A.S., Bello, R.M.S., Almeida, N.S., *et al.*, 2020. Hydrocarbon generation in the Permian Irati organic-rich shales under the influence of the early cretaceous Paraná large igneous province. *Mar. Pet. Geol.* 117, 104410 <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104410>.
- Thomaz Filho, A., Pimentel Mizusaki, A.M., Antonioli, L., 2008. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. *Mar. Pet. Geol.* 25, 143–151.
- Tissot, B., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence: a New Approach to Oil and Gas Exploration*, second ed. Springer Verlag, New York, Heidelberg.

- Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J., & Albrecht, P. (1982). Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄-C₂₇) in sediments and petroleums. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 304-306.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*, first ed. Chapman and Hall, London, pp. 615.
- van de Schootbrugge, B., Quan, T.M., Lindström, S., Püttmann, W., Heunisch, C., Pross, J., Fiebig, J., Petschick, R., Röhling, H.G., Richoz, S., Rosenthal, Y., 2009. Floral changes across the Triassic/Jurassic boundary linked to flood basalt volcanism. *Nat. Geosci.* 2,589–594.
- Varma, A.K., Hazra, B., Mendhe, V.A., Chinara, I., Dayal, A.M., 2015. Assessment of organic richness and hydrocarbon generation potential of Raniganj basin shales, West Bengal, India. *Mar. Petrol. Geol.* 59, 480–490.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim.Cosmochim. Acta* 44, 403–413.
- Wanderley Filho, J. R., Travassos, W. A. S., & Alves, D. B. (2006). O diabásio nas bacias paleozoicas amazônicas – herói ou vilão. *Boletim de Geociências Petrobras*, 14(1), 117-184.
- Wang, Z., Fingas, M., & Page, D. S. (1999). Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843, 369-411
- Wang, D., Song, Y., Liu, Y., Zhao, M., Qi, T., & Liu, W. (2012). The influence of igneous intrusions on the peak temperatures of host rocks: Finite-time emplacement, evaporation, dehydration, and decarbonation. *Computers & Geosciences*, 38, 99–106.
- Wang, D., Manga, M., 2015. Organic matter maturation in the contact aureole of an igneous sill as a tracer of hydrothermal convection. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 120,4102–4112.
- Wang, R., Liu, G., 2015. Variations of concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in coals in response to dike intrusion in the Huainan coalfield in eastern China. *Org. Geochem.* 83–84, 202–214.
- Wakeham, S. G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, 53, 187-205.

- Waples, D. W. (1981). Organic geochemistry for exploration geologists. Burgess Publishing Company.
- Waples, D. W., & Machihara, T. (1991). Biomarkers for geologists: A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. AAPG.
- Yan, B., Abrajano, T.A., Bopp, R.F., Chaky, D.A., Benedict, L.A., Chillrud, S.N., 2005. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7012–7019.
- Youngblood, W.W., Blumer, M., 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1303–1314.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A., 1990. (org.: Raja Gabiglia, G. P. Milani, E. J.) Bacia do Paraná. In: *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. Petrobras, pp. 681–708.
- Zanella, A., Cobbold, P.R., Ruffet, G., Leanza, H.A., 2015. Geological evidence for fluid overpressure, hydraulic fracturing, and strong heating during maturation and migration of hydrocarbons in Mesozoic rocks of the northern Neuquén Basin, Mendoza Province, Argentina. *J. S. Am. Earth Sci.* 62, 229–242.
- Zerfass, H., Chemale Jr., F., Lavina, E.L., 2005. Tectonic control of the Triassic Santa Maria units of the Parana basin, southernmost Brazil, and its correlation to the Waterberg basin, Namibia. *Gondwana Res.* 8 (2), 163e176.
- Zerfass, H., Chemale Jr., F., Schultz, C.L., Lavina, E.L., 2004. Tectonics and sedimentation in southern South America during Triassic. *Sediment. Geol.* 166, 265e292.
- Zhang, T., Liu, S., Cai, G., Puppala, A.J., 2015. Experimental investigation of thermal and mechanical properties of lignin-treated silt. *Eng. Geol.* 196, 1–11.
- Zhenyan, C., Huo, Y., Junsheng, L., Ge, Z., Zhanwen, Z., Baozhu, L., 1999. Relationship between Tertiary volcanic rocks and hydrocarbons in the Liaohe Basin, People's Republic of China. *AAPG Bulletin* 83, 1004–1014.
- Zhu, D., Jin, Z., Hu, W., Song, Y., Gao, X., 2007. Effect of igneous activity on hydrocarbon source rocks in Jiyang sub-basin, eastern China. *J. Pet. Sci. Eng.* 59, 309–320. López, *et al.* *Journal of South American Earth Sciences* 94 (2019) 10222717.

Zumberge, J. E. (1983). Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from the Williston basin. In M. Bjoroy *et al.* (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981* (pp. 738-745).

9 ANEXO – CARTA DE SUBMISSÃO DO ARTIGO.

Geochimica et Cosmochimica Acta

Geochemical variability of organic matter composition in marine shales and siltstones affected by igneous intrusions, Paraná Basin, Brazil

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Article
Keywords:	Paraná Basin; igneous intrusion; organic matter
Corresponding Author:	Jeisson Fabian sanabria vargas, Msc Universidade Federal do Rio Grande do Sul Viçmao, Rio Grande Do Sul BRAZIL
Corresponding Author's Institution:	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
First Author:	Jeisson Fabian Sanabria Vargas, Msc
Order of Authors:	Jeisson Fabian Sanabria Vargas, Msc Marcos Müller Bicca, P.h.D. Henrique Anzolin, MsC Simone Barrionuevo, MsC Wolfgang Kalkreuth, P.h.D. Tais Freitas da Silva, P.h.D.
Abstract:	<p>In this study, we report the geochemical variation in the hydrocarbon composition from shales and siltstones within the Permian sedimentary record influenced by igneous intrusions from the Paraná Basin, Brazil. The samples were collected at varying distances from the intrusion and were analyzed by vitrinite reflectance (VRr), pyrolysis, and biomarker distribution. Based on different lithologies, organic compositions, and distances from the igneous contact, the samples were divided into four distinct groups (A, B, C, and D). The results reveal a distinct thermal gradient, equivalent to the thickness of the intrusion (ca. 18 m), with groups A and B closer to the intrusion (first 17 m), displaying significant thermal alteration of organic matter with VRr between 3.1 to 1.02%, and Tmax from 470 to 437 °C. TOC content is less than 1 wt.%, with S1 and S2 values lower than 0.5 mg HC/g rock. The thermal alteration is also evident through altered biomarker ratios (e.g., Pr/Ph, Ts/(Ts+Tm)), the absence of specific biomarkers (e.g., pristane, phytane), and changes in PAH composition (e.g., dominance of fluoranthene and pyrene). Additionally, distinctive distribution patterns in phenanthrene (P), and methylphenanthrene (MP) isomers reflect the impact of thermal processes, providing insights into the organic matter composition and thermal maturity levels across the different groups. Conversely, samples with a distance of 17.65 m to 33.35 m from the intrusion (groups C and D), have minimal thermal impact, showing stable biomarker ratios and PAH distributions. The findings, not only highlight the complexity of interactions between igneous intrusions and organic matter characteristics, but also represent valuable information for understanding geological processes, enhancing exploration strategies, and reconstructing paleoenvironmental conditions. Further research, including detailed geological analysis and thermal degradation modeling, is recommended for a comprehensive understanding of these processes.</p>

Suggested Reviewers:	Alon Amrani, PHd professor, Hebrew University of Jerusalem alon.amrani@mail.huji.ac.il He is an excellent teacher, highly knowledgeable in the field of organic geochemistry and biomarkers, and is a reference in this type of subjects
	James Brennan, PHd Professor, Dalhousie University JBrenan@Dal.Ca He is an excellent teacher, highly knowledgeable in the field of organic geochemistry and igneous and metamorphic petrology, and is a reference in this type of subjects

Powered by Editorial Manager® and Production Manager® from Aries Systems Corporation

	Elizabeth Canuel, PHd professor, William & Mary Virginia Institute of Marine Science ecanuel@nsf.gov She is an excellent teacher, highly knowledgeable in the field of organic geochemistry , and is a reference in this type of subjects
	Bernard Charlier, PHd Professor, University of Liege b.charlier@cepi.org She is an excellent teacher, highly knowledgeable in the field of organic geochemistry , and is a reference in this type of subjects
	Aaron Diefendorf, PHd Professor, University of Cincinnati aaron.diefendorf@uc.edu He is an excellent teacher, highly knowledgeable in the field of organic geochemistry and biomarkers, and is a reference in this type of subjects.

Article Type: Article

Dear Dr. sanabria vargas,

Your submission entitled "Geochemical variability of organic matter composition in marine shales and siltstones affected by igneous intrusions, Paraná Basin, Brazil" has been received by *Geochimica et Cosmochimica Acta*

You may check on the progress of your paper by logging on to the Editorial Manager as an author. The URL is <https://www.editorialmanager.com/gca/>.

Your username is: jeisson sanabria
If you need to retrieve password details, please go to: [click here to reset your password](#).

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

The Editorial Office
Geochimica et Cosmochimica Acta

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, then you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated Scientific Managing Editor, a tool assisted recommendation, or a combination. For more details see the journal guide for authors.

10 ARTIGO CIENTÍFICO

Geochemical variability of organic matter composition in marine shales and siltstones affected by igneous intrusions, Paraná Basin, Brazil

Jeisson Sanabria*, Marcos Müller Bicca, Henrique Anzolin, Simone Barrionuevo,
Wolfgang Kalkreuth, Tais Freitas da Silva

Institute of Geosciences, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

*e-mail: jeisson.sanabria@ufrgs.br

Abstract

In this study, we report the geochemical variation in the hydrocarbon composition from shales and siltstones within the Permian sedimentary record influenced by igneous intrusions from the Paraná Basin, Brazil. The samples were collected at varying distances from the intrusion and were analyzed by vitrinite reflectance (VRr), pyrolysis, and biomarker distribution. Based on different lithologies, organic compositions, and distances from the igneous contact, the samples were divided into four distinct groups (A, B, C, and D). The results reveal a distinct thermal gradient, equivalent to the thickness of the intrusion (ca. 18 m), with groups A and B closer to the intrusion (first 17 m), displaying significant thermal alteration of organic matter with VRr between 3.1 to 1.02 %, and T_{max} from 470 to 437 °C. TOC content is less than 1 wt.%, with S1 and S2 values lower than 0.5 mg HC/g rock. The thermal alteration is also evident through altered biomarker ratios (e.g., Pr/Ph, Ts/(Ts+Tm)), the absence of specific biomarkers (e.g., pristane, phytane), and changes in PAH composition (e.g., dominance of fluoranthene and pyrene). Additionally, distinctive distribution patterns in phenanthrene (P), and methylphenanthrene (MP) isomers reflect the impact of thermal processes, providing insights into the organic matter composition and thermal maturity levels across the different groups. Conversely, samples with a distance of 17.65 m to 33.35 m from the intrusion (groups C and D), have minimal thermal impact, showing stable biomarker ratios and PAH distributions. The findings, not only highlight the complexity of

interactions between igneous intrusions and organic matter characteristics, but also represent valuable information for understanding geological processes, enhancing exploration strategies, and reconstructing paleoenvironmental conditions. Further research, including detailed geological analysis and thermal degradation modeling, is recommended for a comprehensive understanding of these processes.

Keywords: Paraná Basin, igneous intrusion, organic matter.

1. Introduction

Atypical petroleum systems are recognized by changes in the organic or mineral content of the host rock, caused by the thermal effect of heat dispersion from the igneous intrusion (Senger *et al.* 2017). The thermal effect can be identified through the contact halo, indicating whether the host rock has been subjected to temperatures equivalent to the oil and gas generation window (Zhenyan *et al.*, 1999; Gonzaga *et al.*, 2000; Araújo *et al.*, 2000).

Igneous intrusions can significantly alter the physico-chemical characteristics of organic-rich shale within a basin, both locally and regionally. Understanding this alteration is crucial for estimating the hydrocarbon-generating potential of rocks, establishing a maturation history of the source rock, and characterizing organic matter in sedimentary rocks (Galushkin, 1997; Meyers and Simoneit, 1999; Cooper *et al.*, 2007; Aarnes *et al.*, 2010, 2011; Wang and Manga, 2015; Wang and Liu, 2015; Zanella *et al.*, 2015; Aghaei *et al.*, 2015; Varma *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016). Parameters such as the dimensions of the intrusion, host rock conductivity, porosity, permeability, and the amount of pore fluid involved are considered significant in determining the width of the altered zone (Iyer *et al.*, 2013; Aghaei *et al.*, 2015).

Several studies have documented mineralogical and inorganic geochemical changes in shale linked to intrusions (Meyers and Simoneit, 1999; Aarnes *et al.*, 2010; Perregaard and Schiener, 1979; Simonet *et al.*, 1981; Murchison and Raymond, 1989; George, 1992;

Raymond and Murchison, 1992; Santos *et al.*, 2009; van de Schootbrugge *et al.*, 2009; Wang and Manga, 2015; Aghaei *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016). Although somewhat overlooked, the rapid thermal stress induced by intrusions likely has a significant impact on biomarkers (George, 1992; Svensen *et al.*, 2004, 2009). Further research in this realm could provide valuable insights into understanding changes in biomarker composition corresponding to the thermal aureole. Such a biomarker record could serve to monitor the geothermal maturation of hydrocarbon source rocks (Killops and Massoud, 1992; Bojesen-Koefoed *et al.*, 1997; Marynowski and Simoneit, 2009; Marynowski *et al.*, 2014). When the distance from the igneous intrusions to the host rock decreases, the following observations have been reported: a) progressive increases in vitrinite reflectance (Zhu *et al.*, 2007; Spacapan *et al.*, 2018; Levandowski, 2013); b) loss of organic carbon and a gradual decrease of total organic carbon (TOC wt.%), and parameters derived from Rock Eval pyrolysis (S1, S2, and HI) (Agirrezabala *et al.*, 2014; Spacapan *et al.*, 2018); c) increase in Tmax values and percent of non-fluorescent amorphous organic matter (Alalade and Tyson, 2013; Arora *et al.*, 2017; Spacapan *et al.*, 2018); d) increase in the generation of oil and gas (Aarnes *et al.*, 2011); e) variations in concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons, and aromatic maturity indicator ratios (Wang and Liu, 2015; Arora *et al.*, 2017); g) changes in biomarker stereochemistry (Gilbert *et al.*, 1985; Lenz *et al.*, 2023); and h) changes in the biomarker maturity parameters (Raymond and Murchison, 1992; Farrimond *et al.*, 1996, 1998; Zhu *et al.*, 2007; Arora *et al.*, 2017; Lenz *et al.*, 2023). In the biomarker distribution, thermal reactions (isomerization, aromatization, and cleavage reactions) occur at different rates due to different temperatures, reaching completion at different levels of maturity (Mackenzie *et al.*, 1988). Consequently, biomarkers exposed to rapid temperature increases arising from igneous activity may yield maturation indices that never reach their endpoint or equilibrium value (Raymond and Murchison, 1992; Bishop and Abbott, 1995; Davies, 1997; Farrimond *et al.*, 1996, 1998). Therefore, molecular-maturity parameters do not follow the same trend of maturity as defined by optical methods such

as random vitrinite reflectance measurements (VRr), and often show lower maturity values when compared to VRr (Raymond and Murchison, 1992; Dzou *et al.*, 1995).

Atypical hydrocarbon generation systems are essential in sedimentary basins because the wide distribution of thick magmatic bodies can promote thermal maturation over thick sedimentary successions that host sedimentary rocks rich in organic matter (Heimdal *et al.*, 2018). The Paraná Basin is an extensive intracontinental basin with deposits of Vulcan-sedimentary origin located in southern South America (Milani *et al.*, 2007a), which is one of the richest organic shales in the world, of Permian age, and of great economic interest due to its contribution of natural resources (Araújo *et al.*, 2000).

In some regions, the shales of the Irati Formation (IF) reached thermal maturity for the generation of hydrocarbons due to the influence of a high heat flux caused by igneous intrusions from the Mesozoic magmatism called Serra Geral (Araújo *et al.*, 2000; Bicca *et al.*, 2020; Teixeira *et al.*, 2020). This led to an atypical maturation process of organic matter, which allowed the generation and migration of hydrocarbons (Cerqueira and Santos Neto, 1986; Araújo *et al.*, 2000; Araújo *et al.*, 2005; Souza *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Loutifi *et al.*, 2010; Cioccarri, 2018; Kunrath, 2019).

Therefore, the main goal of this study was to investigate the variation in the chemical and petrographic composition of organic matter in the shales, limestones, and siltstones of the IF, situated around an intrusion in the southern Paraná Basin near the Santa Terezinha deposit region. By integrating diverse biomarker parameter ratios, including variations in polycyclic aromatic hydrocarbons, the results offer comprehensive insights into the petrographic and geochemical variation of organic matter within the IF in the study area. Furthermore, the interpretation of saturated and aromatic biomarkers provides an overview of organic matter input.

The research utilized various geochemical parameters, including (TOC), (S₂), T_{max}, (HI), as well as petrographic analysis, VRr and biomarkers from saturated and aromatic fractions. In contrast to previous basin studies, which predominantly focused on hydrocarbon generation potential, this research elucidates the impact of intrusions on

the petrographic and geochemical variation of organic matter, offering valuable insights into the interaction of igneous intrusions and their effects on biomarkers in the area.

2. Geological setting

The Paraná Basin is an intracratonic Paleozoic vulcan-sedimentary basin filled by a vulcanic-sedimentary sequence situated in the southern part of Brazil (Fig. 1A), covering an extensive area of approximately 1.5 million square kilometers located in the central-southern region of Brazil (Milani *et al.*, 2007b) and adjacent parts of Uruguay and Argentina. The basin's development occurred during the Paleozoic and part of the Mesozoic eras, with sedimentary rocks from the Ordovician Period to the Cretaceous. It has an elongated oval shape oriented in the NNE-SSW direction. It reaches a thickness of up to 7,000 meters in its depocenter, composed of sedimentary and igneous rocks deposited over the proterozoic blocks (Zalan *et al.*, 1990).

The stratigraphic units of the Paraná Basin have been divided into six regional supersequences by Milani *et al.* (1994): Rio Ivai (Upper Ordovician to Lower Silurian), Paraná (Lower Devonian to Upper Devonian), Gondwana I (Upper Carbonic to Upper Permian), Gondwana II (Middle Triassic to Late Triassic), Gondwana III (Late Jurassic to Lower Cretaceous), and Bauru (Lower Cretaceous to Upper Cretaceous) (Fig. 2). The first three supersequences are characterized by sedimentary successions, representing transgressive-regressive cycles associated with relative sea-level fluctuations in the Paleozoic. The latter three, correspond to continental sedimentary packages linked to igneous rocks in the Gondwana III Supersequence, where dikes and sills penetrated the entire sedimentary sequences (Milani *et al.*, 1994). Aside from base-level changes, the basin has undergone significant periods of structural reactivation related to Gondwana orogenic processes (Milani and Ramos, 1998; Zeffass *et al.*, 2004, 2005; Milani and de Wit, 2008).

