

SIDNEY GONÇALO  
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA

Atena  
Editora  
Ano 2021

SIDNEY GONÇALO  
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA

Atena  
Editora  
Ano 2021

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2021 Os autores

Copyright da edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

**Conselho Editorial****Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



## Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica

**Diagramação:** Daphynny Pamplona  
**Correção:** Mariane Aparecida Freitas  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** Os autores  
**Organizador:** Sidney Gonçalves de Lima

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F752 Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica /  
Organizador Sidney Gonçalves de Lima. – Ponta Grossa -  
PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-815-8

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.158220601>

1. Fósseis moleculares. 2. Geoquímica orgânica. I.  
Lima, Sidney Gonçalves de (Organizador). II. Título.

CDD 561

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

**Atena Editora**

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

contato@atenaeditora.com.br



**Atena**  
Editora  
Ano 2021

## DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



## DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



## APRESENTAÇÃO

Fósseis Moleculares ou biomarcadores em amostras geológicas, são produtos derivados de precursores bioquímicos (biopolímeros) por processos diagenéticos (processos redox), os quais tem sido aplicado a estudos ambientais, análise forense e, em especial, na avaliação de sistemas petrolíferos. Tais compostos são alvos da Geoquímica Orgânica, tornando-se uma das ferramentas indispensável na exploração do petróleo, graças ao avanço, também, de técnicas cromatográficas de separação e análise.

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica dos sedimentos e petróleo experimentou um grande incremento nas últimas décadas. O desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais de CG-EM e CG/EM/EM compõem o fator determinante. São instrumentos que propiciam a caracterização molecular em microquantidades de misturas orgânicas altamente complexas, possibilitando contornar problemas de co-eluição e obter informações mais confiáveis sobre a identidade e quantidade dos biomarcadores.

Na presente edição denominada “**Fósseis Moleculares e Aplicações em Geoquímica Orgânica**”, apresenta-se alguns estudos teóricos e práticos, desenvolvidos em diferentes instituições de ensino e pesquisa, com óleos e rochas de Bacias Sedimentares Brasileiras.

Apresenta-se uma série de 14 artigos, referentes à análise de óleos e matéria orgânica de sedimentos, com diferentes abordagens, metodologias. Há, por exemplo, trabalhos de revisão sobre biomarcadores e suas aplicações, cálculos teórico-computacionais para prever a estrutura de asfaltenos, análise de hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos recentes e, ainda, alguns estudos, correlacionando biomarcadores ao paleo-ambiente deposicional, a origem da matéria orgânica (marinha, lacustre), a fonte, a biodegradação e/ou a maturidade de amostras geológicas.

Sidney Gonçalo de Lima




## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1..... 1**

#### **ANÁLISE DE BIOMARCADORES EM ROCHAS CRETÁCEAS DA BACIA DE SÃO LUIS**


Andrenilton Ferreira Silva  
Artur Leal Carvalho Barros  
Anita Jocelyne Marsaioli  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206011>

### **CAPÍTULO 2..... 14**

#### **ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS EM SEDIMENTO DA FORMAÇÃO SERRA ALTA - PERMIANO (BACIA DO PARANÁ)**


Lorena Tuane Gomes de Almeida  
Ailton da Silva Brito  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206012>

### **CAPÍTULO 3..... 27**

#### **ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS SATURADOS E CAROTENOIDES AROMÁTICOS EM AMOSTRA DE FOLHELHO DAS CAMADAS BATATEIRA, BACIA DO ARARIPE**


Artur Leal de Carvalho Barros  
Andrenilton Ferreira Silva  
Gustavo Rodrigues de Sousa Junior  
André Luiz Durante Spigolon  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206013>

### **CAPÍTULO 4..... 42**

#### **APLICAÇÃO DOS CROMANS NA AVALIAÇÃO DA SALINIDADE E INFLUXO DE ÁGUA DOCE EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ**

Laercio Lopes Martins  
Caroline Adolphsson do Nascimento  
Georgiana Feitosa da Cruz  
Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro  
Eliane Soares de Souza  
Hans-Martin Schulz


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206014>

### **CAPÍTULO 5..... 59**

#### **AVALIAÇÃO DA ORIGEM E EVOLUÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA REGISTRADA EM FÁCIES DA FORMAÇÃO IRATI AFETADAS POR INTRUSÕES ÍGNEAS (REGISTRO PERMIANO DA PORÇÃO NORTE DA BACIA DO PARANÁ), UTILIZANDO-SE BIOMARCADORES**

Lucas Pinto Heckert Bastos  
Danielle da Costa Cavalcante  
Celma Jorge de Menezes


Carmen Lucia Ferreira Alferes  
Debora Bonfim Neves da Silva  
Andressa Oishi  
René Rodrigues  
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206015>

**CAPÍTULO 6..... 77**

BIOMARCADORES PRESERVADOS EM CARBONATOS NEOPROTEROZOICOS REGISTRADOS NA FAZENDA ARRECIFE (FORMAÇÃO SALITRE) – BAHIA

Érika Gaspar Martins  
Danielle da Costa Cavalcante  
Debora Bonfim Neves da Silva  
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206016>

**CAPÍTULO 7..... 94**

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES ÁCIDOS EM PETRÓLEOS BIODEGRADADOS: COMPARATIVO ENTRE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE EXTRAÇÃO CONTÍNUA


Georgiana Feitosa da Cruz  
Lívia Carvalho Santos  
Laercio Lopes Martins  
Luana Pontes Gouveia  
Alexsandro Araujo da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206017>

**CAPÍTULO 8..... 111**

COMPOSTOS POLARES EM PETRÓLEO APLICADOS A PROCESSOS GEOCROMATOGRÁFICOS

Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda  
Christian Rocque Souto Maior  
Sidney Gonçalo de Lima  
Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206018>

**CAPÍTULO 9..... 123**

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS INTERVALOS *OIL SHALE* PERMIANOS DA BACIA DO PARANÁ

Ailton da Silva Brito  
Lorena Tuane Gomes de Almeida  
Sidney Gonçalo de Lima


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206019>

**CAPÍTULO 10..... 133**

ESTUDO *IN SILICO* DE ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS UTILIZANDO DINÂMICA

**MOLECULAR E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**


Moisés Pereira de Araujo  
Alexandre Araujo de Souza  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060110>

**CAPÍTULO 11 ..... 146**

**OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO CODÓ – CRETÁCEO (BACIA DO PARNAÍBA)**


Edymilaís da Silva Sousa  
Chribstian Dário Silva de Melo  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060111>

**CAPÍTULO 12..... 161**

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SEPARAÇÃO DE COMPONENTES DE PETRÓLEOS BRASILEIROS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL**

Georgiana Feitosa da Cruz  
Jhonny Costa Carvalho  
Lívia Carvalho Santos  
Laercio Lopes Martins

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060112>

**CAPÍTULO 13..... 180**

**CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SEDIMENTOS DO RIO PARNAÍBA, TERESINA – BRASIL**


Analine Daiany Costa Andrade  
Artur Leal de Carvalho Barros  
Michel Ricardo de Barros Chaves  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060113>

**CAPÍTULO 14..... 194**

**PRESERVAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS NO REGISTRO ESTRATIGRÁFICO E SUAS IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS**

Ailton da Silva Brito

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060114>

**SOBRE O ORGANIZADOR..... 210**

**ÍNDICE REMISSIVO..... 211**

# CAPÍTULO 4

## APLICAÇÃO DOS CROMANS NA AVALIAÇÃO DA SALINIDADE E INFLUXO DE ÁGUA DOCE EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ

Data de aceite: 01/01/2022

Hans-Martin Schulz

Seção de Geoquímica Orgânica, Centro Alemão de Pesquisas em Geociências (GFZ) Potsdam, Brandemburgo, Alemanha  
<https://orcid.org/0000-0002-9192-8626>

### Laercio Lopes Martins

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) Macaé, Rio de Janeiro, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0001-6216-990X>

### Caroline Adolphsson do Nascimento

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) Macaé, Rio de Janeiro, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0002-8199-5649>

### Georgiana Feitosa da Cruz

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) Macaé, Rio de Janeiro, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0003-2116-2837>

### Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) Macaé, Rio de Janeiro, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0003-4568-0663>

### Eliane Soares de Souza

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) Macaé, Rio de Janeiro, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0002-9374-3641>

**RESUMO:** Os metiltrimetiltridecilmromans (MTTCs) são compostos oxigenados presentes em extratos orgânicos de sedimentos e óleos que variam do início do período Cambriano ao Quaternário. Estes vêm sendo aplicados com êxito para avaliar paleosalinidade, levando em consideração que os metil e dimetil MTTCs ocorrem em maior abundância em amostras depositadas em paleoambientes de alta salinidade. Neste trabalho, os MTTCs foram detectados por meio de análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) nos folhelhos betuminosos da Formação Irati (Cisuraliano - Permiano), Bacia do Paraná, coletados nos estados de São Paulo (na pedreira da Mineradora Amaral Machado, na cidade de Saltinho) e Paraná (na pedreira da SIX, na cidade de São Mateus do Sul). Até onde sabemos, foi a primeira vez que os cromans foram reportados em sedimentos da América do Sul. A alta abundância dos compostos metil, principalmente, e dos 5,8- e 7,8-dimetil MTTCs indicaram paleoambiente deposicional de alta salinidade para as amostras da base dos afloramentos, enquanto os trimetil MTTCs foram detectados independente da salinidade. Baseando-se nesta constatação, as razões trimetil/metil MTTCs (5,7,8-trimetil MTTC/8-metil MTTC) e cromans [5,7,8-trimetil MTTC/(8-metil

MTTC + 5,8-dimetil MTTC + 7,8-dimetil MTTC + 5,7,8-trimetil MTTC]) aumentaram com a diminuição da salinidade em direção ao topo dos afloramentos, e, portanto, foram úteis para avaliar as mudanças nas condições de paleosalinidade das amostras da Formação Irati com o aumento de influxo de água doce.

**PALAVRAS-CHAVE:** MTTC; Paleosalinidade; Paleoambiente deposicional; Folhelhos betuminosos; Formação Irati.

## APPLICATION OF CHROMANS TO ASSESS THE SALINITY AND FRESHWATER INFLUX IN SHALES OF THE IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN