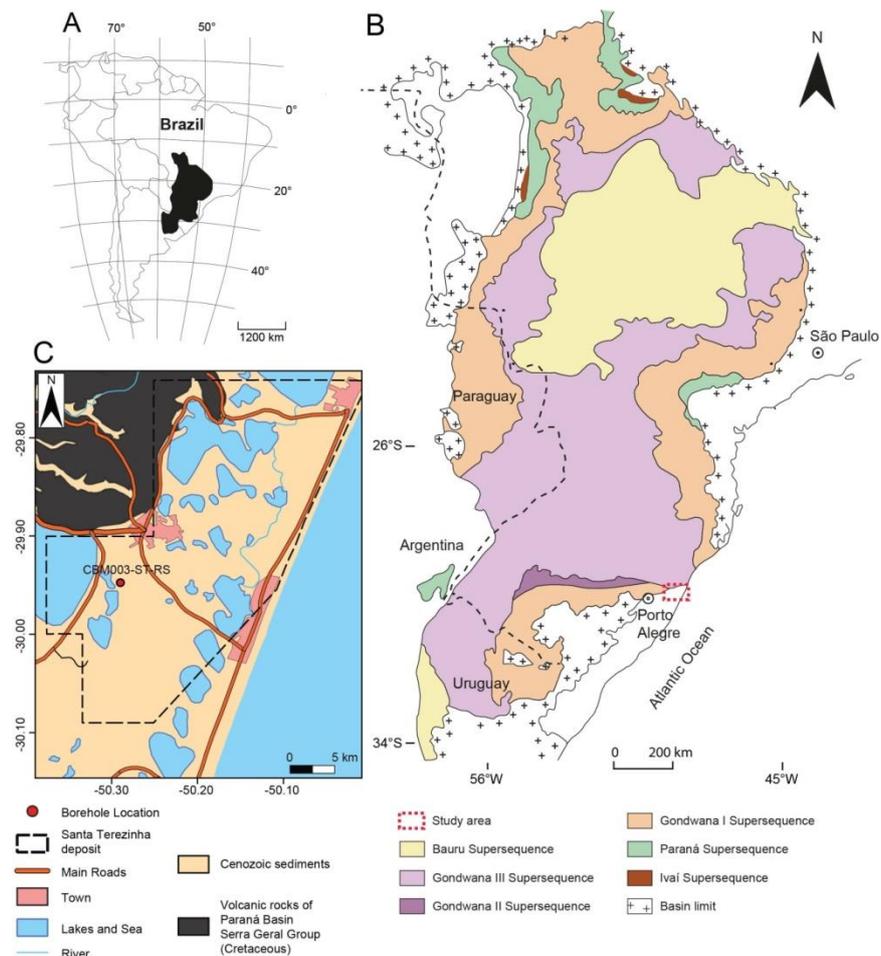


Fig. 1. Location of the well-sampled CBM-003-RS-ST, Santa Terezinha deposit, Rio Grande do Sul, Brazil.

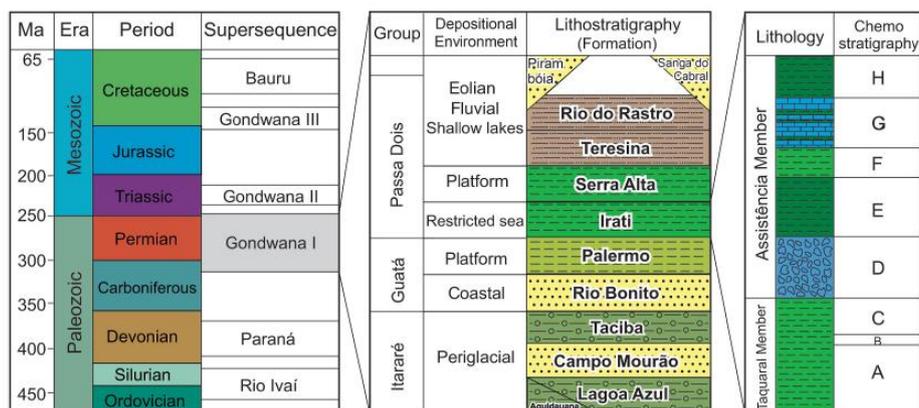


Fig. 2. Simplified stratigraphic chart of the Parana Basin with emphasis on supersequence Gondwana I, showing the Taquaral and Assistência Members from the Irati Formation (modified from Milani *et al.*, 2007) and its chemostratigraphic units based on Reis *et al.* (2018).

2.1 Gondwana I Supersequence

The IF is part of the Gondwana I Supersequence, representing a depositional interval from Late Carboniferous to Early Triassic showing significant cyclical variations in climate during its deposition. It evolved from a sedimentation context influenced by glaciers at the base to an interior continental deposition dominated by dune fields at the top. This sequence contains the most significant volume of sedimentary rocks in the basin, with a thickness of up to 2,500 meters at the depocenter, and includes the Itararé, Guatá, and Passa Dois groups (Milani *et al.*, 1994).

2.1.1 Irati Formation

The Passa Dois Group is composed of the Irati, Serra Alta, Teresina, and Rio do Rasto formations (Milani and Zalán, 1999). At the base, it documents a unique moment in the basin's evolution, characterized by restricted water circulation that led to the development of a hypersaline environment. Under these conditions, carbonates and evaporites accumulated in the northern portion, while bituminous shales in the southern part of the basin have organic contents reaching high levels of around 23%, indicating excellent potential as a hydrocarbon source in the area (Milani *et al.*, 1994).

The sediments of the IF were deposited in conditions of a restricted sea, consisting of shales, bituminous shales, sandstone, limestones, carbonate, and salts, indicating a complex basin geometry with confined gulfs and bays of varying depths and salinities (Milani *et al.*, 1994). The lower section of the formation comprises the Taquaral Member, which was deposited in an open marine environment mainly composed of shales, and the upper member is called Assistência Member, which is characterized by a section of carbonates interbedded with bituminous shales deposited in a restricted marine environment (Santos Neto, 1993; Milani *et al.*, 1994).

2.1.2. Synthesis of previews geochemical and petrographic studies in the Irati Formation effected by igneous intrusions

The extent of the thermal influence of a given igneous intrusion in a source rock can reach up to one or two times the thickness of the intrusion (Galushkin, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Cioccarri and Mizusaki, 2019; Teixeira *et al.*, 2020; Bicca *et al.*, 2020, 2022). Factors such as the type of magma (composition), host rock, and temperature of both, along with thermal conductivity, volume of interstitial water, development of convection cells, time, and previous organic matter maturation, can also influence the extent of the thermal impact on the host rock, especially in the case of sills (Barker *et al.*, 1998; Santos *et al.*, 2009). Furthermore, the thermal effects may differ between dikes and sills (Santos *et al.*, 2009).

Pre-Cretaceous units of the Paraná Basin are cut by igneous intrusions dated between 138 and 127 Ma caused by the Serra Geral Magmatism (Renne *et al.*, 1992; Peate, 1997). The sills and dykes with thicknesses ranging from a few centimeters to hundreds of meters. Previous studies have shown that the heat generated by sills caused the synchronous generation and migration of hydrocarbons associated with the IF rocks, characterized by an atypical petroleum system (Araújo *et al.*, 2000). Rodrigues (1995) reported the presence of contact halos with thicknesses exceedingly about 170% of the sill. It is worth noting that the hydrocarbon generation process typically occurs between 80% and 140% of the thickness of the intrusive igneous body (Sousa *et al.*, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2009; Bicca *et al.*, 2022).

The magmatism increased the geothermal gradient and induced the maturation of organic matter and the generation of hydrocarbons; otherwise, with current depths (< 3 km), the formation would not have been able to develop temperature conditions for generation (Thomaz Filho *et al.*, 2008; Loufi *et al.*, 2010). This way, the hydrocarbon generation by the IF, and migration associated with the Serra Geral magmatism, characterize an unconventional petroleum system (Araújo *et al.*, 2000; Thomaz Filho *et al.*, 2008; Loutfi *et al.*, 2010).

Thermal Alteration Index (TAI) analyses of shale samples from the IF, obtained from wells drilled in the states of Rio Grande do Sul and Santa Catarina, have revealed contact halos equivalent to three times the thickness of the intrusion (Quadros, 1976). However, other geochemical evidence suggests that the thermal influence on the IF is directly proportional to the thickness of the intrusive igneous body (Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos Neto & Cerqueira, 1990; Santos Neto, 1993; Araújo *et al.*, 2000).

Investigations conducted in the Santa Terezinha deposit (Collares, 2015, Bicca *et al.*, 2022), situated in the southeastern region of the Parana Basin, have revealed that the IF samples exhibited generally low levels of total organic carbon (TOC) (<1.0 wt%). Concerning the maturity of the samples, in cases where there was no influence from intrusive igneous activities, the VRr values predominantly ranged between 0.6% and 1.0% at depths ranging from 600 to 850 m (Araújo *et al.*, 1995; Kalkreuth *et al.*, 2008; Kalkreuth *et al.*, 2013, Lenz *et al.*, 2023). Findings by Bicca *et al.* (2020) suggest that samples exhibiting VRr values within the 0.8% to 1.0% range might have undergone temporary heating (not exceeding 10 °C of the natural geotherm) due to an elevation in the geothermal gradient during the period of magmatic activity. However, when impacted by the heat generated by intrusive igneous occurrences, these values can reach as high as 5.15% (VRr) (Araújo *et al.*, 1995). In the organic-rich shales of the IF, the thermal halos typically extend over distances ranging from slightly greater than the thickness of the diabase (approximately 14% larger) (Sousa *et al.*, 1997) to two times the thickness of the diabase body (Sousa *et al.*, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2009; Bicca *et al.*, 2022).

3. Materials and methods

3.1 Samples

A set of sixty-six samples were collected from the IF located below the diabase, mainly composed of siltstone, limestone, and shale, at depths ranging from 473.9 m to 506.7 m, being collected every 50 cm to ensure representative sampling. The samples were

obtained from the core profile of the CBM-003-ST-RS well (Fig. 3), which was drilled in the Santa Terezinha region located in the Rio Grande do Sul state of southern Brazil (Fig. 1C). Above the Irati Formation there is an intrusion with 18 m of thickness.

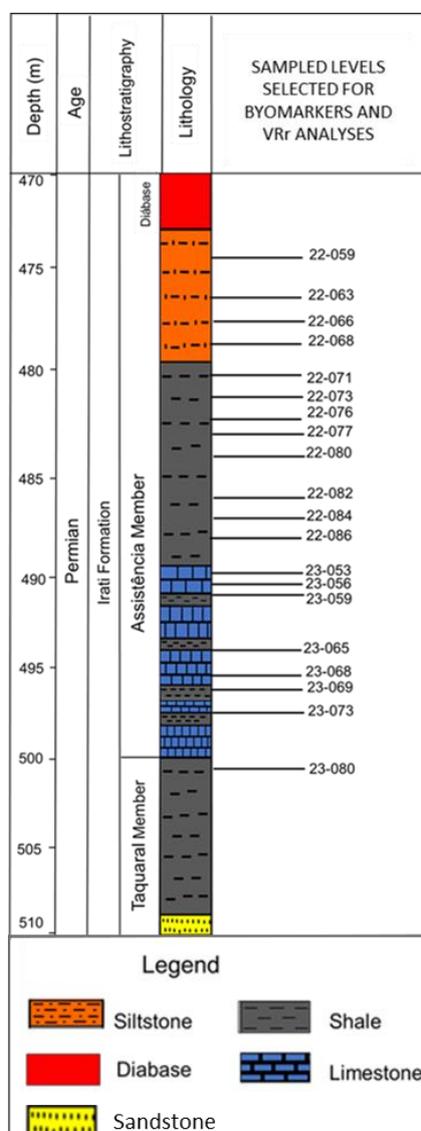


Fig 3. Lithological profile for the well CBM-003-ST-RS, including the selected sample levels for biomarker and VR analysis.

3.2 Pyrolysis

The first step was to conduct routine pyrolysis to determine the geochemical characteristics of the samples. HAWK[®] pyrolysis unit (WildCat Technologies) was used

for determination of organic geochemical properties of the samples. . The analyses were performed with 100 mg of sample (< 250- μ m grain size) by heating the sample in an inert atmosphere and by applying carrier gas (e.g., helium) to sweep thermal degradation products of organic matter (pyrolysates) to Flame Ionization Detector (FID) and Infrared (IR) Cell for detection of hydrocarbons and non-hydrocarbons (CO₂ and CO), respectively. In a classical pyrolysis cycle, pyrolysis is run at 300 °C for three minutes to release free hydrocarbons (S1, mg HC/g rock), then at 25 °C/min up to 650 °C to detect hydrocarbons released by kerogen decomposition (S2, mg HC/g rock) and oxygen-containing compounds, S3 (mg CO₂/g rock) is also a product of kerogen decomposition (Behar *et al.*, 2001; Langford and Blanc-Valleron, 1990). The Hydrogen Index (HI) and Oxygen Index (OI) are calculated as $100 \cdot S2/TOC$ and $100 \cdot S3/TOC$, respectively. The pyrolysis temperature at which hydrocarbon generation is at maximum is recorded as Tmax (°C). The oxidation program was 300 °C isothermal for 30 s followed by a 25 °C/min ramping from 300 °C to 850 °C, held isothermal for 5 min at 850 °C.

3.3 Vitrinite Reflectance Analyses (VRr)

The VRr analysis was performed following the international standard ISO 7404-5:2009. From the total of 66 samples collected from the IF, VRr analysis was conducted on 20 samples, which were selected based on variations in the TOC, as well as in the S1 and S2 parameters, making them representative in the profile. The sample preparation involved initially crushing the rocks and selecting particles ranging between 0.25 and 0.80 mm in size. These particles were then embedded in epoxy resin to form plugs, which were subsequently ground and polished. The VRr measurements were conducted on vitrinite particles using reflected white light without a polarizer, at a 500 \times magnification, using a LEICA DM6000 M microscope, and immersion oil. Before each analysis, the microscope was calibrated using a precision yttrium aluminum-garnet standard with a reflectance value of 0.895 %, and an optical black (zero) glass. The analysis was carried out using the FOSSIL program software.

3.4 Sample extraction

Eighteen samples were selected for extraction and biomarker analysis based on pyrolysis and VRr results. The extraction process was carried out using dichloromethane and methanol mixture in a Soxhlet system. The extractable organic matter (EOM) was evaporated to dryness, providing a gravimetric weight of the total EOM.

The organic extracts were subsequently fractionated using open-column liquid chromatography of activated silica gel. The saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, and polar compounds were collected by successive elution with solvents of increasing polarity: *n*-hexane (20 mL), followed by 20 mL of *n*-hexane/toluene (3:2), and 10 mL of toluene/methanol (1:1), respectively.

3.5 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

The saturated and aromatic hydrocarbons were analyzed using an Agilent Technologies gas chromatograph (Palo Alto, CA, USA) model 7890A, equipped with an automatic sampler and coupled to a quadrupole 5975 MDS mass spectrometer. Helium (He) was used as the carrier gas at a constant 1.2 mL/min flow rate. A capillary column Agilent Technologies (USA) DB-5 (5% phenyl, 95% methyl silicone, 30 m × 0.25 mm ID, and film thickness of 0.25 µm) was employed. The injector temperature was set at 290 °C.

Analyses were performed by full scan and selective ion monitoring (SIM) with ions *m/z* 85, 191; 217 and 218 for saturated hydrocarbons, and by full scan for aromatic hydrocarbons. In full scan mode, the GC temperature programming was initially held at 40 °C for 1 minute and then ramped to 300 °C at 6 °C/min, which was the final holding for 25 minutes. In SIM mode, the GC temperature programming was initially held at 80 °C for 3 min and then ramped to 150 °C at 35 °C/min and 310 °C at 3 °C/min (15 min hold). The ion source temperature was held at 280 °C; the interface temperature was 300°C. The quadrupole temperature was 150 °C, and the ionization voltage was 70 eV. Compounds were identified based on their retention time, mass spectra, and data from

the literature. Biomarker ratios were calculated using peak areas from the selected mass chromatograms.

4. Results

Based on different lithology, organic composition, and position at specific intervals about the igneous contact, the samples were divided into four distinct groups (A, B, C, and D). Group A is positioned at the top of the Assistência Member between the depths of 474.5 and 478.7 m (Fig. 4), near the contact with the igneous rock, and is primarily composed of siltstones, and small amounts of fine sandstones. Group B is between the depths ranging from 480.4 to 487.8 m and consists mainly of homogeneous and low bituminous shales. Group C correspond to the depths between 488.73 and 498.1 m and is composed primarily of intercalation of limestones and bituminous dark shales, related to the base of the Assistência Member (Fig. 4). And Group D comprises samples from the superior part of the Taquaral Member and is predominantly composed of gray low bituminous shales in depths ranging from 501 to 506.7 m (Fig. 4).

Each group of samples provided different characteristics related to organic composition, reflecting not only the depositional conditions but also showing a relationship with the intrusion heating. The differences between the groups are presented and discussed in detail below.

4.1 Pyrolysis and vitrinite reflectance

The TOC values showed a wide variability ranging from 0.31 to 4.27 wt.% (Table 1 and Fig. 4). The higher values were found in the samples from Group C corresponding an interval of 10 m with a depth between 488.73 and 498.05 m (Fig. 4 and Table 1). Group D shows a growing trend towards the top of the interval, ranging from 501 to 506.7 m (Fig. 4). The samples of groups A and B showed a similar vertical pattern of TOC values, with values lower than 1.0 wt.% (Table 1 and Fig. 4).

The free hydrocarbons (S1) present in the samples comprise values ranging from 0.01 to 1.61 mg HC/g rock (Table 1). Another crucial parameter, the potential hydrocarbon

generation (S₂), varied significantly, with values ranging from 0.03 to 17.43 mg HC/g rock (Fig. 4 and Table 1). Notably, the maximum S₂ value of 17.43 mg HC/g rock was recorded at a depth of 491 m at the top of the interval of Group C, which is mainly composed of interbedded limestone and shale. The Hydrogen Index (HI) exhibited its highest value of 408 mg HC/g TOC at the same depth, emphasizing the hydrocarbon potential of the samples in Group C, while Groups A and B showed lower values between 9 and 58 mg HC/g TOC, and samples that corresponded to Group D showed values between 63 and 332 mg HC/g TOC, marking an increasing trend towards the top of the interval.

Kerogen analysis based on the HI values indicated a predominance of Type IV kerogen at the top, primarily comprising groups A and B (Fig. 5). However, the Group C displayed a mixture of kerogen types I, II, and III (Fig. 5), while Type III kerogen predominance was observed at the base of the Irati Formation (Group D), showing only two samples in contact with the Assistência member with values correspondent to Type II kerogen (Fig. 4).

The T_{max} and VR_r were used to evaluate the maturity levels. The T_{max} values show a linear trend, with values ranging from 429 to 441 °C in sample from groups D and C. At the bottom of Group B, values start to increase from 442 °C to 472 °C, reaching their maximum value at 481 m, where there is an abrupt fall in the T_{max} up to a value of 360 °C related to the lower S₂ concentrations (<0.1 mg HC/g rock) ongoing in group A with values between 329 °C and 340 °C (Fig. 4 and Table 1). Nevertheless, the VR_r was measured in only 20 samples from the IF, the results demonstrated a gradual increase in VR_r with proximity to the intrusion, with values between 0.65 and 3.11% (Fig. 4 and Table 2), reaching a maximum value of 3.11 at a depth of 474.5 m at the top of Group A. This suggests a direct influence of the igneous intrusion on the IF, with higher VR_r values observed in closer proximity to the intrusion, and a more uniform behavior throughout the formation (Fig. 4). Both thermal parameters indicate that the influence of the igneous intrusion ended near the top of samples from Group C, meaning that the samples below

this point were not thermally affected, and reached the oil window of generation (Fig. 4 and Table 1).

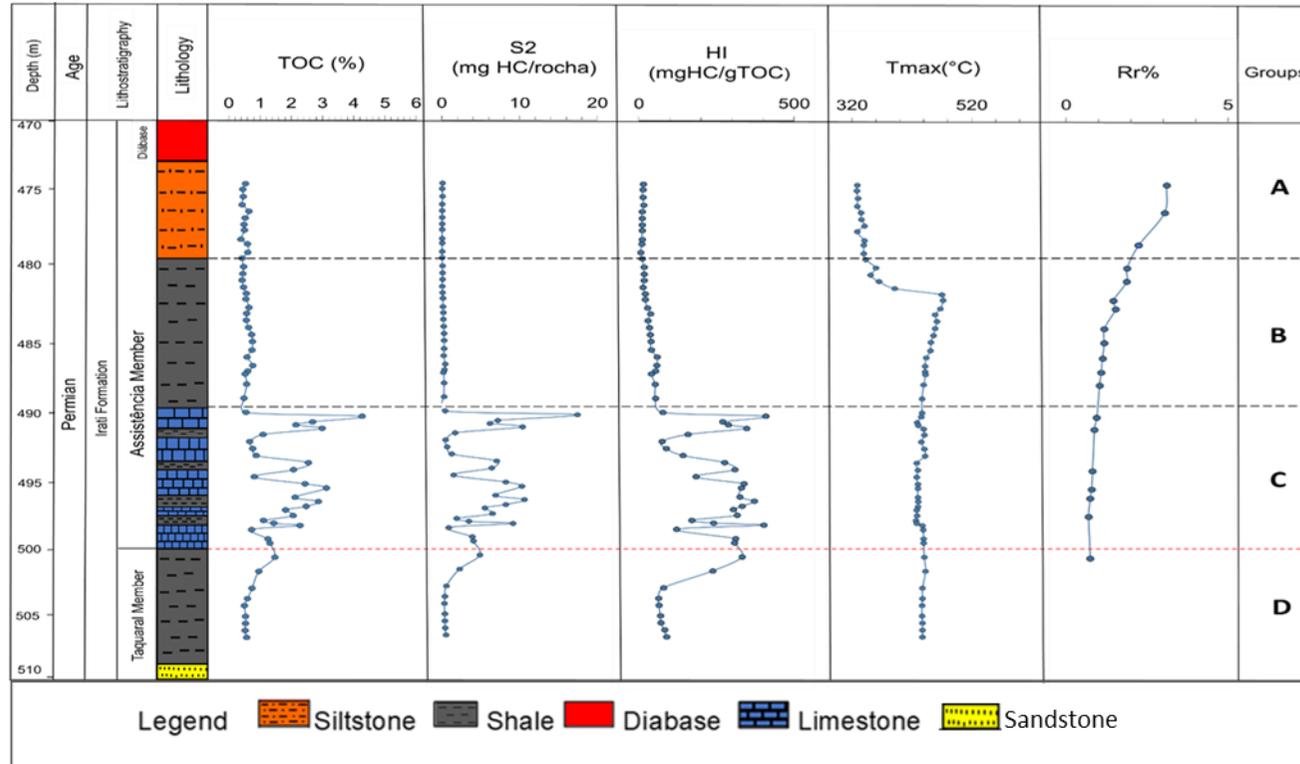
Table 1: Pyrolysis results for all samples from Irati Formation. TOC (wt%): Total organic carbon; S1(mg HC/g rock): Free hydrocarbons; S2 (mg HC/g rock): Remaining hydrocarbon potential; S3 (mg CO₂/g rock): CO₂ from cracking of organic matter; Tmax (°C): Peak pyrolysis temperature; HI (mg HC/g TOC): Hydrogen index; OI (mg CO₂/g TOC): Oxygen index; PI: Production index.

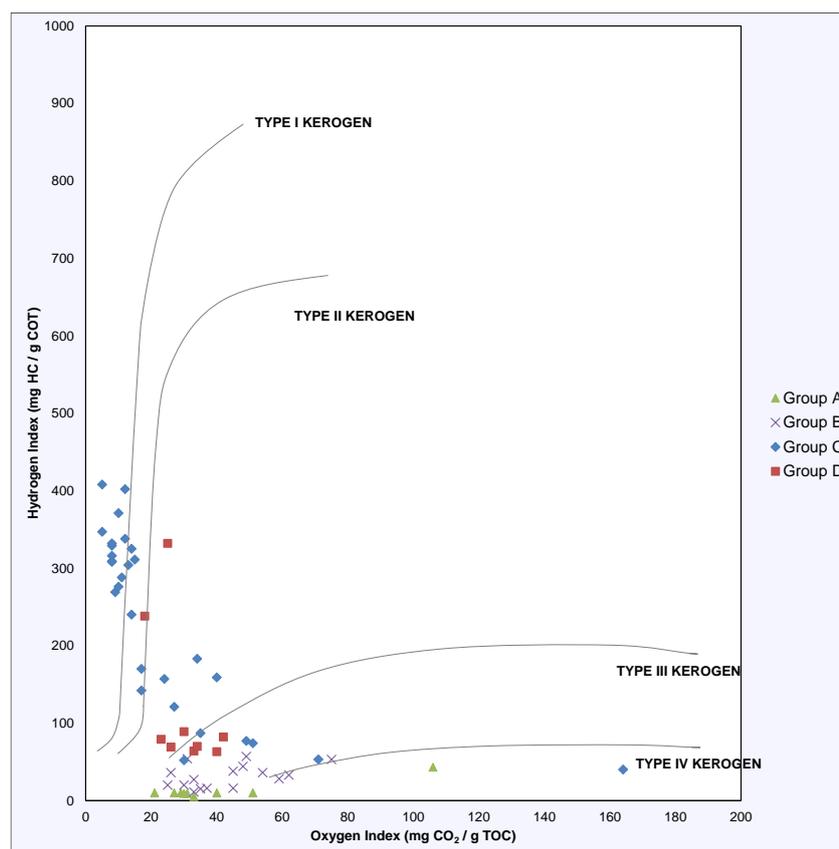
Sample	Depth (m)	Intrusion Distance (m)	TOC	S1	S2	S3	HI	OI	PI	Tmax	Group
22-059	474.50	1.15	0.53	0.05	0.08	0.14	14	27	0.61	329	
22-060	474.90	1.55	0.45	0.05	0.06	0.20	12	43	0.51	328	
22-061	475.43	2.08	0.46	0.03	0.08	0.20	12	42	0.50	330	
22-062	476.00	2.65	0.43	0.04	0.05	0.17	15	39	0.71	329	
22-063	476.46	3.11	0.65	0.03	0.06	0.14	10	21	0.44	335	A
22-064	476.94	3.59	0.52	0.03	0.05	0.12	10	23	0.54	336	
22-065	477.40	4.05	0.49	0.02	0.05	0.14	10	29	0.49	341	
22-066	477.80	4.45	0.50	0.02	0.05	0.16	10	32	0.54	329	
22-067	478.45	5.10	0.39	0.02	0.04	0.20	10	51	0.54	341	
22-068	478.77	5.42	0.59	0.03	0.05	0.18	9	30	0.54	340	
22-069	479.37	6.02	0.61	0.02	0.03	0.12	5	19	0.49	340	
22-070	479.80	6.45	0.43	0.02	0.05	0.18	10	40	0.56	343	
22-071	480.40	7.05	0.47	0.02	0.07	0.18	16	37	0.53	360	
22-072	480.90	7.55	0.45	0.02	0.08	0.14	16	30	0.38	351	
22-073	481.35	8.00	0.43	0.02	0.07	0.21	16	48	0.40	365	
22-074	481.85	8.50	0.47	0.02	0.06	0.23	13	48	0.31	391	
22-075	482.30	8.95	0.56	0.02	0.10	0.17	20	30	0.29	470	
22-076	482.70	9.35	0.55	0.02	0.13	0.16	20	25	0.30	472	
22-077	483.30	9.95	0.65	0.03	0.16	0.20	27	33	0.24	468	B
22-078	483.72	10.37	0.57	0.04	0.21	0.16	37	28	0.19	459	
22-079	484.20	10.85	0.56	0.02	0.18	0.39	28	59	0.20	462	
22-080	484.70	11.35	0.63	0.03	0.25	0.39	34	54	0.11	459	
22-081	485.20	11.85	0.73	0.03	0.27	0.41	36	54	0.11	456	
22-082	485.70	12.35	0.75	0.02	0.30	0.34	38	45	0.09	452	
22-083	486.30	12.95	0.74	0.02	0.30	0.42	40	66	0.08	451	
22-084	486.80	13.45	0.58	0.03	0.26	0.20	58	26	0.07	444	

22-085	487.40	14.05	0.77	0.02	0.42	0.30	57	49	0.07	442	
22-086	487.80	14.45	0.61	0.03	0.36	0.50	53	75	0.10	442	
23-052	488.00	14.65	0.52	0.02	0.21	0.86	40	164	0.11	443	
23-053	488.73	15.38	0.57	0.03	0.30	0.17	52	30	0.10	440	
23-054	489.73	16.38	0.49	0.03	0.27	0.35	53	71	0.12	437	
23-055	490.73	17.38	0.55	0.05	0.42	0.27	77	49	0.13	437	
23-056	491.00	17.65	4.27	1.61	17.43	0.24	408	5	0.10	436	
23-057	491.40	18.05	2.68	0.59	7.20	0.25	269	9	0.08	429	
23-058	491.62	18.27	2.14	0.53	6.18	0.24	288	11	0.08	431	
23-059	491.87	18.52	2.99	0.65	10.37	0.18	347	5	0.06	440	
23-060	492.30	18.95	1.09	0.11	1.72	0.27	157	24	0.07	441	
23-061	492.80	19.45	0.67	0.05	0.50	0.34	74	51	0.10	436	
23-062	493.30	19.95	0.77	0.06	0.67	0.27	87	35	0.10	441	C
23-063	493.80	20.45	0.88	0.10	1.25	0.16	142	17	0.08	442	
23-064	494.30	20.95	2.55	1.60	7.05	0.26	276	10	0.20	428	
23-065	494.80	21.45	2.07	1.24	6.41	0.18	309	8	0.17	430	
23-066	495.30	21.95	0.81	1.36	1.49	0.28	183	34	0.55	428	
23-067	495.80	22.45	2.44	1.53	8.25	0.30	338	12	0.17	430	
23-068	496.10	22.75	3.12	1.21	10.27	0.27	329	8	0.11	430	
23-069	496.75	23.40	2.12	1.01	6.90	0.31	325	14	0.13	430	
23-070	497.05	23.70	2.87	1.03	10.65	0.29	371	10	0.10	431	
23-071	497.40	24.05	2.47	0.80	8.23	0.20	332	8	0.10	430	
23-072	497.65	24.30	1.82	0.88	5.54	0.25	304	13	0.15	428	
23-073	498.05	24.70	2.06	0.47	6.50	0.18	316	8	0.07	429	
23-074	498.40	25.05	1.11	0.20	1.89	0.19	170	17	0.11	427	
23-075	498.60	25.25	1.44	0.61	3.47	0.21	240	14	0.16	428	
23-076	498.75	25.40	2.28	0.58	9.15	0.29	402	12	0.06	438	
23-077	499.05	25.70	0.73	0.07	0.89	0.20	121	27	0.08	439	
23-078	499.70	26.35	1.26	0.17	3.93	0.20	311	15	0.05	440	
23-079	500.00	26.65	1.31	0.18	4.04	0.12	308	8	0.05	440	
23-080	501.00	27.65	1.47	0.17	4.90	0.37	332	25	0.04	441	
23-081	502.00	28.65	0.96	0.12	2.28	0.18	238	18	0.05	443	
23-082	503.20	29.85	0.74	0.05	0.58	0.17	79	23	0.09	438	
23-083	503.95	30.60	0.60	0.03	0.38	0.24	63	40	0.09	438	
23_84	504.45	31.10	0.50	0.03	0.33	0.17	64	33	0.10	437	D
23-085	505.20	31.85	0.54	0.03	0.37	0.14	69	26	0.09	437	
23-086	505.70	32.35	0.53	0.03	0.37	0.18	70	34	0.08	438	
23-087	506.20	32.85	0.52	0.03	0.43	0.22	82	42	0.07	438	
23-088	506.70	33.35	0.57	0.03	0.51	0.18	89	30	0.05	438	

Table 2. Vitrinite Reflectance results.

Sample	Depth (m)	Intrusion Distance (m)	Vitrinite Reflectance %	Group
22-059	474.50	1.15	3.11	
22-063	476.46	3.11	3.04	
22-066	477.80	4.45	2.52	A
22-068	478.77	5.42	2.24	
22-071	480.40	7.05	1.89	
22-073	481.35	8.00	1.88	
22-076	482.70	9.35	1.45	
22-077	483.30	9.95	1.52	
22-080	484.70	11.35	1.17	B
22-082	485.70	12.35	1.15	
22-084	486.80	13.45	1.12	
22-086	487.80	14.45	1.07	
23-053	488.73	15.38	1.03	
23-056	491.00	17.65	0.84	
23-059	491.87	18.52	0.87	
23-065	494.80	21.45	0.81	C
23-068	496.10	22.75	0.78	
23-069	496.75	23.40	0.75	
23-073	498.05	24.70	0.69	
23-080	501.00	27.65	0.65	D





4

5 **Fig.5.** Van Krevelen type diagram with the distribution of analyzed samples from the Irati
6 Formation, Paraná Basin, Brazil.

7

8 **4.2. Bulk composition**

9 Eighteen samples were selected to biomarker analyses, correspond to: 3 samples from
10 Group A; 7 samples from Group B; 7 samples from Group C; and one sample from Group
11 D. These samples were selected previously because they clearly showed variations in
12 TOC and VRr in the profile of well CBM-003-ST-RS.

13 The bulk composition of the organic matter extract obtained by the proportions of each
14 fraction (saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, and polar compounds) after
15 the liquid chromatography and the organic extract yield are shown in the Table 3. The
16 organic extract yield is higher in Group C, reaching up to a maximum value of 4.95 mg/g
17 dry sediment in the sample 23-056, at a depth of 491 m and TOC around 4.27 wt.%
18 (Table 1 and Table 3), with the igneous intrusion distance between 17.6 and 22.7 m
19 (Table 3). The organic extract yield remained very low in the samples with <14.45 m

20 away from the intrusion correspondent to groups A and B, with values of (< 0.01–0.45
 21 mg/g dry sediment), and relatively low in Group D in the sample 23-080 with an intrusion
 22 distance of 27.6 m correspondent to the top of Taquaral Member, with values of 0.88
 23 mg/g dry sediment.

24

25 **Table 3:** Organic extract yields (EOM) and percentage of saturated hydrocarbons (SAT),
 26 aromatic hydrocarbons (ARO), and polar compounds (POL).

Sample	Depth (m)	Intrusion Distance (m)	EOM (mg/g dry sediment)	SAT (%)	ARO (%)	POL (%)	Group
22-059	474.50	1.15	< 0.01	31.03	68.91	nd	A
22-063	476.46	3.11	0.02	5.88	58.82	35.30	
22-068	478.77	5.42	< 0.01	54.16	37.50	8.33	
22-071	480.40	7.05	0.02	42.10	47.36	10.50	B
22-076	482.70	9.35	0.45	66.66	30.00	3.33	
22-077	483.30	9.95	0.26	36.10	25.00	38.80	
22-080	484.70	11.35	0.09	31.37	31.37	37.30	
22-082	485.70	12.35	0.05	25.86	65.51	8.62	
22-084	486.80	13.45	0.09	35.82	31.34	37.30	
22-086	487.80	14.45	0.15	26.60	28.33	45.00	
23-053	488.73	15.38	0.22	46.42	53.57	nd	C
23-056	491.00	17.65	4.95	37.67	25.51	36.80	
23-059	491.87	18.52	0.21	30.61	20.40	49.00	
23-065	494.80	21.45	3.56	36.66	23.70	39.60	
23-068	496.10	22.75	4.28	43.45	2.19	54.40	
23-069	496.75	23.40	1.79	58.17	41.82	nd	
23-073	498.05	24.70	2.29	62.05	37.94	nd	
23-080	501.00	27.65	0.88	45.81	20.71	33.50	D

27

28 4.3 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

29 4.3.1. *N*-Alkanes and isoprenoids

30 The distribution of *n*-alkanes and isoprenoids in the IF reveals the absence of these
 31 compounds in two samples of Group A closest to the intrusion, specifically in samples
 32 22-059 and 22-063, but show the presence of alkanes in the sample 23-068 with range
 33 from *n*-C19 to *n*-C32 (5.42 m distance from intrusion). This sample also showed low

34 abundance of pristane (Pr) and phytane (Ph) (Fig. 6 and Table 4) with value of 0.88 to
35 the ratio Pr/Ph.

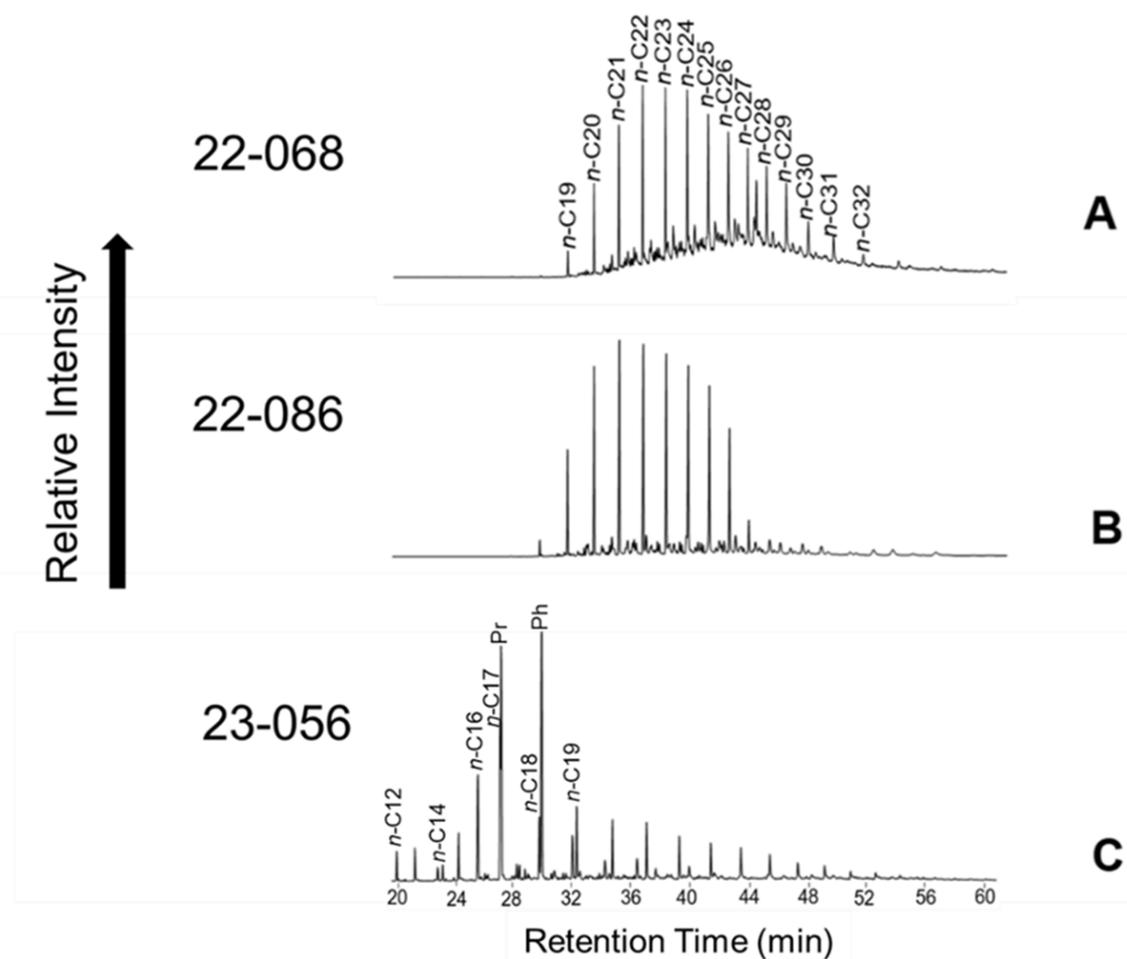
36 The samples from the group B, at distances from the igneous intrusion spanning 7.05 m
37 to 14.45 m, exhibit predominance of *n*-paraffins in the range from *n*-C20 to *n*-C27 (Fig.
38 6), and lower abundance of pristane and phytane (Table 4), except to sample 22-077,
39 which these compounds are absent.