**ABSTRACT:** Methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) are oxygenated compounds present in organic extracts of sediments and oils ranging from the early Cambrian to the Quaternary period. These compounds have been successfully applied to assess paleosalinity, taking into account that methyl and dimethyl MTTCs occur in greater abundance in samples deposited in high salinity paleoenvironments. In this work, MTTCs were detected by gas chromatography coupled to mass spectrometry analysis (GC-MS) in black shales from the Irati Formation (Cisuralian-Permian), Paraná Basin, collected in the states of São Paulo (from a quarry in the Amaral Machado Mining Company, near Saltinho city) and Paraná (from the quarry SIX, in the São Mateus do Sul city). To the best of our knowledge, this was the first time that chromans were reported in sediments from South America. The high abundance of methyl compounds, and of 5,8- and 7,8-dimethyl MTTCs indicated a high salinity depositional paleoenvironment for the samples from the base of the outcrops, while trimethyl MTTCs were detected regardless of salinity. Based on this, the ratios trimethyl/methyl MTTCs (5,7,8-trimethyl MTTC/8-methyl MTTC) and chroman [5,7,8-trimethyl MTTC/( 8-methyl MTTC + 5,8-dimethyl MTTC + 7,8-dimethyl MTTC + 5,7,8-trimethyl MTTC)] increased with decreasing salinity towards the top of the outcrops, and therefore were useful in evaluating the changes in paleosalinity conditions of samples from the Irati Formation due to the increasing freshwater inflow.

**KEYWORDS:** MTTC; Paleosalinity; Depositional paleoenvironment; Black shales; Irati Formation.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os metiltrimetiltridecilm cromans (*methyltrimethyltridecylchromans*, MTTCs; **Figura 1**) pertencem a uma classe de componentes oxigenados frequentemente presentes em frações de hidrocarbonetos aromáticos do petróleo e de extratos orgânicos de rochas sedimentares desde o início do período Cambriano ao Quaternário (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1987; SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1993; JIANG *et al.*, 2019b). Entre eles, os 8-metil MTTC, 5,8-dimetil MTTC, 7,8-dimetil MTTC e o 5,7,8-trimetil MTTC são os mais comumente encontrados, e também denominados de  $\delta$ -MTTC,  $\beta$ -MTTC,  $\gamma$ -MTTC e  $\alpha$ -MTTC, respectivamente (JIANG *et al.*, 2018b; JIANG *et al.*, 2019).

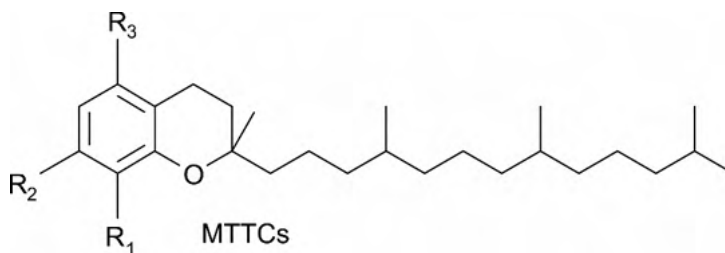


Figura 1. Estrutura química dos metiltrimetiltridecilcromans (MTTCs): 8-metil MTTC ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{H}$ ;  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ ); 5,8-dimetil MTTC ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{CH}_3$ ;  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ ); 7,8-dimetil MTTC ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{H}$ ;  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ ); 5,7,8-trimetil MTTC ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{CH}_3$ ;  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ ).

A origem dos cromans e sua rota bioquímica ainda não são totalmente conhecidas, sendo muito debatidas, e embora estes sejam estruturalmente relacionados aos tocoferóis, eles não parecem ser seus derivados diagenéticos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1987). Além disso, a ocorrência destes compostos não foi reportada em organismos vivos, o que tem intrigado ainda mais os geoquímicos (BARAK E RULLKÖTTER, 1997). Uma das possibilidades de origem é que os MTTCs ou seus precursores sejam diretamente biossintetizados por organismos fotossintéticos presentes na parte superior e fótica da coluna d'água (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1993; KENIG *et al.*, 1995), o que é reforçada pelo seu número limitado de isômeros (SCHWARK *et al.*, 1998). Segundo Sinninghe Damsté *et al.* (1993), em períodos de aumento da salinidade (3,5 - 15%) nas águas superficiais, as condições dos organismos para produzir o metil e o dimetil cromans são mais favoráveis, enquanto em períodos de baixa salinidade, esses compostos ou seus precursores não são biossintetizados.

Outra possibilidade é que os MTTCs sejam produtos de reação de condensação, durante o início da diagênese, entre o fitol e os alquilfenóis (Figura 2b; LI *et al.*, 1995; TULIPANI *et al.*, 2013), originados respectivamente de plantas terrestres e de algas (TULIPANI *et al.*, 2015). Uma terceira possibilidade para a origem dos MTTCs é por meio das reações de ciclização dos alquilfenóis (BARAK E RULLKÖTTER, 1997). Jiang *et al.* (2018a) também propuseram que os MTTCs não se formariam nas partes altas ou baixas da coluna d'água estratificada, mas sim na porção da zona fótica euxínica, onde a variação da salinidade teria um papel essencial no controle da distribuição e abundância desses compostos.

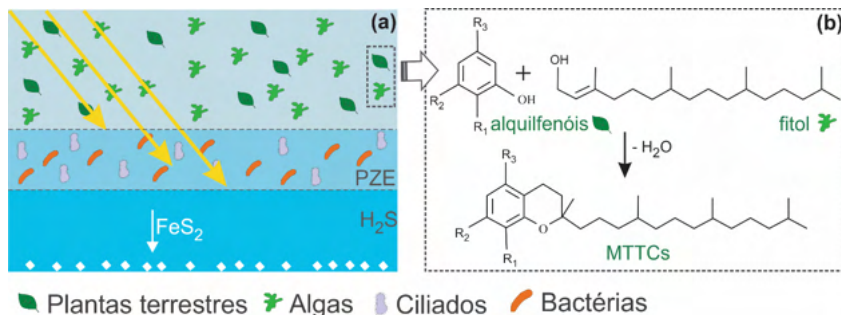


Figura 2. (a) Representação esquemática da coluna d'água, apresentando o fundo euxínico, a interface com a zona fótica euxínica (photic zone euxinia, PZE) e as águas superficiais com os organismos fotossintéticos autóctones (algas) e alóctones (terrigenos; modificado de Martins *et al.*, 2020a). (b) Mecanismo para gerar os cromans a partir da reação de condensação dos alquilfenóis e fitóis (modificado de Li *et al.*, 1995; Tulipani *et al.*, 2015).