40 Samples from the Group C, with intrusion distances ranging from 14.45 to 24.65 m,
41 showed a very distinctive distribution of *n*-alkanes with high abundance of compounds
42 with low molecular weight, between *n*-C11 and *n*-C20 (Fig. 6), and a clear predominance
43 of pristane and phytane over the *n*-alkanes; notably, phytane predominated over
44 pristane, with Pr/Ph ratios between 0.17 and 0.62, as showed in the Figure 6 and Table
45 4. The absence of pristane and phytane was only observed in the sample 23-059 within
46 Group C.

47 The sample 23-080, correspondent to the top of the Taquaral member (Group D), does
48 not show the presence of *n*-alkanes and isoprenoids.

49

50



51

52 **Fig. 6.** Partial m/z 85 mass chromatograms showing the distribution of n -alkanes of the
 53 representative samples from the well CBM-003ST-RS. (Group A) sample 22-068; (Group B):
 54 sample 22-086; (Group C): sample 23-056.

55

56 4.3.2 Terpanes

57 Tricyclic and pentacyclic terpanes are present in all samples, except to 22-059 and 22-
 58 063 close to the intrusion. It was also observed the predominance of pentacyclic
 59 terpanes (Hopanes) over tricyclic (Tric) and tetracyclic compounds. Notably, there is a
 60 predominance of $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30-norhopane (H29) and $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopane (H30)
 61 in Group A, specifically the sample 22-068, which shows altered and depleted terpanes
 62 in the zone nearest to the intrusion (Fig. 7).

63 There are clearly differences in the terpanes distribution between samples. The sample
64 from Group A showed the presence of tricyclic and pentacyclic terpanes with a
65 predominance of H30 and H29 and a low abundance of gammacerane.

66 The gammacerane/hopane ratio (Gam/H30) in groups A and B exhibits low values,
67 ranging from 0.04 to 0.20 (Table 4). However, in Group C, within the stratigraphic
68 intercalation of carbonate and shale levels, there is a consistent increase in
69 gammacerane abundance, with the ratio reaching values around 1.59. On the other
70 hand, in the shale beds of Group D, corresponding to the Taquaral Member, the
71 gammacerane remains relatively low, around 0.08.

72 The transition from Group A to Group B demonstrates a systematic increase in the
73 relative abundance of C27 17 α -trisorhopane (Tm) over C27 18 α -trisnorhopane (Ts).
74 In groups C and D, these parameters show similar results (Fig. 7 and Table 4).

75 The Ts/(Ts + Tm) ratio in the sample from Group A (22-068) showed value of
76 approximately 0.44, situated 5.4 meters from the igneous intrusion (Fig. 8 and Table 3).

77 In Group B, two primary subgroups of samples are observed. The first subgroup,
78 positioned between 5.4 and 11.35 meters from the intrusion, exhibits Ts/(Ts + Tm) ratio
79 values ranging from 0.25 to 0.49. The second subgroup, located further away, displays
80 low values of the Ts/(Ts + Tm) ratio, ranging from 0.03 to 0.08 between 12.35 and 14.4
81 meters from the igneous intrusion (Fig. 8 and Table 3).

82 Transitioning to Group C, there is an increase in the Ts/(Ts + Tm) ratio, with values
83 ranging between 0.39 and 0.53, observed at distances from 17.6 to 24.6 m from the
84 igneous intrusion (Fig. 8 and Table 4). In Group D, particularly in sample 23-080
85 corresponding to the top of the Taquaral Member, a minor decrease is noted, with values
86 hovering around 0.47 and situated 27.6 m from the igneous intrusion (Fig. 8 and Table
87 4).

88 The Tric/H30 ratio shows the highest values close to the intrusion, peaking at
89 approximately 0.92 in Group A, as illustrated by sample 22-068 located 5.4 m from the
90 igneous intrusion (Table 4). Group B samples in the top showed values around 0.81 to

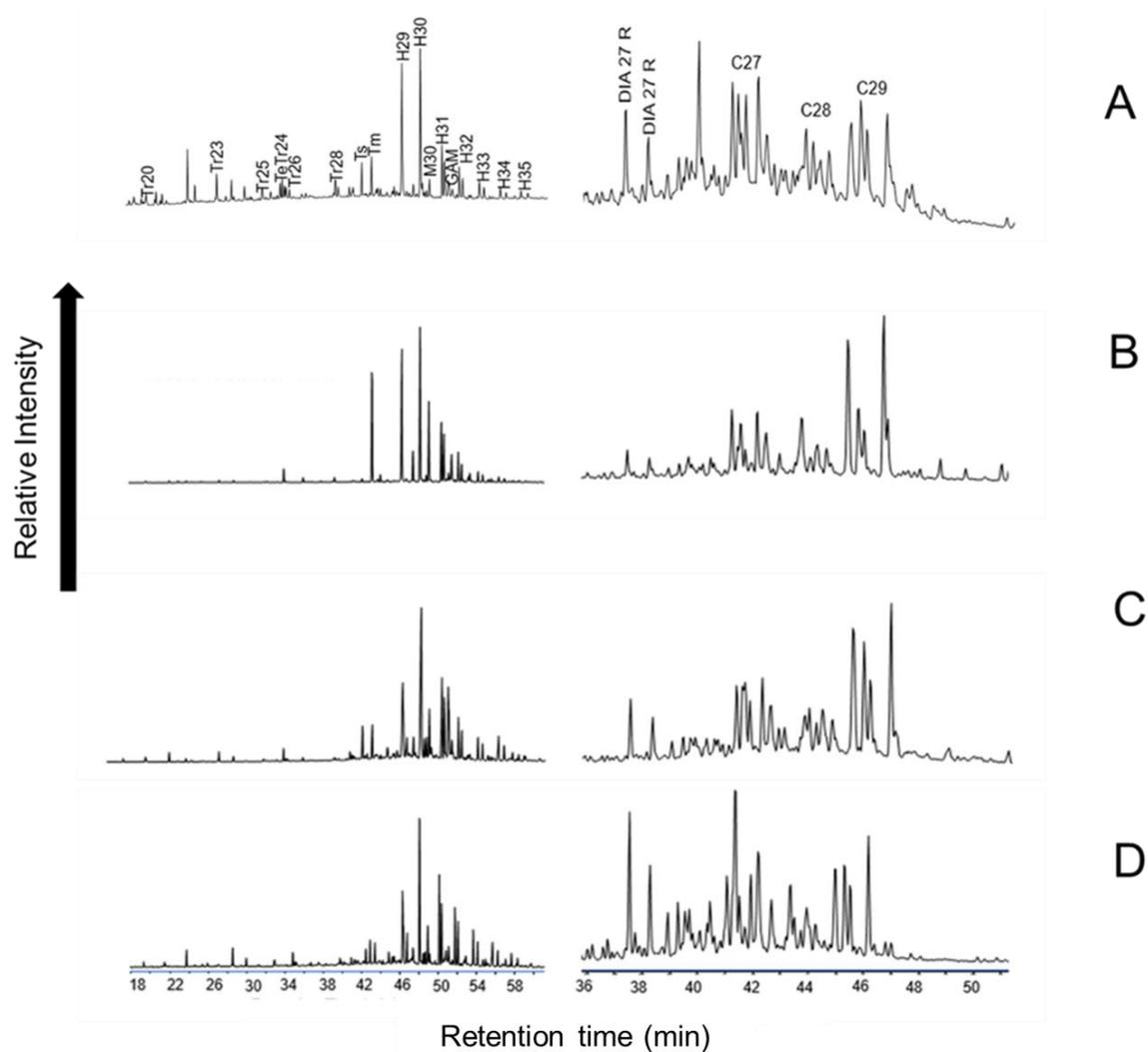
91 the Tric/H30 ratio. In contrast, samples in the base showed lower Tric/H30 ratio values
92 ranging from 0.08 to 0.36. Group C indicates a slight decrease in values, ranging from
93 0.17 to 0.34 between distances of 17.6 to 24.6 meters from the intrusion. Transitioning
94 to Group D, corresponding to the top of the Taquaral Member, sample 23-080 at 27.6
95 meters from the intrusion displays a Tric/H30 ratio of 0.44 (Fig. 8 and Table 4).

96 The relation between isomers 17 β (H),21 α (H)-moretane (M30) to 17 α (H),21 β (H)-hopane
97 (H30), expressed as $M30/(M30 + H30)$, was observed with high values in samples from
98 Group B (Fig. 8), the opposite trend to $Ts/(Ts+Tm)$. And after there is a decrease in the
99 C to approximately 0.15 in sample 23-056 at 17.6 m from the igneous intrusion.
100 Meanwhile, in Group D, a slight decrease is observed, reaching around 0.18 in the
101 sample 23-080 in the top of the Taquaral Member (Fig. 8 and Table 4).

102 The $C29Ts/(C29Ts + H29)$ ratio, representing the proportion of C29 18 α (H)-
103 norneohopane to H29, showed the same trend that was observed to $M30/(M30 + H30)$,
104 with higher values in the samples from group B.

105 The $H32:22S/(22S + 22R)$ ratio reaches equilibrium at the beginning of the oil generation
106 window, specifically at approximately 0.6% Rm random (Peters *et al.*, 2005). This
107 parameter reaches equilibrium throughout the entire profile with values around 0.54 to
108 0.64 without significant variations, showing no effect of the proximity to the igneous
109 intrusion (Fig. 8 and Table 4).

110

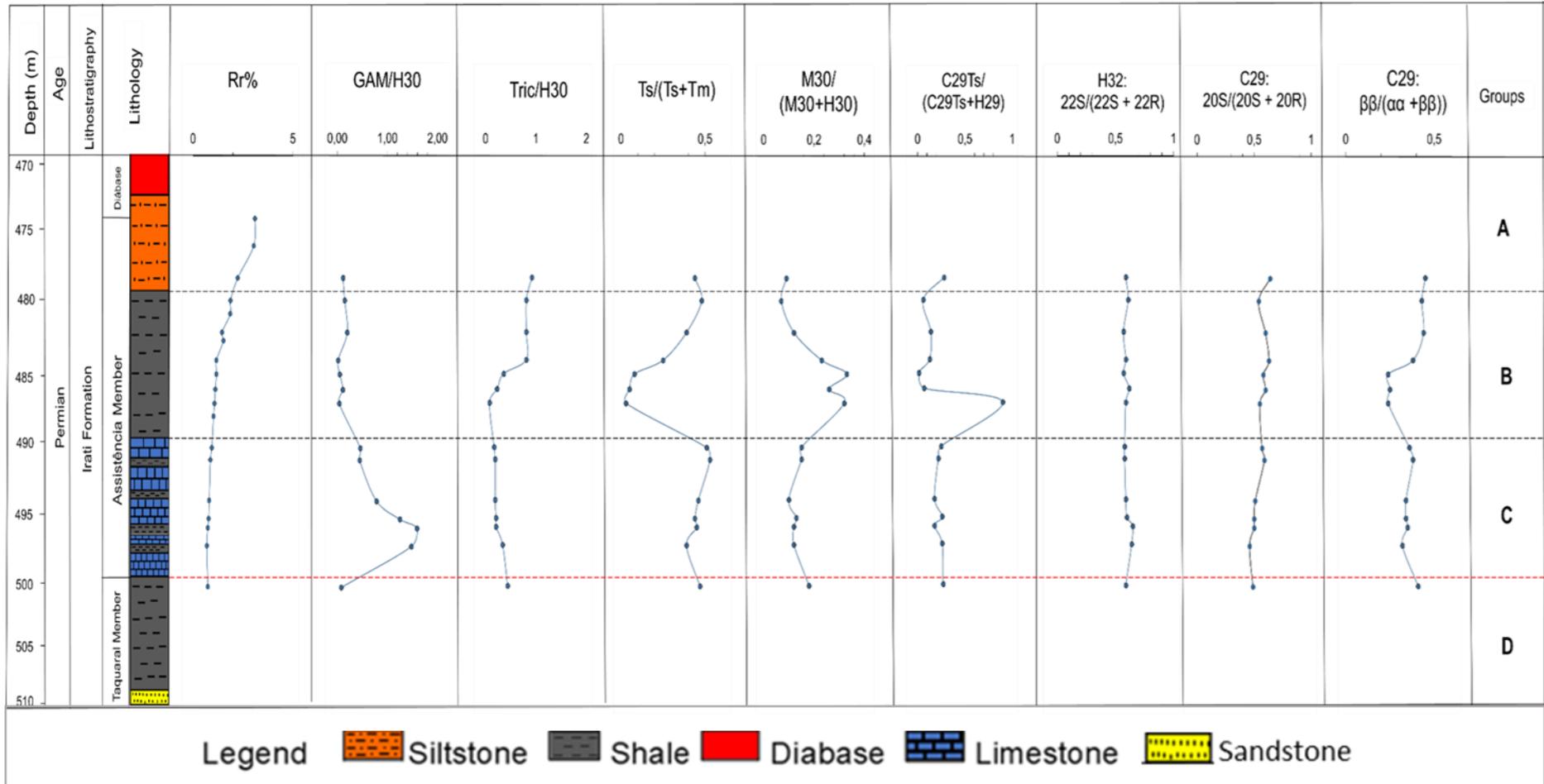


111

112 **Fig. 7.** Partial m/z 191 and m/z 217 mass chromatograms showing the distribution of terpanes and

113 steranes in samples selected according to the depth from top to bottom of the IF in the well CBM-

114 003ST-RS. (Group A) sample 22-068 (b): sample 22-086; (c) sample 23-056 (d): sample 23-080.



115

116 Fig. 8. Trends of the biomarker parameters based on the saturated hydrocarbon compounds.

117 **4.3.3 Steranes**

118 As observed to *n*-alkanes and terpanes, the sterane compounds are absent in the two
119 samples of Group A that correspond to the samples 22-059 and 22-063 closest to the
120 intrusion, but the sample 22-068 of Group A shows the presence of steranes (Table 4).

121 The mass chromatogram of the ion *m/z* 217 and 218 steranes revealed the presence of
122 C27, C28, and C29 steranes, with C27>C29>C28 in the samples from groups A and D,
123 and C29>C27>C28 in the samples from groups B and C. The presence of regular
124 steranes with $\alpha\alpha\alpha$ -, $\alpha\beta\beta$ -, 20S, and 20R configurations was consistently observed in most
125 of the profile.

126 It was noticed that group A explicitly in sample 22-068 at a distance from 5.4 m of the
127 igneous intrusion, exhibit a predominance of C27 steranes with altered and depleted
128 compounds due to the increase in temperature caused by the igneous intrusion (Fig. 7).

129 However, based on the relative abundance of different configurations, significant
130 variations are noticed in groups B and C, indicating a predominance of C29 steranes and
131 a decrease in the presence of diasteranes (DIA27R and DIA27S). Meanwhile, in Group
132 D, corresponding to the top of the Taquaral Member, there is a predominance of C27
133 steranes and an increase in the presence of diasteranes (Fig. 7).

134 The ratio $20S/(20S+20R)$ was determined using the C29 14 α (H),17 α (H)-24-
135 ethylcholestanes. This parameter shows relative stability throughout the profile in groups
136 A, B, C, and D, with values from 0.46 to 0.63. There is a slight increase closest to the
137 intrusion, reaching a value of 0.64 in Group A, following the proximity to the intrusion,
138 and not displaying significant variations across the profile (Fig. 8 and Table 4).

139 However, the $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ ratio, calculated using the $\alpha\alpha$ and $\beta\beta$ isomers of the 24-
140 ethylcholestane (C29 sterane), exhibits the opposite trend to $M30/(M30 + H30)$, showing
141 the highest values in Group A, and a slight decrease in the samples from group B (Fig.
142 8 and Table 4).

143 **Table 4:** Selected biomarker parameters for saturated and aromatics hydrocarbons.

Groups	Group A			Group B							Group C							G
Sample id	22-059	22-063	22-068	22-071	22-076	22-077	22-080	22-082	22-084	22-086	23-053	23-056	23-059	23-065	23-068	23-069	23-073	23-075
Depth (m)	474.5	476.4	478.7	480.4	482.7	483.3	484.7	485.7	486.8	487.8	488.73	491	491.8	494.8	496.1	496.7	498	499
Intrusion Distance (m)	1.15	3.05	5.35	7.05	9.35	9.95	11.35	12.35	13.45	14.45	15.38	17.65	18.52	21.45	22.75	23.35	24.65	25.35
^a VRr%	3.11	3.04	2.24	1.89	1.45	1.52	1.17	1.15	1.12	1.07	1.03	0.84	0.87	0.81	0.78	0.75	0.69	0.65
^b Pr/Ph	nd	nd	0.88	0.29	0.06	nd	0.12	0.01	0.15	0.02	0.17	0.94	nd	0.57	0.52	0.48	0.62	0.62
^c Pr/C17	nd	nd	0.20	0.12	0.23	nd	0.23	0.14	0.20	0.18	0.46	1.44	nd	2.31	2.98	3.09	1.60	1.60
^d Ph/C18	nd	nd	0.12	0.22	0.09	nd	0.11	0.01	0.07	0.10	0.23	4.22	nd	6.57	11.87	8.18	3.39	3.39
^e GAM/H30	nd	nd	0.11	0.15	0.20	nd	0.02	0.05	0.11	0.04	nd	0.46	0.45	0.78	1.25	1.59	1.48	1.48
^f Tric/H30	nd	nd	0.92	0.81	0.81	nd	0.81	0.36	0.23	0.08	nd	0.17	0.19	0.19	0.21	0.21	0.34	0.34
^g Ts/(Ts+Tm)	nd	nd	0.44	0.48	0.39	nd	0.25	0.08	0.05	0.03	nd	0.51	0.53	0.46	0.44	0.45	0.39	0.39
^h M30/(M30 + H30)	nd	nd	0.09	0.07	0.12	nd	0.23	0.33	0.26	0.32	nd	0.15	0.15	0.1	0.13	0.12	0.12	0.12
ⁱ C29Ts/(C29Ts + H29)	nd	nd	0.28	0.06	0.14	nd	0.13	0.02	0.07	0.90	nd	0.25	0.22	0.18	0.26	0.18	0.26	0.26
^j H32:22S/(22S + 22R)	nd	nd	0.59	0.61	0.57	nd	0.59	0.57	0.62	0.59	nd	0.58	0.58	0.59	0.60	0.65	0.64	0.64
^k C29:20S/(20S + 20R)	nd	nd	0.64	0.54	0.60	nd	0.63	0.58	0.60	0.55	nd	0.57	0.59	0.51	0.50	0.50	0.46	0.46
^l C29: ββ/(αα + ββ)	nd	nd	0.45	0.43	0.44	nd	0.38	0.24	0.25	0.24	nd	0.36	0.38	0.34	0.34	0.35	0.32	0.32
^m %C27 αββ S	nd	nd	39.91	40.38	41.89	nd	32.57	32.41	28.53	21.75	nd	28.75	26.57	11.47	8.21	7.62	4.97	4.97
ⁿ %C28 αββ S	nd	nd	22.94	21.77	21.72	nd	28.64	26.29	13.94	15.91	nd	15.47	14.74	24.3	27.47	28.72	27.98	27.98
^o %C29 αββ S	nd	nd	37.15	37.85	36.39	nd	38.79	41.29	57.52	62.33	nd	55.78	58.68	64.22	64.32	63.65	67.05	67.05
^p %C27 /%C29	nd	nd	1.07	1.07	1.15	nd	0.84	0.78	0.50	0.35	nd	0.52	0.45	0.18	0.13	0.13	0.07	0.07
^q MPI	0.83	0.69	1.39	0.36	1.08	0.62	0.74	0.28	0.72	0.48	nd	0.67	0.96	0.84	0.80	0.80	1.10	1.10
^r MPR	1.24	0.90	1.25	0.81	0.95	0.60	0.74	0.46	0.79	0.57	nd	0.98	0.97	1.34	1.34	1.35	1.32	1.32
^s MPI-3	0.75	0.62	0.08	0.57	0.77	0.43	0.2	0.24	0.49	0.32	nd	0.71	0.68	0.95	0.92	0.93	0.95	0.95

^tMDBTR	nd	nd	14.37	2.30	0.69	0.69	0.57	0.17	0.48	0.39	nd	nd	1.94	4.92	4.85	5.08	4.22	2
^uTA(I)/TA(I + II)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.9	0.65	0.64	nd	0.08	0.31	0.07	0.06	0.05	0.08	0
^vFla/(Fla+Py)	0.28	0.12	0.41	0.22	0.25	0.23	0.17	0.17	0.25	0.11	nd	0.16	nd	0.18	0.15	0.16	0.25	0
^wInPy/(InPy+B[ghi]Pe)	0.72	0.50	0.78	0.99	0.99	1.00	0.52	0.82	0.55	0.33	nd	0.63	nd	0.84	0.53	0.88	1.00	0
^xRet/(Ret+Chry)	0.05	0.04	0.001	0.001	0.01	0.04	0.22	0.37	0.83	0.43	nd	0.67	0.44	0.36	0.35	0.35	0.33	0
^yBaAn/(BaAn+Chry)	0.54	0.49	0.25	0.37	0.5	0.58	0.68	0.76	0.75	0.77	nd	0.64	0.59	0.54	0.62	0.61	0.57	0

144

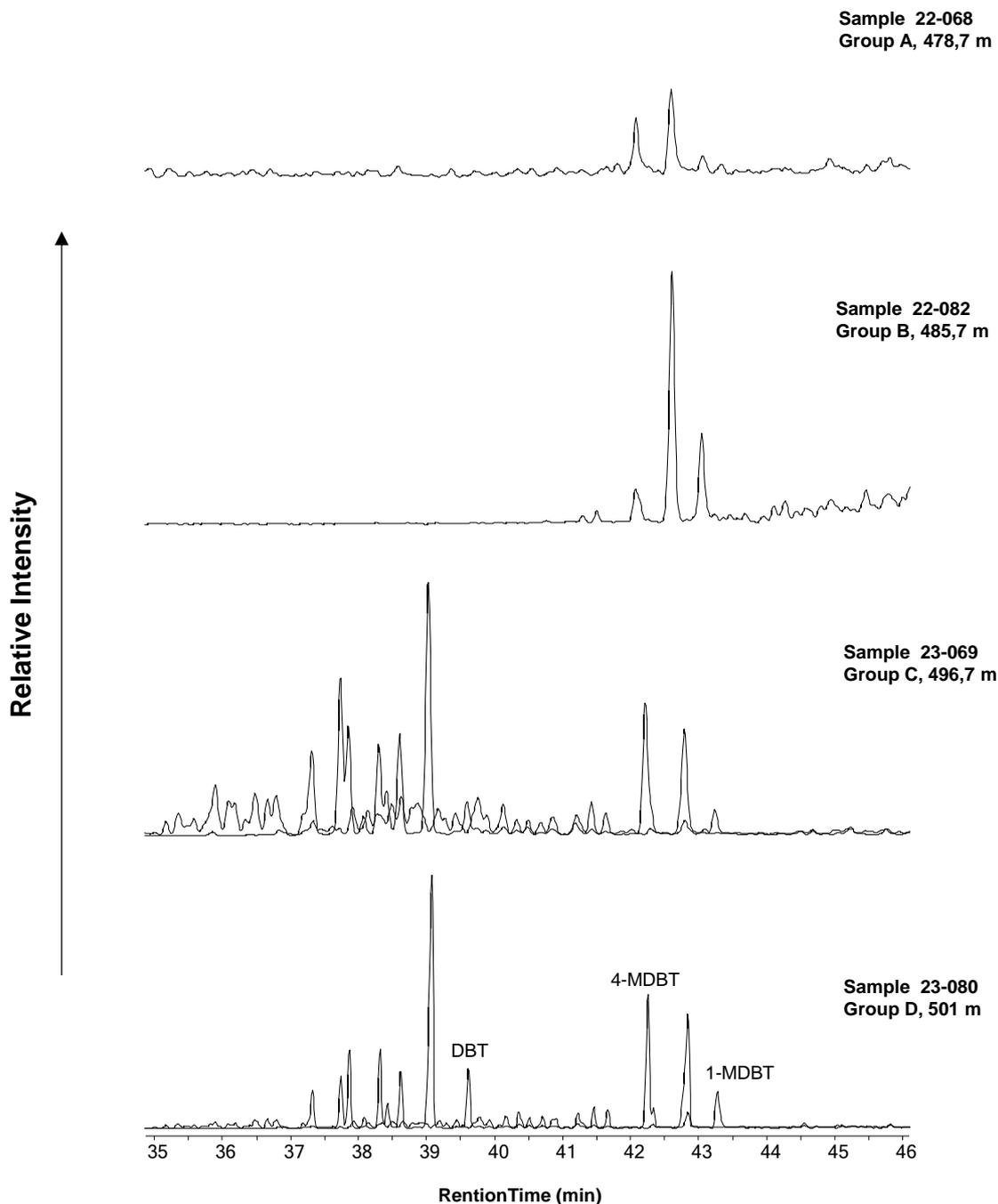
145

- 146 a R_r = % mean random vitrinite Reflectance
 147 b. Pr/Ph = Pristane/Phytane
 148 c. Pr/*n*-C17= Pristane/ *n*-C17
 149 d. Ph/*n*-C18= Phytane/ *n*-C18
 150 e. GAM/H30= H30 Gammacerane / C30 17 α (H),21 β (H)-hopane
 151 f. Tric/H30 = (Tric20 + Tric21 + Tric22 + Tric23 + Tric24 + Tric25R + Tric25S + Tric26R + Tric26S
 152 + Tric28R + Tric28S + Tric29R + Tric29S + Tric30R + Tric30S) / C30 17 α (H),21 β (H)-hopane.
 153 g. Ts/(Ts + Tm) = C2718 α (H)-trisorneohopane/(C2718 α (H)-trisorneohopane+C2717 α (H)-
 154 trisorhopane).
 155 h. M30/ (M30 + H30) = C30 17 β (H),21 α (H)-moretane / (C30 17 β (H),21 α (H)-moretane + C30
 156 17 α (H),21 β (H)-hopane).
 157 i. C29Ts/(C29Ts + H29) = C29 18 α (H)-norneohopane/(C29 18 α (H)-norneohopane+ C29
 158 17 α (H),21 β (H)-hopane).
 159 j. H32: 22S/(22S + 22R) = C32 17 α (H),21 β (H)-bishomohopane 22S / (C32 17 α (H),21 β (H)-
 160 bishomohopane 22S + C32 17 α (H),21 β (H)-bishomohopane 22R).
 161 k. C29: 20S/(20S + 20R) = 14 α (H),17 α (H)-24-ethylcholestane 20S / (14 α (H),17 α (H)-24-
 162 ethylcholestane 20S + 14 α (H),17 α (H)-24-ethylcholestane 20R).
 163 l. C29: $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta) = 5\alpha$ (H),14 β (H),17 β (H)-ethylcholestanes 20R and 20S /
 164 (5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-ethylcholestanes 20R and 20S + 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-
 165 ethylcholestanes 20R and 20S
 166 m. %C27 $\alpha\beta\beta S = 100 * C27\alpha\beta\beta 20S / (C27\alpha\beta\beta 20S + C28\alpha\beta\beta 20S + C29\alpha\beta\beta 20S)$.
 167 n. %C28 $\alpha\beta\beta S = 100 * C28\alpha\beta\beta 20S / (C27\alpha\beta\beta 20S + C28\alpha\beta\beta 20S + C29\alpha\beta\beta 20S)$.
 168 o. %C29 $\alpha\beta\beta S = 100 * C29\alpha\beta\beta 20S / (C27\alpha\beta\beta 20S + C28\alpha\beta\beta 20S + C29\alpha\beta\beta 20S)$.
 169 p. %C27/%C29 = $100 * C27\alpha\beta\beta 20S / (C27\alpha\beta\beta 20S + C28\alpha\beta\beta 20S + C29\alpha\beta\beta 20S) /$
 170 $100 * C29\alpha\beta\beta 20S / (C27\alpha\beta\beta 20S + C28\alpha\beta\beta 20S + C29\alpha\beta\beta 20S)$.
 171 q. MPI (Methylphenanthrene Index) = $1.5x(2 MP+3 MP)/(P+1 MP+9 MP)$
 172 r. MPR = Methylphenanthrene ratio $1 = 2-MP/1-MP$.
 173 s. MPI- 3 = $3MP/P$
 174 t. MDBTR = 4-MethylDBT/1-MethylDBT
 175 u. TA(I)/TA (I + II) = (C20 + C21) Triaromatic Steranes / (C20 + C21 + C26S + C26R +
 176 C27S + C27R + C28S + C28R) Triaromatic Steranes.
 177 v. Fla/(Fla+ Py) = fluoranthene/(fluoranthene+Pyrene)
 178 w. InPy/(InPy + BghiP) = indeno[1,2,3-cd]pyrene/(indeno[1,2,3-cd]pyrene+
 179 benzo[ghi]perylene)
 180 x. Retene/(Retene+ chrysene) = Ret/(Ret+ Chry)
 181 y. benz[a]anthracene/(benz[a]anthracene+ chrysene) = BaAn/(BaAn+ Chry)
 182

183 4.3.4. Aromatic compounds

184 The classes of aromatic compounds analyzed in the present study correspond to
 185 dibenzothiophenes (DBT), methyldibenzothiophenes (MDBT), phenanthrenes (P),
 186 methylphenanthrenes (MP), triaromatic steranes (TAs), and polycyclic aromatic
 187 hydrocarbons (PAHs).
 188 Dibenzothiophenes (DBT) is absent in groups A, B, and C and only were observed in
 189 group D, while the methyldibenzothiophenes (4-MDBT, 3+2-MDBT, and 1-MDBT,) were
 190 observed in all samples, except 22-059 and 22-063 samples nearest to the intrusion. In

191 groups A, and B (Fig. 9), there is a predominance of 1-MDBT over 4-MDBT; however,
 192 samples from Groups C and D showed predominance of 4-MDBT. over 1-MDBT.
 193



194
 195 **Fig. 9.** Partial mass chromatograms of ions m/z 184 and m/z 198 showing the
 196 distributions of dibenzothiophenes and methyldibenzothiophenes in representative
 197 samples selected from each group in the well CBM-003ST-RS. (a) sample 22-068; (b)
 198 sample 22-086; (c) sample 23-056; (d) sample 23-080.

199

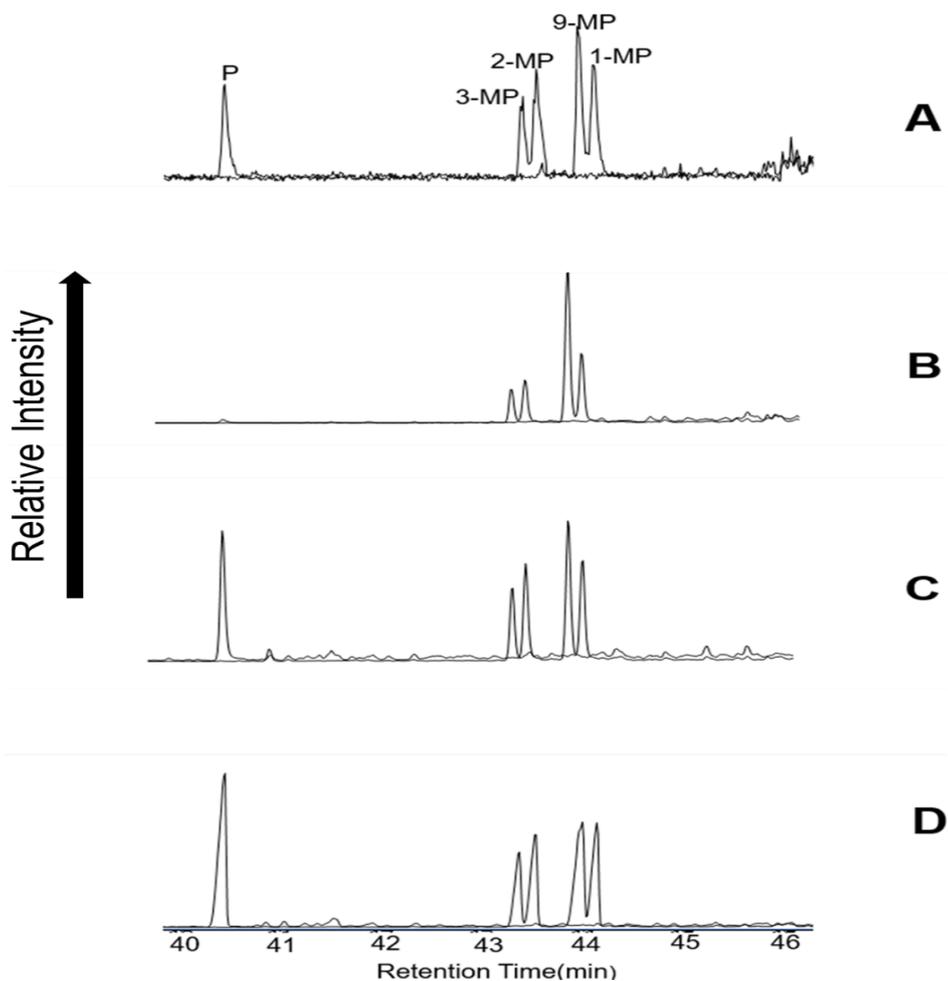
200 The MDBTR ratio (4-MDBT/1-MDBT) exhibits its highest values in Group A (Fig. 12 and
201 Table 4), specifically in the sample 22-068, peaking at the value of 14,37 located at 5.35
202 m from the igneous intrusion, aligning with the expected trend due to the proximity to the
203 intrusion. However, in Group B, there is a decreasing of this with values < 1 . Moving to
204 samples in Group C, there is a increase in the ratio with high value (5.08) to sample 23-
205 069 In Group D, within the Taquaral Member, the MDBTR ratio also showed high value
206 (2.59) in samples 23-080 at 27.6 m from the igneous intrusion (Fig. 12).

207

208 Phenanthrene (P) and methylphenanthrene (MPs) isomers were detected in the samples
209 and was calculated the methylphenanthrene index (MPI1) and the methylphenanthrene
210 ratio (MPR), as shown in Table 4. It was observed a variation in the abundance of 1-MP
211 and 9-MP isomers compared to 3-MP and 2-MP isomers (Fig. 10 and Table 4), with a
212 predominance of 1-MP and 9-MP isomers over 2-MP and 3-MP. Furthermore, the
213 presence of phenanthrene is evident in groups A, C, and D, whereas Group B exhibits a
214 very low abundance of phenanthrene (Fig. 10).

215 The highest values for both MPI1 and MPR were observed near to the intrusion in the
216 samples from Group A. In Group B, the values of MPI and MPR show a dispersed
217 behavior without an apparent trend, with MPI values ranging from 0.28 to 1.08 and MPR
218 values ranging from 0.46 to 0.95. In Group C, this parameter demonstrates a more
219 homogeneous behavior with MPI and MPR values between 0.67 and 0.98. In Group D,
220 within the Taquaral Member, a slight decrease in MPI and MPR is observed, with values
221 of 0.59 and 0.93, respectively. These variations in MPI-1 and MPR values suggest
222 differences in thermal maturity levels and organic matter composition among the
223 samples at different distances from the intrusions (Fig. 12).

224

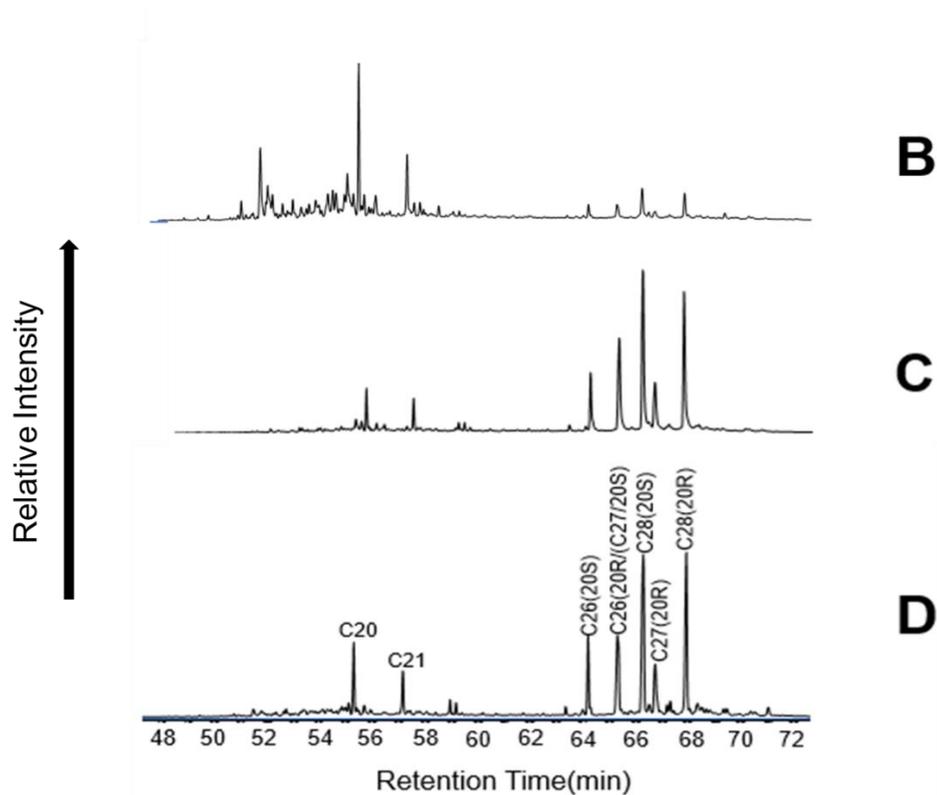


225

226 **Fig. 10.** Partial mass chromatograms m/z 178 and m/z 192 showing the distributions of
 227 phenanthrene and methyl phenanthrenes in samples selected according to the depth
 228 from top to bottom of the IF in the well CBM-003ST-RS. (a) sample 22-059 (b): sample
 229 22-086; (c) sample 23-056 (d): sample 23-080.