Sinninghe Damsté *et al.* (1987) foram os primeiros pesquisadores a identificar os cromans na geosfera a partir de amostras de extratos orgânicos de sedimentos que abrangiam desde o Permiano ao Pleistoceno. Eles observaram que amostras de paleoambientes deposicionais com salinidade normal apresentavam alta abundância do composto 5,7,8-trimetil MTTC e a ausência do composto 8-metil MTTC, enquanto amostras de paleoambientes hipersalinos apresentavam alta abundância deste último composto. A partir dessas observações, a razão 5,7,8-trimetil MTTC/8-metil MTTC foi sugerida como indicadora da ocorrência de hipersalinidade paleoambiental, com valores acima de 100 sugerindo paleoambientes com salinidade normal, e abaixo de 2, paleoambientes deposicionais hipersalinos. Desde então a abundância e distribuição dos MTTCs vêm sendo empiricamente utilizadas para se avaliar mudanças de paleosalinidade de águas superficiais durante a deposição de sedimentos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1989; SCHWARK e PUTTMAN, 1990; SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1993; SCHWARK *et al.*, 1998; GRICE *et al.*, 1998; SCHULZ *et al.*, 2002; BAO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2020a; ZHANG *et al.*, 2021). Outra razão utilizada para este fim é a razão croman, definida como a razão entre o 5,7,8-trimetil MTTC sobre a soma de todos os metilados MTTC, que tende a aumentar com a diminuição da salinidade (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1989).

O gráfico da razão croman versus a razão pristano/fitano (**Figura 3a**) foi estabelecido por Sinninghe Damsté *et al.* (1989) e Schwark *et al.* (1998) para distinguir paleoambientes marinhos com salinidade normal, de paleoambientes hipersalinos, sendo os hipersalinos caracterizados por valores de pristano/fitano menores que 0,2 e da razão croman menores que 0,5, enquanto condições normais são marcadas por valores de pristano/fitano maiores que 0,3 e da razão croman maiores que 0,4 (SCHWARK *et al.*, 1998). Além disso, Jiang *et al.* (2019b) propôs um diagrama ternário com a distribuição dos compostos mono-, di- e trimetil-MTTCs (**Figura 3b**) para classificar o paleoambiente deposicional de sedimentos

em normal salino, mesohalino e hipersalino, onde a salinidade aumenta concomitantemente com o aumento da abundância relativa dos compostos metil e dimetil-MTTCs (veja seta em vermelho na **Figura 3b**).

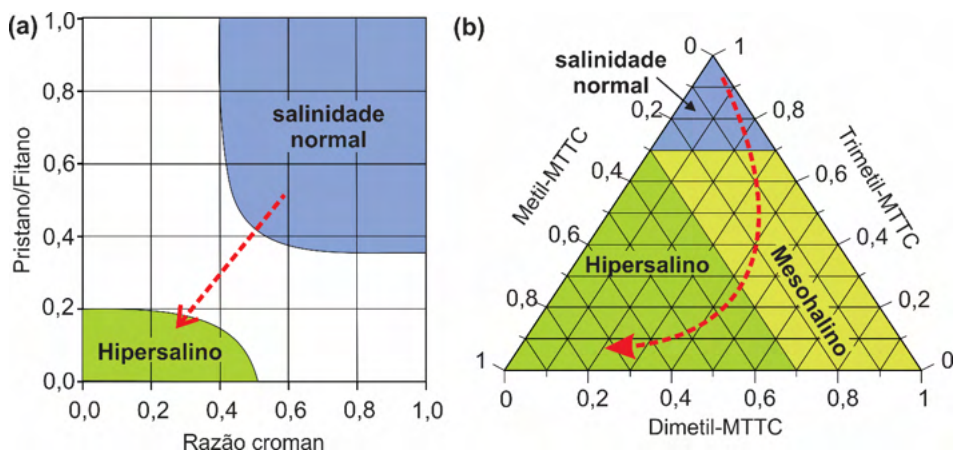


Figura 3. (a) Gráfico da razão croman *versus* a razão pristano/fitano para avaliação de paleosalinidade (adaptado de SCHWARK et al., 1998). (b) Gráfico ternário das abundâncias dos MTTCs para avaliar variações na paleosalinidade (adaptado de JIANG et al., 2019). As setas em vermelho indicam as tendências de aumento da salinidade, de ambientes deposicionais com salinidade normal a hipersalinos.

Além da utilização dos MTTCs para avaliar paleoambientes deposicionais, a razão entre os isômeros 5,8-dimetil e 7,8-dimetil MTTCs foi sugerida por Bao et al. (2009) para avaliar maturidade térmica. No entanto, Jiang et al. (2018b), ao avaliarem 154 amostras de rochas geradoras lacustres, demonstraram que a maturidade térmica não tem efeito significativo na porcentagem dos dimetil MTTCs e nem na razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs, e, portanto, esta não deve ser usada como parâmetro de maturidade. De acordo com Jiang et al. (2018b), a abundância relativa dos dimetil MTTCs é aparentemente dependente do paleoambiente deposicional, principalmente da paleosalinidade, mas a razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs aparenta não estar relacionada à essas condições de deposição.