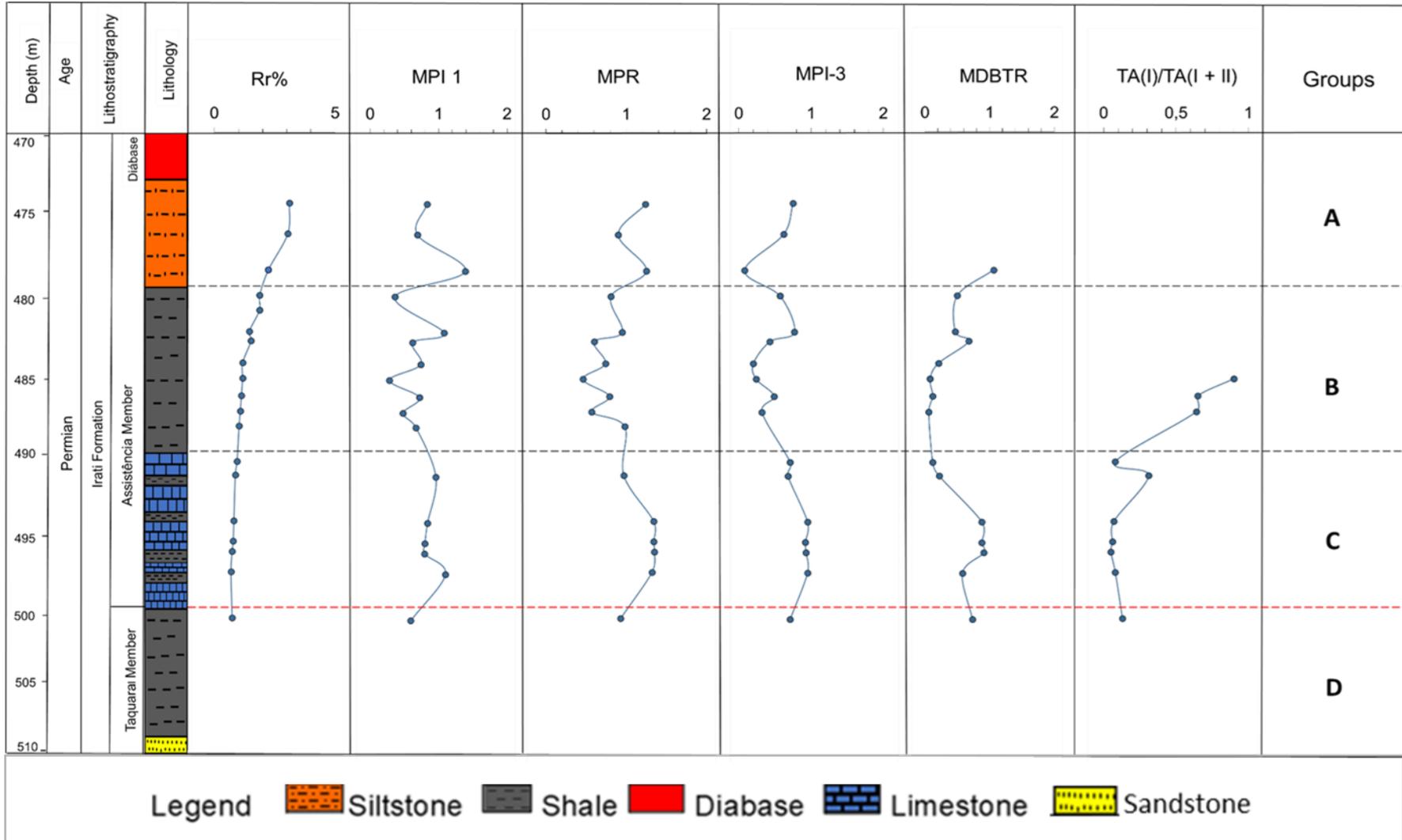
230

231 Triaromatic steranes (TAs) were detected in most of samples from groups B, C, and D,
 232 while they are absent in Group A (Fig. 11). The predominance of C20 and C21 (TA-I)
 233 triaromatic steranes was observed only in the samples from group B (Fig. 11), while in
 234 the other samples there were a predominance of C26, C27 and C28 compounds (TA-II)
 235 The TA(I)/TA (I + II) parameter shows the highest values in the samples from Group B
 236 ranging approximately from 0.64 to 0.90 (Fig. 12).



237

238 **Fig. 11.** Partial mass chromatogram m/z 231 s showing the distributions of Triaromatic
 239 steranes in samples selected according to the depth from top to bottom of the IF in the
 240 well CBM-003ST-RS. (a) not detected (b): sample 22-086; (c) sample 23-056 (d): sample
 241 23-080.



242

243

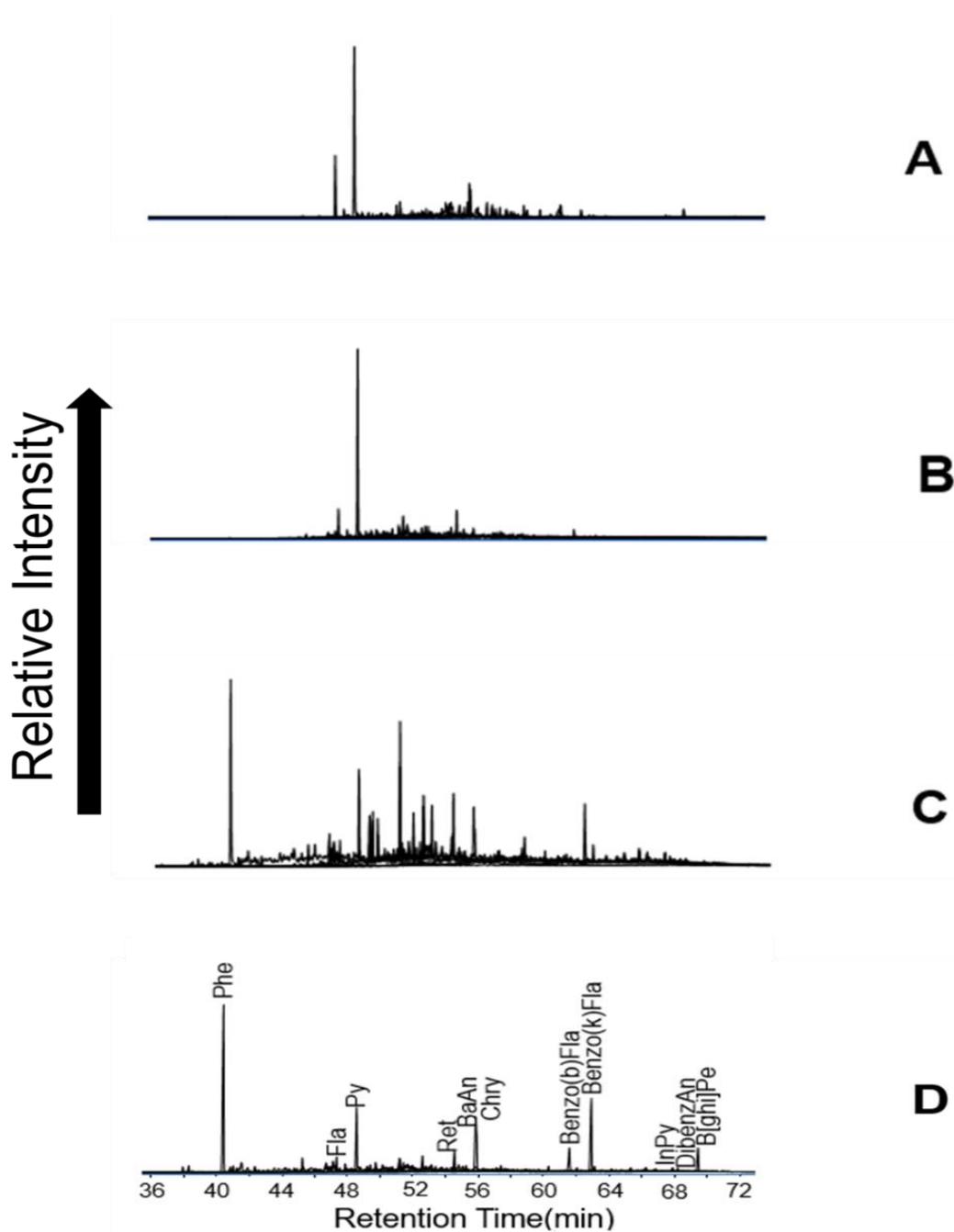
Fig. 12. Trends of the geochemical parameters based on the aromatic compounds.

244 PAHs were identified in all the samples, with different distributions between them (Fig.
245 13). In Group A showed predominance of fluoranthene and pyrene, with lower
246 abundance of indeno[1,2,3-cd]pyrene (InPy), chrysene, and benz[a]anthracene. Group
247 B is characterized by a high concentration of pyrene, followed by fluoranthene, chrysene,
248 and benz[a]anthracene in lower abundance, along with some presence of
249 benz[k]fluoranthrene. Group C exhibits a richness in phenanthrene, and pyrene, and a
250 lower abundance of benz[k]fluoranthrene, chrysene, benz[a]anthracene, and retene. And
251 Group D is dominated by phenanthrene and benz[k]fluoranthrene, with lower
252 concentrations of fluoranthene, pyrene, chrysene, benz[a]anthracene,
253 benz[b]fluoranthrene, and retene (Fig. 13).

254 Through Group A and D there is an increase in the relative abundances of phenanthrene,
255 benz[k]fluoranthrene, benz[b]fluoranthrene, chrysene, and benz[a]anthracene, and a
256 decrease in the relative abundances of fluoranthene and pyrene. Traces of Indeno[1,2,3-
257 c, d]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, and benzo[ghi]perylene are recognized in samples
258 of Group D. Retene, pyrene, and fluoranthene are consistently present in all the groups
259 (Fig. 13).

260 The ratios $\text{InPy} / (\text{InPy} + \text{BghiP})$, $\text{Ret} / (\text{Ret} + \text{Chry})$ and $\text{BaA} / (\text{BaA} + \text{Chry})$ showed the
261 same trend in the profile with high values for samples from group B.

262 The $\text{Fla} / (\text{Fla} + \text{Py})$ ratio decreases from 0.28 in Group A to 0.11 in Group B and shows
263 a slight increase with a value of 0.18 in Group C. In the top of the Taquaral member of
264 Group D, there is a small decrease with a value of 0.14 (Fig. 14 and Table 4).



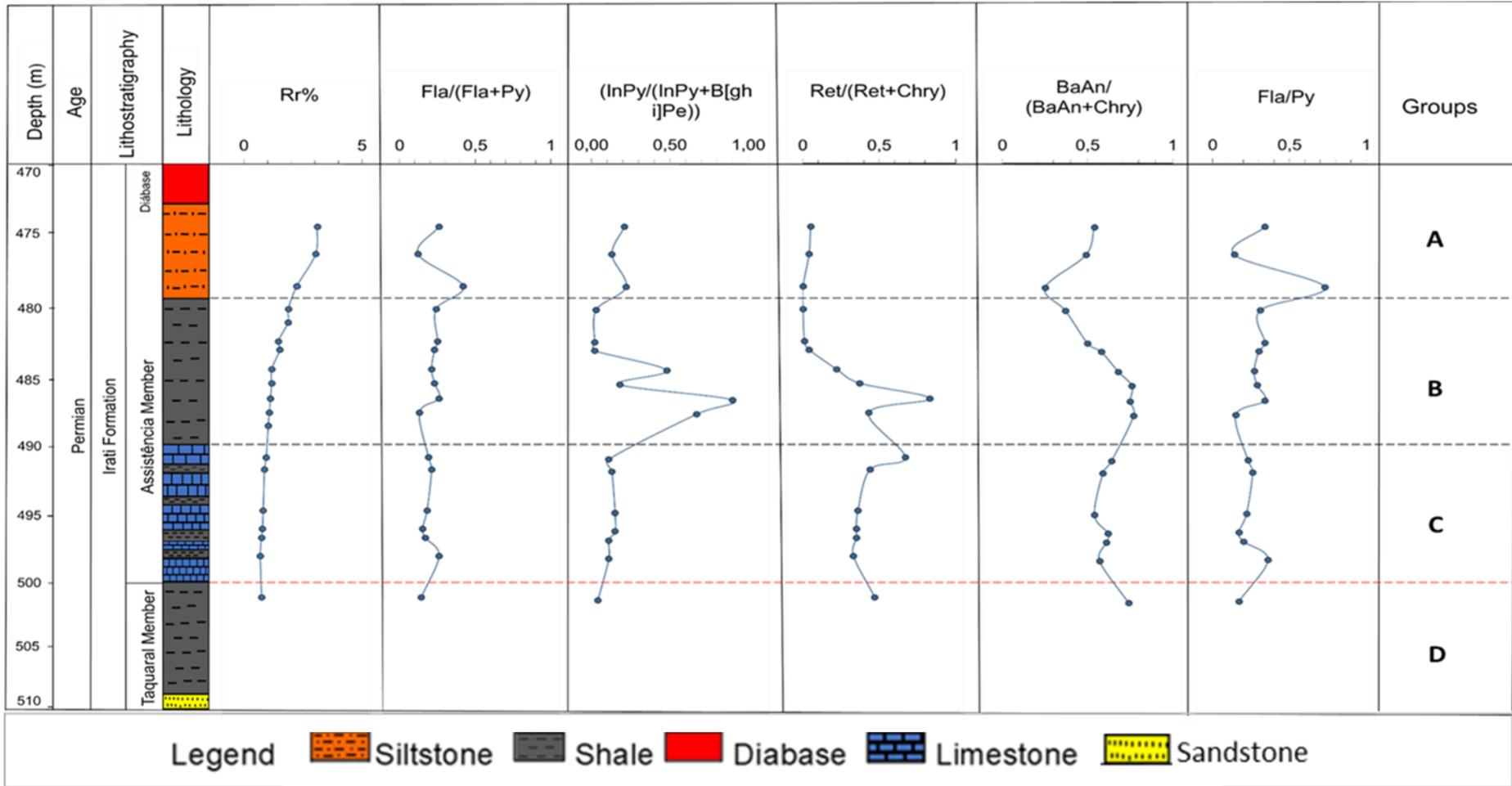
265

266 **Fig. 13.** Partial mass chromatograms showing the distributions of PHAs fractions in

267 samples selected in the well CBM-003ST-RS. (a) sample 22-059; (b) sample 22-086; (c)

268 sample 23-056; (d) sample 23-080.

269



270

271 **Fig. 14.** Trends of the parameters based on the PAHs compounds.

5. Discussion

The variability observed in the pyrolysis parameters, reflects the complex influence of igneous intrusion, and the variable depositional conditions along the IF lithological profile. The samples from groups A and B, mainly composed of siltstones and shales, exhibit low values of TOC, HI, and S₂, suggesting a limited content of organic matter, possibly affected by the overheating effect caused by the igneous intrusion (Tissot and Welte, 1984). Data from Group C, characterized by intercalations of limestone and shale, stand out with higher values of TOC, and a significant hydrocarbon generation potential, indicated by the S₂ peak value at 491 m of depth (Fig. 4 and Table 1). On the other hand, Group D, mainly composed of shales, showed moderate values of TOC, HI, and S₂, possibly related to deposition in a more restricted marine environment (Araújo, 2001). This suggests that the overheating effect caused by the igneous intrusion has played a fundamental role in altering the distribution of organic-rich intervals in the upper part of the formation.

The T_{max} results indicate that overheating affects the accuracy of recorded maximum temperatures. The observed linear trend in groups C and D, ranging between 429 and 441 °C, could be related to this additional thermal effect. Moreover, the abrupt increase in T_{max} values at the bottom of Group B, followed by an abrupt decline, indicative of more complex overheating phenomena (Fig. 4 and Table 1). The extremely low S₂ concentrations (< 0.2 mg HC/g rock) found in samples of groups A and B result from a combination of factors, including the impact of overheating on hydrocarbon generation due to the intrusion (Table 1).

Concerning the VR_r analysis, the results indicate an increase in this parameter near the intrusion (Fig. 4 and Table 1), which could be attributed by overheating effect on the composition of organic matter with elevated maturity of the organic material (Fig. 4 and Table 1).

The analysis of *n*-alkane and isoprenoid distribution in the IF profile reveals a clear link between the relationship between unconventional hydrocarbons and thermal stress degradation. It is observed that these hydrocarbons are sensitive to high temperatures, especially when near igneous intrusions, resulting in thermal degradation evidenced by changes on presence of altered alkanes, and variations in geochemical indices. In contrast, in areas further away from the heat source, thermal stress degradation is minimal or nonexistent, suggesting that unconventional hydrocarbons in these regions are not significantly affected by high temperatures (Peters and Moldowan, 2017). This phenomenon highlights the importance of proximity to the heat source in thermal degradation, emphasizing the relevance of the geological context for the preservation or alteration of these hydrocarbons, and its implication in resource exploration, as well as in the interpretation of paleoenvironments and geothermal processes. Groups A and B, situated closer to the intrusion, exhibit thermal stress degradation as evidenced by the absence of pristane and phytane, the presence of altered alkanes, and a decrease in the geochemical indices Pr/Ph, Pr/n-C17, and Ph/n-C18 (Peters and Moldowan, 2017), (Fig. 6 and Table 4). These observations support the notion that unconventional generated hydrocarbons are susceptible to degradation at elevated temperatures. Conversely, groups C and D, further away from the intrusion, display minimal alteration or retain their original biomarker distribution, suggesting that unconventional generated hydrocarbons in these regions were not significantly affected by thermal stress. This spatial variation emphasizes the dependence of thermal stress degradation on proximity to the heat source, with a stronger impact in closer proximity (Peters and Moldowan 2017).

The study of terpanes establishes a connection between unconventional hydrocarbons and thermal stress degradation in the IF , indicating a gradual decrease in influence with distance from the igneous intrusion. Variations in terpane distribution and geochemical ratios confirm changes in thermal maturity, thermal isomerization, and thermal imprint in rock composition. The stable ratio H32:22S/(22S + 22R) attests to resistance against

thermal modifications, reaching equilibrium at around 0.6% R random (Peters *et al.*, 2005), with values consistently ranging between 0.55 and 0.62 throughout the entire profile, indicating resistance to thermal effects near the intrusion (Fig. 8 and Table 4).

Additionally, geochemical ratios provide further insights, with Gam/H30 influenced by the intrusion, $T_s/(T_s + T_m)$ indicating potential thermal stress with lower values, and $M30/(M30 + H30)$ and $C29Ts/(C29Ts + H29)$ possibly affected by thermal processes. In Group B, lower thermal degradation is observed, with two subgroups showing distinct responses to intrusion, possibly linked to variations in organic matter composition or exposure to different heat levels (Fig. 8 and Table 4). Meanwhile, groups C and D (more distant) exhibit minimal or no thermal influence, maintaining relatively stable geochemical ratios (Peters *et al.*, 2005) (Fig. 8 and Table 4).

The steranes analysis provided the following relevant information in the IF. In Group A, intense degradation is linked to the proximity to the igneous intrusion and high temperatures, evident through the prevalence of altered and depleted C27 steranes. The $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ ratio increases (Fig. 7 and Table 4), indicating higher thermal maturity (Seifert and Moldowan, 1986). Conversely, Group B displays lower degradation attributed to increased distance and lower temperatures. It consists of two subgroups (B1 and B2) with marine or terrestrial origins with a predominancy of C29 steranes.

In Group C, primarily composed of terrestrial organic matter, a predominance of C29 steranes and a reduction in the presence of diasteranes (DIA27R and DIA27S) are observed. These characteristics indicate lower thermal degradation and less pronounced influence of the igneous intrusion. Conversely, in Group D, located farther from the intrusion, the predominance of C27 steranes and an increase in the presence of diasteranes suggest more stable thermal conditions and minimal impact from the igneous intrusion (Fig. 7 and Table 4), highlighting the diversity in organic matter sources.

The examination of aromatic compounds in the IF samples yielded crucial insights, which variations in MPIs and MPR ratios also reflect the thermal influence, with an increase of thermal stress on the organic matter in the samples from Group A. Furthermore, the proximity to the igneous intrusion impacted the distribution of phenanthrene (Ph) and methylphenanthrenes (MPs) isomers (Fig. 12 and Table 4).

However, the variability in the MPIs and MPRs parameters within Group B, without a discernible trend, could suggest a complex interplay of factors, with different responses to thermal stress, or the influence of other geological processes affecting the organic matter composition (Radke *et al.*, 1986; Ellis *et al.*, 1996) (Fig. 12 and Table 4).

On the other hand, the Group C exhibits a contrasting trend with more stable behavior indicating a lower degree of thermal influence or/and a different organic matter composition (Radke *et al.*, 1986; Ellis *et al.*, 1996) (Fig. 12 and Table 4).

The presence of TA (II) in groups C and D, and TA (I) in Group B, also suggests alterations in organic composition relative to the distance from the intrusion (Mackenzie, 1984). In Group A, and the upper samples from Group B, between 5.4 and 11.35 m, the absence of TAs is evident. In the second subgroup of Group B, the highest values are observed, ranging from 12.35 to 14.65 m. The subsequent decrease in groups C and D suggests a gradient in thermal impact. This illustrates the impact of the intrusion, with groups A and B affected by the igneous intrusion, while groups C and D remain unaffected by thermal impact (Fig. 12 and Table 4).

The analysis of dibenzothiophenes (DBT) and methyl dibenzothiophenes (MDBT) in rock samples from IF highlights their efficacy as indicators of thermal influence in unconventional hydrocarbon generation across diverse groups (Radke and Willsch, 1994). Within Group A, the absence of DBT and MDBT suggests significant thermal degradation near the intrusion (Radke and Willsch 1994), with a prevalence of 1-MDBT indicating thermal influence. Group B exhibits minimal thermal impact, although decreasing MDBT stability near the intrusion implies some thermal degradation (Fig. 9 and Table 4). Groups C and D demonstrate minimal or no thermal impact, with MDBT

stability variations potentially associated with organic matter composition or thermal history. Overall, analysis of MDBT and DBT reveals a thermal gradient affecting unconventional hydrocarbon generation, particularly pronounced in groups A and B, while groups C and D exhibit minimal thermal influence (Fig. 9 and Table 4), providing insights into organic matter composition and thermal history amidst igneous intrusion (Radke and Willsch (1994). Radke (1988) suggested that the 4-/1-MDBT (MDR) depends on the same chemical basis as the methylphenanthrene ratio (MPR), while Yang *et al.* (2018) indicated that the prevailing degradation reactions and much higher thermodynamic stability of 4-MDBT relative to 1-MDBT. It was observed in our samples that the sample near the intrusion (1 sample from group A and first sample from group B) have de MDBTs degraded. However, the samples from the group B with more than 9 m of distance have the MDBT ratio < 1 , and the samples from the groups C and D showed high values to this ratio, which could indicate that these samples remain the original composition.

The comprehensive examination of (PAHs) within the sedimentary sequence offers valuable insights into the paleoenvironmental conditions and influences the composition of PAHs in the source rock in the IF samples. Group A exhibits a distinct PAH composition, characterized by the dominance of fluoranthene and pyrene, followed by a shift towards phenanthrene and benz[k]fluoranthene in subsequent groups. This trend suggests a significant influence of thermal stress on the PAH composition within the source rock, aligning with previous research (Youngblood and Blumer, 1975; Blumer, 1976; Hites *et al.*, 1977; Laflamme and Hites, 1978; Wakeham *et al.*, 1980; Tan and Heit, 1981; Killips and Massoud, 1992; Jiang *et al.*, 1998; Grice *et al.*, 2007) (Fig. 13 and Table 4). The prevalence of fluoranthene and pyrene, along with high Fla/(Fla+Py) and InPy/(InPy+BghiP) ratios, further indicates a strong marine influence on the organic matter. Fluoranthene is primarily produced by marine organisms, strengthening the evidence for a marine source (Yan *et al.*, 2005; Kuo *et al.*, 2011) (Fig. 13 and Table 4).

Group B indicates a transition towards terrestrial influence, characterized by a high concentration of pyrene. This shift could be related to changes in climate or sea level, leading to the withdrawal of water bodies and land exposure (Yan *et al.*, 2005; Kuo *et al.*, 2011) (Fig.13 and Table 4).

Group C displays a rich phenanthrene profile, reflecting varied environmental conditions, potentially indicating the presence of different types of organic matter such as algae, bacteria, or terrestrial plants. Group D, situated at the top of the Taquaral member, is characterized by a prevalent presence of phenanthrene and benz[k]fluoranthene, this composition suggests diverse hydrocarbon sources (Yan *et al.*, 2005; Kuo *et al.*, 2011) (Fig. 13 and Table 4).

6. Conclusions

1. The influence of igneous intrusion on samples from Groups A and B is reflected in the variability observed in vitrinite reflectance (0.8 to 3.1 %), TOC, and in the decrease of HI, and S₂. These groups show a low amount of organic matter and a limited potential for hydrocarbon generation, in part consistent with the geological interval of the IF but potentialized by the overheating effect caused by the intrusion. On the other hand, Group C, characterized by limestone and organic-rich shale intercalations showing VR between 0.69 and 0.94 %, showing thermal influence only at the top, stands out for its higher TOC values and significant hydrocarbon generation potential. Meanwhile, Group D, which has no thermal influence of the intrusion, reaching VR of 0.74 %, at the early beginning of the oil generation window, exhibits moderate values of TOC, HI, and S₂.

2. The biomarker analysis in this study strongly supports the existence of a thermal gradient and varying levels of thermal degradation among groups. Variations in n-alkane distribution, isoprenoid ratios, terpanes distribution, sterane isomerization ratio, methylphenanthrene index (MPI), and ratio (MPR), along with the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), collectively indicate the presence of thermal stress. Groups closer to the intrusion (A and B) consistently exhibit higher levels of

thermal alteration compared to groups further away (C and D), which show minimal alterations to the intrusion. This supports the presence of the thermal gradient associated with the identified igneous intrusion. This analysis strengthens the connection between hydrocarbon responses and thermal conditions, enhancing our understanding of thermal variations in the studied geological system.

3. The presence of two distinct subgroups within Group B, indicated by variations in the $T_s/(T_s + T_m)$ ratio, suggests divergent responses to igneous intrusion. These variations could be due to differences in organic matter composition or thermal effects at different distances within Group B. Additionally, an opposite pattern is observed in the $M_{30}/(M_{30} + H_{30})$ ratios concerning the distance to the intrusion, suggesting a thermal influence on rock composition.

4. Terpane analysis establishes a connection between unconventional hydrocarbons and thermal stress degradation, indicating a gradual decrease in influence with distance from the igneous intrusion. Variations in terpane distribution and geochemical relationships confirm changes in thermal maturity, thermal isomerization, and thermal imprint in rock composition.

5. The stability of the $H_{32}:22S/(22S + 22R)$ ratio is observed in all studied groups. This finding suggests that this ratio is resistant to alterations in thermal conditions, providing additional evidence of its robustness against the influence of igneous intrusion on organic and thermal rock characteristics. This stability across diverse geological groups underscores its resistance to changes in thermal conditions, offering further proof of its strength against the influence of igneous intrusion on organic and thermal features.

6. The analysis of dibenzothiophenes (DBT) and methyl dibenzothiophenes (MDBT) in rock samples emphasizes their utility as indicators of thermal influence on unconventional hydrocarbon generation in different groups. The stability of MDBT, potentially derived from the presence of methyl groups, is significantly manifested in Group A. However, in Group B, notable thermal influence is observed, while in groups C

and D, some stability is observed but with a significant decrease in proximity to the intrusion.

7. The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in all samples, particularly in the aromatic fraction, highlights the widespread occurrence of these compounds in the studied sedimentary sequence. Each group exhibits a distinctive PAH profile, suggesting a significant influence of thermal stress on the composition of PAHs in the source rock.

CRedit authorship contribution statement

Jeisson Fabian Sanabria Vargas: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Taís Freitas da Silva:** Conceptualization, Resources, Writing – review & editing, Supervision. **Marcos Müller Bicca:** Conceptualization, Resources, Writing – review & editing, Supervision. **Simone Barrionuevo:** Methodology, Investigation. **Henrique Anzolin:** Methodology, Investigation **Wolfgang Kalkreuth:** Resources, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgements

This research was carried out in association with the ongoing R&D project registered as ANP nº 21433-8, "Effect of igneous intrusion in the organic matter maturity of bituminous shales and carbonates from Paraná Basin, Brasil " (UFRGS/Shell Brasil/ANP), which is sponsored by Shell Brasil Petróleo Ltda under the ANP R&D levy as "Investment Commitment to research and Development ". The author is also grateful for the

fellowship by Conselho nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil).

References

Aarnes, I., Svensen, H., Connolly, J.A., Podladchikov, Y.Y., 2010. How contact metamorphism can trigger global climate changes: modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins. *Geochem. Cosmochim. Acta* 74, 7179–7195.

Aarnes, I., Svensen, H., Polteau, S., Planke, S., 2011. Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chem. Geol.* 281, 181–194.

Aghaei, H., Gurba, L.W., Ward, C.R., Hall, M., Mahmud, S.A., 2015. Effects of igneous intrusions on thermal maturity of carbonaceous fluvial sediments: a case study of the Early Cretaceous Strzelecki Group in west Gippsland, Victoria, Australia. *Int. J. Coal Geol.* 152, 68–77.

Agirrezabala, L.M., Permanyer, A., Suárez-Ruiz, I., Dorronsoro, C., 2014. Contact metamorphism of organic-rich mudstones and carbon release around a magmatic sill in the Basque-Cantabrian Basin, western Pyrenees. *Org. Geochem.* 69, 26–35.

Alalade, B., Tyson, R.V., 2013. Influence of igneous intrusions on thermal maturity of Late Cretaceous shales in the Tuma well, Chad Basin, NE Nigeria. *J. Afr. Earth Sci.* 56–66.

Araújo, L.M., França, A.B. y Potter, P.E. 1995. Giant Mercosul aquifer of Brazil, Argentina, Uruguay, and Paraguay: hydrogeologic maps of Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones and Tacuarembó Formations, UFPR/PETROBRÁS, 16p., Curitiba.

Araujo, L.M., Trigüis, J.A., Cerqueira, J.R., da, S., Freitas, L.C., 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M.R., Katz, B.J.(Eds.), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins: American Association of Petroleum Geologists Memoir* 73, pp. 377–402.

Araújo, L. M. (2001). Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica nas seqüências deposicionais Irati. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Araújo, C. C., Yamamoto, J. K., Rostirolla, S. P., Madrucci, V., & Tankard, A. (2005). Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: Structural and magmatic controls of hydrocarbon charge. *Marine and Petroleum Geology*, 22(5), 671-685.

Arora, A., Dutta, S., Gogoi, B., Banerjee, S., 2017. The effects of igneous dike intrusion on organic geochemistry of black shale and its implications: Late Jurassic Jhuran Formation, India. *Int. J. Coal Geol.* 178, 84–99.

Barker, C.E., Bone, Y., Lewan, M.D., 1998. Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *Int. J. Coal Geol.* 37, 73–111.

Bicca, M. M., Kalkreuth, W., Silva, T. F., *et al.* (2020). Thermal and depositional history of Early-Permian Rio Bonito Formation of southern Paraná Basin – Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 228(1), 103554. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103554>.

Bicca, M.M., Kalkreuth, W., Rosa, A.L., *et al.*, 2022. Effect of diabase intrusion on the CBM-bearing coalfields of southern Brazil: a review. *J. S. Am. Earth Sci.* 119, 104041 <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.104041>.

Bishop, A.N., Abbott, G.D., 1993. The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3661–3668. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90147-O](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90147-O).

Blumer, M. 1976. Polycyclic aromatic compounds in Nature. *Scientific American*. 234:35-45.

Bojesen-Koefoed, J.A., Christiansen, F.G., Nytoft, H.P., Dalhoff, F., 1997. Organic geochemistry and thermal maturity of sediments in the GRO #3 well, Nuussuaq, West Greenland. *Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse Rapport* 143, 18.

Cerqueira, J.R., Santos Neto, E.V., 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: 3° Congresso Brasileiro do Petróleo, Rio de Janeiro, vol. 73. pp. 1–15.

Cioccari, G.M., 2018. Interpretação geoquímica e modelagem térmica na geração atípica de hidrocarbonetos: um exemplo na Formação Irati, Bacia do Paraná. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pp. 205.

Cioccari, G.M., Mizusaki, A.M.P., 2019. Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras—uma revisão. *Geosciences= Geociencias* 38 (2), 367–390.

Collares, G.C., 2015. Perfil Estratigráfico da Formação Irati nas Jazidas de Santa Terezinha, Chico Loma e Morungava no estado do Rio Grande do Sul Avaliação Preliminar do Potencial de gás de Folhelho na Região. Undergraduate thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 65

Cooper, J.R., John, C.C., Rimmer, S.M., Whittington, A.G., 2007. Coal metamorphism by igneous intrusion in the Raton Basin, CO and MN: implications for generation of volatiles. *Aust. Coal Geol.* 71, 15–27.

Davies, C.P.N., 1997. Unusual biomarker maturation ratio changes through the oil 537–560. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00059-4).

Dzou, L.I.P., Noble, R.A., Senftle, J.T., 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Org. Geochem.* 23 (7), 681–697. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00035-D](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00035-D).

Ellis, L., Singh, R.K., Alexander, R., Kagi, R.I., 1996. Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment – a new class of biomarker. *Geochem. Cosmochim. Acta* 60 (23), 4747–4763.

Farrimond, P., Bevan, J. C., Bishop, A. N., *et al.* (1996). Hopanoid hydrocarbon maturation by an igneous intrusion. *Organic Geochemistry*, 25(3–4), 149–164. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00128-3).

Farrimond, P., Taylor, A., Telnaes, N., 1998. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Org. Geochem.* 29 (5–7), 1181–1197. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00079-5).

Galushkin, Y.I., 1997. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: a possible mechanism of intrusion. *Org. Geochem.* 26, 645–658.

George, S.C., 1992. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Org. Geochem.* 18, 705–723.

Gilbert, T., Stephenson, L. C., & Philp, R. P. (1985). Effect of a dolerite intrusion on triterpane stereochemistry and kerogen in Rundle oil shale, Australia. *Organic Geochemistry*, 8(2), 163-169. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(85\)90034-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(85)90034-8).

Gonzaga F.G., Gonçalves F.T.T. Coutinho L.F.C. 2000. Petroleum geology of the Amazonas Basin, Brazil: modeling of hydrocarbon generation and migration. In: Mello M.R., Katz B.J. (eds.). *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir*, 73:159-178.

Grice, K., Nabbefeld, B., Maslen, E., 2007. Source and significance of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments (Hovea-3 well, Perth Basin, Western Australia) spanning the Permian–Triassic boundary. *Org. Geochem.* 38, 1795–1803.

Heimdal, T.H., Svensen, H.H., Ramezani, J., Iyer, K., Pereira, E., Rodrigues, R., Jones, M. T., Callegaro, S., 2018. Large-scale sill emplacement in Brazil as a trigger for the end-Triassic crisis. *Sci. Rep.* 8, 141. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18629-8>.

Hites, R.A., Laflamme, R.E., Farrington, J.W., 1977. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: the historical record. *Science* 198, 829–831.

Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to palaeoclimate. *Org. Geochem.* 29, 1721–1735.

Kalkreuth, W., Holz, M., Casagrande, J., *et al.* (2008). O potencial de Coalbed Methane (CBM) na jazida da Santa Terezinha – modelagem 3D e avaliação do poço de

exploração CBM001-ST-RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2), 3–17.
<https://doi.org/10.25249/0375-7536.2008382317>.

Kalkreuth, W., Holz, M., Levandowski, J., *et al.*, 2013. The coalbed methane (CBM) potential and CO₂ storage capacity of the Santa Terezinha Coalfield. Paraná Basin. Brazil – 3D modeling and coal and carbonaceous shale characteristics and related desorption and adsorption capacities in samples from exploration Borehole CBM001-ST-RS. *Energy Explor. Exploit.* 31 (4), 485–527. <https://doi.org/10.1260/0144-5987.31.4.485>.

Killops, S.D., Massoud, M.S., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. *Org. Geochem.* 18, 1–7.

Kunrath, R.F., 2019. Influência térmica de soleiras ígneas no resultado de razões isotópicas do oxigênio e do carbono em carbonatos: um exemplo no Membro Assistência da Formação Irati (Bacia do Paraná). Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pp. 73.

Kuo, L.J., Louchouart, P., Herbert, B.E., Brandenberger, J.M., Wade, T.L., Crecelius, E., 2011. Combustion-derived substances in deep basins of Puget Sound: historical inputs from fossil fuel and biomass combustion. *Environ. Pollut.* 59, 983–990.

Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 289–303.

Lenz, R. L., da Silva, T. F., Gonzalez, M. B., Barrionuevo, S., & Kalkreuth, W. (2023). Behavior of molecular maturity parameters in overmature shales affected by diabase intrusion (Irati Formation, Paraná Basin – Brazil). *International Journal of Coal Geology*, 272(104264).

Levandowski, J., 2013. Características petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM001-CL-ST, jazida Chicó Lomã, e sua relação com o coalbed methane associado. PhD thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, pp. 129pp.

Li, M., Simoneit, B.R.T., Zhong, N., Fang, R., 2013. The distribution and origin of dimethyldibenzothiophenes in sediment extracts from the Liaohe Basin, East China. *Org. Geochem.* 65, 63–73.

Li, X., Wang, Q., Zhang, W., Yin, H., 2016. Contact metamorphism of shales intruded by a granite dike: implications for shale gas preservation. *Int. J. Coal Geol.* 159, 96–106.