Os MTTCs também têm sido utilizados para se avaliar a incursão de água doce e o *input* de matéria orgânica terrestre em paleoambientes marinhos estratificados (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993; TULIPANI et al., 2015). Eles foram identificados pela primeira vez nas frações aromáticas de extratos orgânicos de folhelhos betuminosos da Formação Irati, Bacia do Paraná, em Martins et al. (2019) e Martins et al. (2020a). A coleta dessas amostras foi realizada numa pedreira na área da Mineradora Amaral Machado, perto da cidade de Saltinho em São Paulo, e na pedreira da Unidade de Industrialização de Xisto da Petrobrás (SIX), em São Mateus do Sul, Paraná (**Figura 3**). Até nosso conhecimento,



essa também foi a primeira vez que estes compostos foram reportados em sedimentos da América do Sul (JIANG et al., 2019a). Sua aplicação e significância para a avaliação de paleoambientes deposicionais, principalmente variações de salinidade e influxo de água doce, será apresentada neste trabalho.



Figura 4. Localização geográfica da Bacia do Paraná e localidades das três áreas de amostragem onde ocorrem afloramentos da Formação Irati (modificado de Martins et al., 2021): pedraira da Mineradora Amaral Machado, próximo a cidade de Saltinho, no estado de São Paulo; pedraira da Unidade de Industrialização de Xisto da Petrobrás (SIX), na cidade de São Mateus do Sul, no estado do Paraná. As linhas em azul apresentam a ocorrência de afloramentos da Formação Irati na porção leste da bacia (CHAVES et al., 1988).

## 1.1 Contexto geológico: Formação Irati

A Formação Irati, Bacia do Paraná, foi depositada há cerca de  $278,4 \pm 2,2$  milhões de anos (SANTOS et al., 2006), no limite do Artinskiano/Kunguriano do Cisuraliano (Permiano Inferior; Rocha-Campos *et al.*, 2011). Os folhelhos da Formação Irati e da Formação Whitehill (África do Sul), que são bioestratigraficamente correlacionados (STOLLHOFEN *et al.*, 2008), indicam a existência de um golfo interior anóxico.

A Formação Irati foi dividida em oito unidade quimioestratigráficas (A-H; Reis et al., 2018), baseando-se no tipo de matéria orgânica e nas características físico-químicas de deposição. Além disso, ocorrem duas unidades litoestratigráficas na Formação Irati: o Membro Taquaral, na parte inferior, composto principalmente por folhelhos marinhos; e o Membro Assistência, sobrejacente, composto principalmente por folhelhos intercalados com calcários e margas, onde se encontram os folhelhos betuminosos estudados no presente trabalho (unidades E, inferior, e H, superior; Reis et al., 2018). A deposição do Membro

Assistência é considerada resultado da alteração das condições redox e de salinidade em um paleoambiente marinho restrito (RODRIGUES et al., 2010; ALFERES et al., 2011).

Os folhelhos betuminosos da Formação Irati são compostos por matéria orgânica predominantemente de origem algal, resultando em um querogênio amorfo e liptinítico (CORREA DA SILVA e CORNFORD, 1985; MILANI et al., 2007). A Formação Irati é, em geral, termicamente imatura, mas atingiu a janela de geração de óleo em algumas áreas devido ao calor de intrusões de diabásio (ARAÚJO et al., 2005). Esta é também a rocha geradora do óleo pesado acumulado nos arenitos betuminosos da Formação Pirambóia (CERQUEIRA e SANTOS NETO, 1986; SANTOS et al., 2020).

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Amostras

Foram utilizadas neste trabalho 17 amostras de folhelhos betuminosos da Formação Irati, coletadas em afloramentos localizados em duas regiões da Bacia do Paraná (**Figura 4**): dez amostras (SM 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.6; SM 3.1, 3.2, 3.5, 3.6 e 3.7) de dois diferentes horizontes estratigráficos, inferior e superior (referentes às unidades quimioestratigráficas E e H, respectivamente; Reis et al., 2018), da pedreira da SIX, na cidade de São Mateus do Sul (estado do Paraná); e sete amostras (AMA 1, 5, 7, 11, 17, 23 e 24) de uma pedreira da Mineradora Amaral Machado, na cidade de Saltinho (estado de São Paulo).

### 2.2 Extração e separação

As rochas foram trituradas e pulverizadas, e posteriormente o extrato orgânico foi obtido utilizando-se 300 mL de diclorometano como solvente (grau cromatográfico, Sigma-Aldrich), num sistema Soxhlet por 48 horas. Os asfaltenos foram precipitados a partir de 50 mg de matéria orgânica solúvel (MOS). Os maltenos obtidos foram então concentrados e separados nas frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e NSO utilizando-se cromatografia líquida de média pressão (detalhes em Martins et al., 2021).

### 2.3 CG-DIC

As frações de compostos saturados foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) utilizando-se um equipamento Agilent 6890, equipado com uma coluna capilar HP-Ultra (50 m x 0,2 mm x 0,33  $\mu$ m; detalhes em Martins et al., 2020a).

### 2.4 CG-EM

As frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), utilizando-se um cromatógrafo equipado com uma coluna capilar BPX5 (SGE; 50 m x 0,22 mm x 0,25  $\mu$ m) e um espectrômetro de massas DSQ quadrupolo (Thermo Finnigan; detalhes em Martins et al.,

2020a). Androstano (5 mg mL<sup>-1</sup>) e etilpireno (1 mg mL<sup>-1</sup>) foram usados como padrão interno (PI) para a quantificação de biomarcadores saturados e aromáticos, respectivamente.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos 8-metil-MTTC, 5,8- e 7,8-dimetil-MTTC e 5,7,8-trimetil-MTTC foram identificados nas frações aromáticas dos extratos orgânicos dos folhelhos betuminosos da Formação Irati coletados nas regiões de Amaral Machado e São Mateus do Sul (veja os cromatogramas da soma  $m/z$  121 +  $m/z$  135 +  $m/z$  149 na **Figura 5**; Martins et al., 2020a), através do monitoramento seletivo dos íons  $m/z$  121, 135 e 149, respectivamente. Seus espectros são caracterizados pelo pico do íon base em  $m/z$  121, 135, e 149, e pelo pico do íon molecular em  $m/z$  386, 400 e 414, respectivamente (**Figura 6**; de acordo com Sinninghe Damsté et al., 1987).

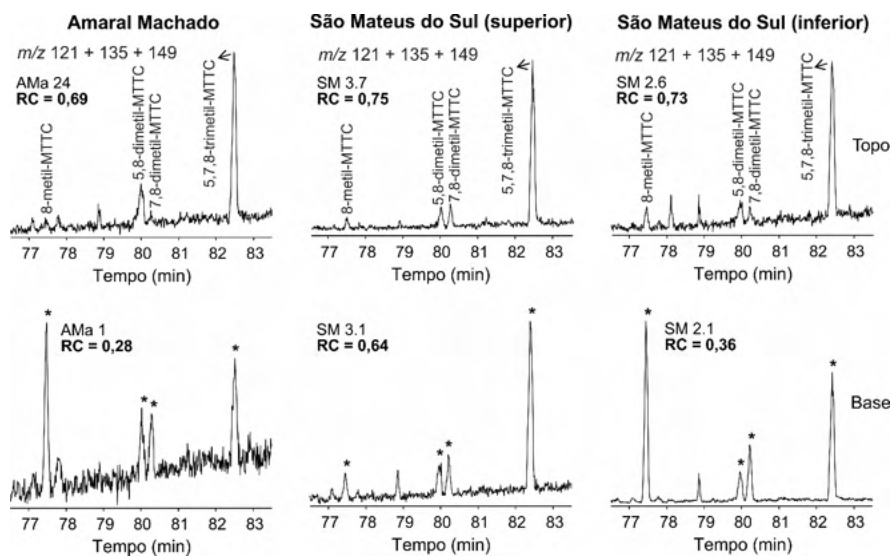


Figura 5. Soma dos cromatogramas de massas  $m/z$  121 + 135 + 149 representativos para as amostras de folhelhos betuminosos da base e topo da Formação Irati coletados nas regiões da Amaral Machado e São Mateus do Sul (MARTINS et al., 2020a). RC: Razão croman calculada a partir das áreas dos picos dos MTTCs (5,7,8-trimetil-MTTC/soma dos MTTCs).

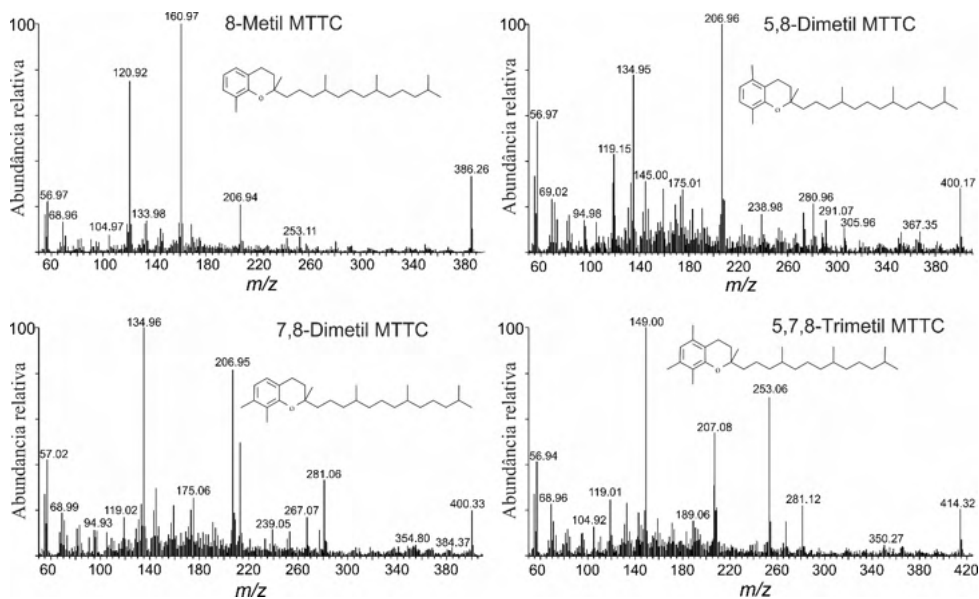


Figura 6. Espectros de massas dos compostos 8-metil-MTTC, 5,8- e 7,8-dimetil-MTTC e 5,7,8-trimetil-MTTC obtidos da amostra SM 2.1 (Martins et al., 2020a; comparados com os espectros apresentados em Sinninghe Damsté et al., 1987).

A **Figura 7** apresenta a variação da concentração dos compostos 8-metil MTTC, 5,8-dimetil MTTC, 7,8-dimetil MTTC e o 5,7,8-trimetil MTTC nas amostras coletadas na Amaral Machado e em São Mateus do Sul. Pode-se observar uma grande variação destas concentrações da base para o topo dos afloramentos, principalmente com relação ao metil e os dimetil-MTTCs, sobretudo na unidade E (inferior) de São Mateus e da Amaral Machado, o que indica variações na paleosalinidade. As amostras da base AMA 1, AMA 5 e SM 2.1 apresentam, notavelmente, as maiores concentrações do 8-metil-MTTC e também maiores concentrações dos dimetil-MTTCs (o que também pode ser observado nos cromatogramas da **Figura 5**), sugerindo paleoambientes deposicionais com alta salinidade (3,5 – 15 % de acordo com Sinninghe Damsté et al., 1993). Observa-se, também, que a concentração do 5,7,8-trimetil MTTC tem uma variação menos expressiva que a dos demais MTTCs, sendo estes detectados em alta abundância em toda as amostras (**Figura 5**), o que reforça a ideia de que estes compostos podem ser originados de organismos vivendo em condições tanto de baixa quanto alta de salinidade (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987; DAMSTÉ et al., 1993).

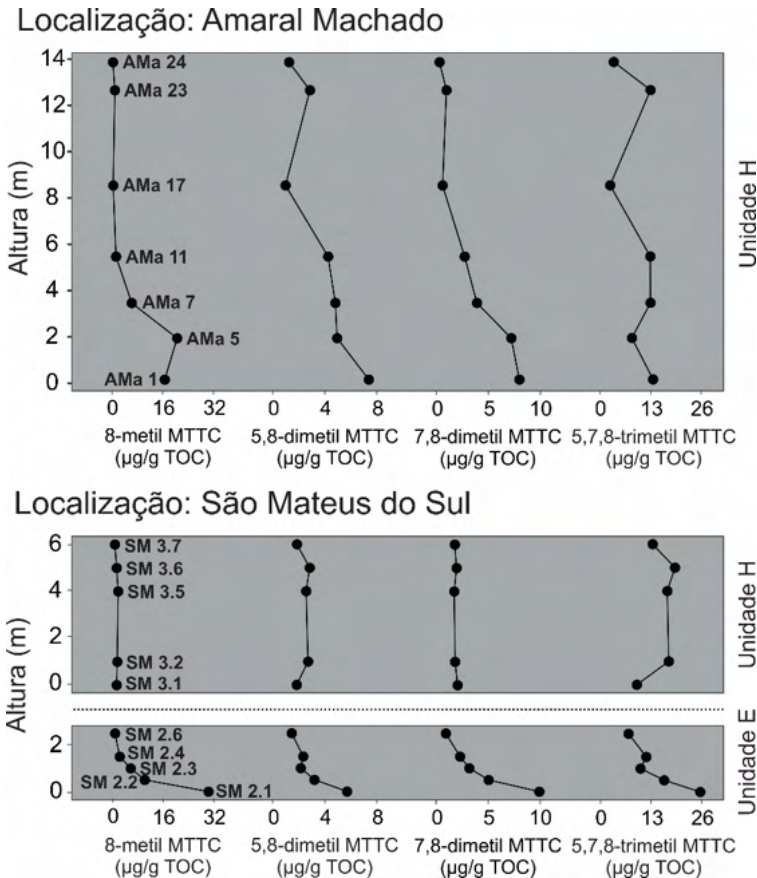


Figura 7. Variação da concentração dos compostos 8-metil MTTC, 5,8-dimetil MTTC, 7,8-dimetil MTTC e o 5,7,8-trimetil MTTC nas amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati.

A **Figura 8** apresenta o gráfico ternário para avaliação da paleosalinidade a partir da distribuição dos MTTCs. As amostras da unidade superior de São Mateus (unidade H) são menos salinas, enquanto as amostras da Amaral Machado e da unidade inferior de São Mateus (unidade E) apresentam uma grande variabilidade, como já observado na **Figura 7**. Neste caso, verifica-se uma maior paleosalinidade nas amostras da base do afloramento, sendo as amostras AMa 1, AMa 5 e SM 2.1 interpretadas como de paleoambientes deposicionais hipersalinos, enquanto as demais caem no campo dos paleoambientes mesohalinos, com exceção da amostra AMa 23, que se encontra na região de paleosalinidade normal. A diminuição da salinidade em direção ao topo dos afloramentos foi atribuída, em trabalhos anteriores investigando o mesmo conjunto de amostras deste trabalho, ao influxo de água doce no Golfo Irati (MARTINS et al., 2019; MARTINS et al., 2020a,b; NASCIMENTO et al., 2021; MARTINS et al., 2021).

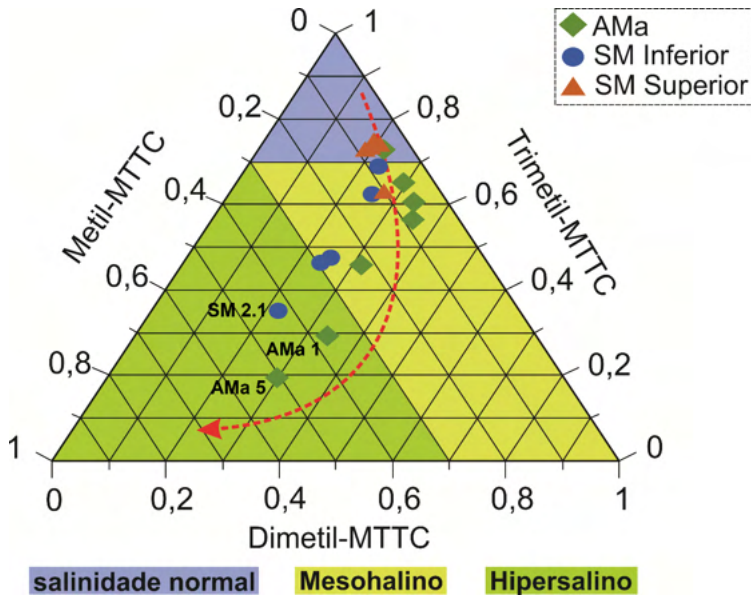


Figura 8. Diagrama ternário com a distribuição dos MTTCs para avaliação de paleosalinidade (JIANG et al., 2019b) das amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati coletadas em Amaral Machado (AMa), em São Mateus do Sul (SM). A seta em vermelho indica a tendência de aumento da salinidade.

A **Tabela 1** apresenta parâmetros geoquímicos baseados na distribuição dos MTTCs, que foram sugeridos em trabalhos anteriores e são aqui calculados para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati. A razão trimetil/metil MTTCs (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987) e a razão croman (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989) são utilizadas para avaliar salinidade do paleoambiente de deposição, enquanto a razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs foi proposta para avaliar maturidade térmica (BAO et al., 2009). Observa-se uma grande variação dos valores destes parâmetros para as amostras da Formação Irati na **Tabela 1**, condizente com a variação da paleosalinidade apresentada anteriormente (**Figura 8**), e demonstrando que a razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil pode ser influenciada por variações físico-químicas no paleoambiente deposicional.

Amostras	trimetil/metil MTTCs	Razão croman	5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs
<b>AMa 1</b>	0,79	0,29	0,90
<b>AMa 5</b>	0,38	0,20	0,67
<b>AMa 7</b>	2,03	0,46	1,20
<b>AMa 11</b>	10,12	0,61	1,52
<b>AMa 17</b>	6,87	0,57	1,61
<b>AMa 23</b>	14,11	0,73	2,88
<b>AMa 24</b>	11,79	0,65	4,19
<b>SM 2.1</b>	0,82	0,35	0,58
<b>SM 2.2</b>	1,57	0,47	0,64
<b>SM 2.3</b>	1,75	0,48	0,67
<b>SM 2.4</b>	5,01	0,63	1,02
<b>SM 2.6</b>	8,55	0,69	1,58
<b>SM 3.1</b>	6,34	0,63	0,89
<b>SM 3.2</b>	10,42	0,74	1,48
<b>SM 3.5</b>	8,72	0,73	1,47
<b>SM 3.6</b>	12,93	0,75	1,44
<b>SM 3.7</b>	14,51	0,74	1,03

Tabela 1. Parâmetros calculados baseados na distribuição dos MTTCs para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989; BAO et al., 2009).

Razão trimetil/metil MTTCs = 5,7,8-trimetil MTTC/8-dimetil; Razão croman = 5,7,8-trimetil MTTC/(8-metil MTTC + 5,8-dimetil MTTC + 7,8-dimetil MTTC + 5,7,8-trimetil MTTC).

A **Figura 9** apresenta um gráfico com os valores da razão trimetil/metil MTTCs. Observa-se um aumento dessa razão da base para o topo nos dois afloramentos. Corroborando os resultados anteriores, as amostras AMa 1, AMa 5 e SM 2.1 são caracterizadas como depositadas em paleoambiente deposicional hipersalino (trimetil/metil MTTCs < 2), além das amostras AMa 7, SM 2.2 e SM 2.3. (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987). As demais amostras são classificadas como depositadas em paleoambiente deposicional de salinidade intermediária.

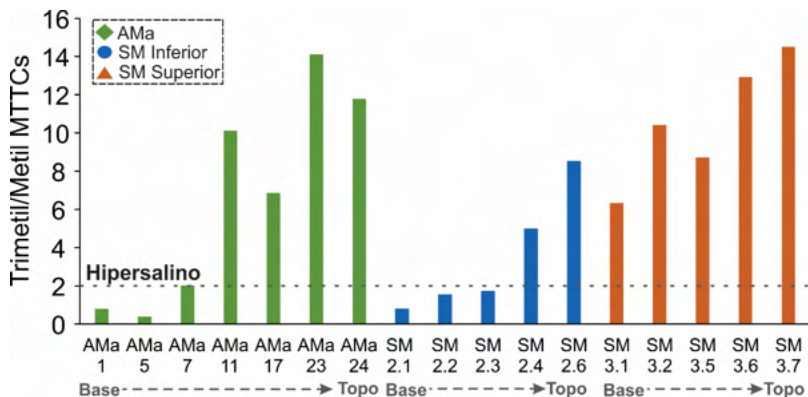


Figura 9. Gráfico de barra apresentando a variação da razão trimetil/metil MTTCs (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987) para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati (da base para o topo) coletadas em Amaral Machado (AMa), São Mateus do Sul (SM; unidades inferior e superior). Amostras com valores da razão abaixo de 2 são consideradas de origem hipersalinas de acordo com Sinninghe Damsté et al. (1987).

Finalmente