Loutifi, I.S., Pereira, E., Rodrigues, R., Cardozo, C.L., 2010. Controle tectonoestratigráfico dos processos de geração, migração e trapeamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na região carbonífera de Santa Catarina. *Bol. Geociencias Petrobras* 18, 271–290.

Lyer, K., Rüpke, L., & Galerne, C. Y. (2013). Modeling fluid flow in sedimentary basins with sill intrusions: Implications for hydrothermal venting and climate change. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(12), 5244-5262. <https://doi.org/10.1002/2013GC005012>.

Mackenzie, A.S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, J., Welte, D.H. (Eds.), *Adv. Pet. Geochem*, vol. 1. Academic Press, London, pp. 115–214.

Mackenzie, A. S., Leythaeuser, D., Altbäumer, F. J., Disko, U., & Rullkötter, J. (1988). Molecular measurements of maturity for Lias δ shales in N.W. Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1145-1154.

Martins, C.M.S., Celino, J.J., Cerqueira, J.R., Garcia, K.S., *et al.*, 2023. Thermal effect of igneous intrusions on organic-rich Irati Formation and the implications for petroleum systems: a case study in the Paraná Basin, Brazil. *Braz. J. Geol.* 53 (1), e20220008 <https://doi.org/10.1590/2317-4889202320220008>.

Marynowski, L., Kubik, R., Uhl, D., Simoneit, B.R., 2014. Molecular composition of fossil charcoal and relationship with incomplete combustion of wood. *Org. Geochem.* 77, 22–31.

- Marynowski, L., Simoneit, B.R., 2009. Widespread Upper Triassic to Lower Jurassic wildfire records from Poland: evidence from charcoal and pyrolytic polycyclic aromatic hydrocarbons. *PALAIOS* 24, 785–798.
- Meyers, P.A., Simoneit, B.R.T., 1999. Effects of extreme heating on the elemental and isotopic compositions of an Upper Cretaceous Coal. *Org. Geochem.* 30, 299–305.
- Milani, E.J., França, A.B., Schneider, R.L., 1994. Bacia do Paraná. Estratigrafia das Bacias Sedimentares do Brasil. *Bol. Geoci. Petrobras* 8, 69–82.
- Milani, E.J., Ramos, V.A., 1998. Orogenias paleozoicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Rev. Bras. Geosci.* 28, 473-484.
- Milani, E. J., Rangel, H. D., Bueno, G. V., Stica, J. M., Winter, W. R., Caixeta, J. M., & Neto, O. C. P. (2007). Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(1), 1-572.
- Milani, E. J., Melo, J. H. G., Sousa, P. A., Fernandes, L. A., & França, A. B. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, 15, 265-287.
- Milani, E.J., de Wit, M.J., 2008. Correlations between the classic Parana and Cape-Karoo sequences of South America and southern Africa and their basin infills flanking the Gondwanides: du Toit revisited. *Geological Society, London, Special Publications*, 294, pp. 319-342.
- Murchison, D.G., Raymond, A.C., 1989. Igneous activity and organic maturation in the Midland Valley in Scotland. *International Journal of Coal Geology* 14, 47–82.
- Peate, D., 1997. The Paraná-Etendeka Province. *Large Igneous Prov. Cont. Ocean. Planet. Flood Volcanism* 100, 217–245.
- Perregaard, J., Schiener, E.J., 1979. Thermal alteration of sedimentary organic matter by a basalt intrusive (Kimmeridgian shales, Milne Land, East Greenland). *Chem. Geol.* 26, 331–343.

Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Org. Geochem.* 17, 47–61.

Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System-From Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists, pp. 93–119 *Memoir* 60.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide*, vol. 2. Cambridge University Press, Cambridge.

Peters, K.E. and Moldowan, J.M. (2017) Biomarker: Assessment of Thermal Maturity. In: White, W.M., Ed., *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*, Springer International Publishing, Cham, 1-8.

Quadros, L.P. (1976). Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*, 19(3), 139-155.

Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Org. Geochem.* 6, 423–430. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90065-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90065-2).

Radke, M., Welte, D. H., & Willsch, H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10, 51–63. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90008-2).

Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Mar. Pet. Geol.* 5, 224–236. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(88\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0264-8172(88)90003-7).

Raymond, A. C. and Murchison, D. G. (1989) Organic maturation and its timing in a Carboniferous sequence in the central Midland Valley of Scotland: comparisons. *Fuel* 68(3), 328-334.

Raymond, A.C., Murchinson, D.G., 1992. Effect of igneous activity on molecular maturation indices in different types of organic matter. *Org. Geochem.* 18 (5), 725–735. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90098-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90098-I).

Reis, D.E.S., Rodrigues, R., Moldowan, J.M., Jones, C.M., Brito, M., Cavalcante, D. dá C., Portela, H.A., 2018. Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil). *Mar. Petrol. Geol.* 95, 110–138.

Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., *et al.*, 1992. The age of Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science.* 258,975–979. <https://doi.org/10.1126/science.258.5084.975>.

Rodrigues, R., 1995. A Geoquímica orgânica da bacia do Parnaíba. Ph.D. Thesis. Brasil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Santos Neto, E. V., & Cerqueira, J. R. (1990). Avaliação geoquímica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Petróleo (4º, Rio de Janeiro, 1990). Resumos expandidos (pp. 1-7). Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia.

Santos Neto, E.V., 1993. Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da sequência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, pp. 203.

Santos, R. V., Dantas, E. L., Oliveira, C. G., Alvarenga, C. J. S., Anjos, C. W. D., 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 the South American Earth Sciences*, 28(1), 14-24. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.12.002>.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils. *Geochim. Et Cosmochim. Acta* 42, 77–95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3).

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Adv.Org. Geochem.* Pergamon Press, Oxford, pp. 229–237.

Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. (1986) Use of biological markers in petroleum exploration. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics Vol. 24* (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 261–90

Senger, K., Millett, J., Planke, S., Ogata, K., Eide, C., Festøy, M., Galland, O., Jerram, D., 2017. Effects of igneous intrusions on the petroleum system: a review. *First Break* 35,10.

Simonet, B.R., Brenner, S., Peters, K.E., Kaplan, I.R., 1981. Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic–II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1581–1602.

Song, J., Littke, R., Maquil, R., Weniger, P., 2014. Organic facies variability in the Posidonia Black Shale from Luxembourg: implications for thermal maturation and depositional environment. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 410, 316–336.

Sousa, J.J.F., Vugman, N.V., Costa Neto, C., 1997. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase intrusion. *Org. Geochem.* 26 (3–4), 183–189.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00162-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00162-3).

Souza, I. A. (2008). Falhas de transferência da porção norte da Bacia de Santos interpretadas a partir de dados sísmicos: sua influência na evolução e deformação da bacia (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Rio Claro.

Spacapan, J.B., Palma, J.O., Galland, O., Manceda, R., Rocha, E., D'Odorico, A., Leanza, H.A., 2018. Thermal impact of igneous sill-complexes on organic-rich formations and implications for petroleum systems: a case study in the northern Neuquén Basin, Argentina. *Mar. Pet. Geol.* 91, 519–531.

- Svensen, H., Planke, S., Malthes-Sørensen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Eidem, T.R., Rey, S.S., 2004. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature* 429, 542–545.
- Svensen, H., Planke, S., Polozov, A.G., Schmidbauer, N., Corfu, F., Podladchikov, Y.Y., Jamtveit, B., 2009. Siberian gas venting and the end-Permian environmental crisis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 490–500.
- Tan, Y.L., Heit, M., 1981. Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2267–2279.
- Teixeira, C.A.S., Bello, R.M.S., Almeida, N.S., *et al.*, 2020. Hydrocarbon generation in the Permian Irati organic-rich shales under the influence of the early cretaceous Paraná large igneous province. *Mar. Pet. Geol.* 117, 104410 <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104410>.
- Thomaz Filho, A., Pimentel Mizusaki, A.M., Antonioli, L., 2008. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. *Mar. Pet. Geol.* 25, 143–151.
- Tissot, B., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence: a New Approach to Oil and Gas Exploration*, second ed. Springer Verlag, New York, Heidelberg.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*, first ed. Chapman and Hall, London, pp. 615.
- van de Schootbrugge, B., Quan, T.M., Lindström, S., Püttmann, W., Heunisch, C., Pross, J., Fiebig, J., Petschick, R., Röhling, H.G., Richoz, S., Rosenthal, Y., 2009. Floral changes across the Triassic/Jurassic boundary linked to flood basalt volcanism. *Nat. Geosci.* 2, 589–594.
- Varma, A.K., Hazra, B., Mendhe, V.A., Chinara, I., Dayal, A.M., 2015. Assessment of organic richness and hydrocarbon generation potential of Raniganj basin shales, West Bengal, India. *Mar. Petrol. Geol.* 59, 480–490.

- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 403–413.
- Wang, R., Liu, G., 2015. Variations of concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in coals in response to dike intrusion in the Huainan coalfield in eastern China. *Org. Geochem.* 83–84, 202–214.
- Yan, B., Abrajano, T.A., Bopp, R.F., Chaky, D.A., Benedict, L.A., Chillrud, S.N., 2005. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7012–7019.
- Youngblood, W.W., Blumer, M., 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1303–1314.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A., 1990. (org.: Raja Gabiglia, G. P. Milani, E. J.) Bacia do Paraná. In: *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. Petrobras, pp. 681–708.
- Zanella, A., Cobbold, P.R., Ruffet, G., Leanza, H.A., 2015. Geological evidence for fluid overpressure, hydraulic fracturing, and strong heating during maturation and migration of hydrocarbons in Mesozoic rocks of the northern Neuquén Basin, Mendoza Province, Argentina. *J. S. Am. Earth Sci.* 62, 229–242.
- Zerfass, H., Chemale Jr., F., Lavina, E.L., 2005. Tectonic control of the Triassic Santa Maria units of the Parana basin, southernmost Brazil, and its correlation to the Waterberg basin, Namibia. *Gondwana Res.* 8 (2), 163-176.
- Zerfass, H., Chemale Jr., F., Schultz, C.L., Lavina, E.L., 2004. Tectonics and sedimentation in southern South America during Triassic. *Sediment. Geol.* 166, 265-292.
- Zhang, T., Liu, S., Cai, G., Puppala, A.J., 2015. Experimental investigation of thermal and mechanical properties of lignin-treated silt. *Eng. Geol.* 196, 1–11.

Zhenyan, C., Huo, Y., Junsheng, L., Ge, Z., Zhanwen, Z., Baozhu, L., 1999. Relationship between Tertiary volcanic rocks and hydrocarbons in the Liaohe Basin, People's Republic of China. AAPG Bulletin 83, 1004–1014.

Zhu, D., Jin, Z., Hu, W., Song, Y., Gao, X., 2007. Effect of igneous activity on hydrocarbon source rocks in Jiyang sub-basin, eastern China. J. Pet. Sci. Eng. 59, 309–320.

ANEXO I
Título da Dissertação:
“VARIABILIDADE GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM FOLHELHOS E SILTITOS AFETADOS POR INTRUSÕES ÍGNEAS, BACIA DO PARANÁ, BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Jeisson Fabian Sanabria Vargas
Orientadora: Profa. Dra. Tais Freitas da Silva
Examinadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Data: 15 de julho de 2024
Conceito: A
PARECER:
<p>A dissertação apresentada cumpre os requisitos exigidos pelo PPGGEO apresentando capítulo introdutório, carta de submissão e o manuscrito submetido em revista de qualis capes A.</p> <p>O tema é atual, relevante e justificado pelo impacto deste tipo de pesquisa na área de recursos energéticos.</p> <p>O texto está bem apresentado, com pouco erros ortográficos e figuras representativas de boa qualidade.</p> <p>Nos objetivos, o autor comenta sobre aplicação em “folhelhos e siltitos” da Formação Irati, porém nas figuras também são destacados intervalos com margas.</p> <p>O mesmo comentário pode ser feito em relação ao título pois a dissertação também apresenta dados e coleta de amostras em intervalos com margas.</p> <p>Quando o autor descreve a área de estudo” e nas figuras representativas deste item sempre se comenta sobre o poço da Jazida Santa Terezinha, porém nenhum comentário sobre o que é esta jazida. O leitor fica procurando esta informação básica.</p> <p>A metodologia inclui inúmeras técnicas e resultados analíticos de geoquímica orgânica. Onde foram realizadas estas análises? Quais laboratórios?</p> <p>Em relação as referências bibliográficas, sugere-se revisão e pequenas correções pois, por exemplo, Kunrath, (2019) consta como tese de doutorado da autora, mas é a dissertação de mestrado. Esta autora também publicou um artigo com base na dissertação:</p> <p>Kunrath, R.; Mizusaki, A.M.P.; Cioccarri, G. 2023. Thermal influence of sills on the</p>

chemostratigraphy and mineralogy of carbonate rocks from the Irati formation, Paraná basin. Journal of South American Earth Sciences, volume 132.

<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2023.104681>).

Em relação ao manuscrito submetido, os revisores farão comentários, porém embora não seja uma “native speaker”, sugiro uma revisão pois há dificuldade de entendimento em alguns pontos.

Também verificar na figura 4 e outras (do manuscrito) pois o autor identifica amostras como limestones (carbonatos) mas nas figuras do capítulo introdutório, são relacionadas como margas (“marls”).

São pequenas observações feitas no sentido de melhorar o excelente trabalho apresentado.

Agradeço o convite e participação na banca de avaliação e parabênizo autor e orientadora pelo material apresentado.

Assinatura:



Data: 15 de julho de 2024

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação:
“VARIABILIDADE GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM FOLHELHOS E SILTITOS AFETADOS POR INTRUSÕES ÍGNEAS, BACIA DO PARANÁ, BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Jeisson Fabian Sanabria Vargas
Orientadora: Profa. Dra. Tais Freitas da Silva
Examinadora: Dra. Marleny Blanco González
Data: 20/07/2024
Conceito: A
PARECER:
<p>O trabalho do mestrando Jeisson Fabian Sanabria apresenta um título informativo e reflete o conteúdo da monografia, assim como o resumo informa sobre os tópicos essenciais da monografia. A mesma apresenta uma estrutura adequada. A introdução apresenta os fundamentos adequados sobre os sistemas de petróleo atípicos e o efeito das intrusões ígneas sobre as características físico-químicas das rochas geradoras com bibliografia adequada e atualizada. O trabalho conta com uma metodologia detalhada de cada método utilizado para avaliar o efeito térmico das intrusão ígnea. Os resultados são de qualidade e mostrados concisamente por tópicos. As interpretações e conclusões são baseadas nos dados obtidos de pirólise, petrografia e de biomarcadores. Os gráficos apresentados refletem a variabilidade nos parâmetros físico-químico produto do efeito térmico das rochas ígneas.</p> <p>Sugere-se utilizar as distancias dos grupos (A,B,C,D) da intrusão ígnea, assim como consta no resumo, explorar o efeito da propagação do halo térmico e a litologia das amostras. Revisar o resumo e retirar palavra sublinhada e excesso de parêntesis.</p> <p>Os resultados obtidos contribuem de forma valiosa com a pesquisa sobre o efeito térmico sobre as rochas geradoras e a complexidade desta relação, assim como, o efeito sobre os parâmetros físico-químicos e a geração de hidrocarbonetos nas bacias petrolíferas atípicas.</p>

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'N. Blunco', with a long horizontal stroke extending to the right.

Assinatura:

Data: 20/07/24

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação:
“VARIABILIDADE GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM FOLHELHOS E SILTITOS AFETADOS POR INTRUSÕES ÍGNEAS, BACIA DO PARANÁ, BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Jeisson Fabian Sanabria Vargas
Orientadora: Profa. Dra. Tais Freitas da Silva
Examinador: Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz
Data: 23/07/2024
Conceito: A
PARECER:
<p>O trabalho é uma contribuição significativa para o campo da geoquímica e geologia, fornecendo uma análise robusta das variações em hidrocarbonetos devido a intrusões ígneas. É uma leitura recomendada para profissionais e pesquisadores interessados em exploração de hidrocarbonetos, especialmente para aqueles focados em sistemas atípicos e processos geológicos.</p> <p>O título é claro e reflete bem o objetivo do estudo, que é investigar as variações geoquímicas em hidrocarbonetos devido a intrusões ígneas. A metodologia é abrangente, utilizando técnicas como reflectância de vitrinita, pirólise e análise de biomarcadores saturados e aromáticos, e classificando amostras em quatro grupos com base na proximidade da intrusão. Os resultados mostram um gradiente térmico claro, com alterações significativas nas amostras mais próximas da intrusão. As amostras mais distantes mostram impacto térmico mínimo, preservando informações sobre os ambientes deposicionais. A discussão conecta bem os resultados com dados de outras localidades da Bacia do Paraná. As conclusões destacam a complexidade das interações entre intrusões ígneas e matéria orgânica e a preservação de informações relevantes nas amostras.</p> <p>Sugestões para melhorias e trabalhos futuros:</p> <p><u>Apresentação dos Dados:</u></p> <p>Recomendamos a inclusão de gráficos de dispersão para enriquecer a interpretação dos dados de maturação térmica da matéria orgânica e maximizar a exploração das análises realizadas. Exemplos de gráficos que podem ser particularmente úteis incluem: IH vs. Tmax, IH vs. Ro, Índice de Produção (IP) vs. Tmax, Isomerização de Esteranos C29: $\alpha\alpha$ 20S/ (20S + 20R) e $\alpha\beta\beta$/ ($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$) entre outros. Esses gráficos ajudarão a explorar os dados de maneira mais aprofundada e a identificar padrões e relações importantes na evolução térmica.</p> <p>Uma comparação mais aprofundada com estudos similares realizados na mesma bacia, como o de Martins et al. (2020), Martins et al. (2023) e em outras bacias sedimentares, como o estudo de Spacapan et al. (2018), poderia enriquecer a discussão. Isso permitiria um melhor contexto para os resultados desse estudo, destacando tanto as diferenças quanto as</p>

semelhanças em diferentes contextos geológicos. Tal abordagem comparativa proporcionaria uma visão mais abrangente das variações geoquímicas e térmicas, além de oferecer uma base mais robusta para interpretar as implicações dos achados. Além disso, seria útil investigar a espessura da intrusão ígnea e analisar a aureola de contato entre a rocha intrusiva e a rocha hospedeira. Essas análises poderiam revelar detalhes adicionais sobre as interações térmicas e químicas na interface das rochas, proporcionando uma compreensão mais completa dos efeitos das intrusões ígneas.

Quando discutir paleoambientes nos resultados, recomendamos relacionar com os trabalhos já existentes na bacia, como os estudos de Reis et al. (2018) e Bastos (2021), que estabelecem variações nos paleoambientes deposicionais da Formação Irati, reconhecendo ciclos de terceira a quarta ordem e sete unidades quimioestratigráficas. Sequências semelhantes também foram definidas por Araújo et al. (2001). Assim, sugerimos que contextualize esses achados com os resultados apresentados, destacando as correlações e divergências observadas.

Exploração de Novas Técnicas:

A inclusão de outras técnicas analíticas complementares, como a modelagem de sistemas petrolíferos (geoquímica), poderia oferecer informações adicionais sobre a taxa de transformação da matéria orgânica devido ao efeito das rochas intrusivas.

Assinatura:

Data: 23/07/2024.



Documento assinado digitalmente

ANTONIO FERNANDO DE SOUZA QUEIROZ

Data: 23/07/2024 15:03:58-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: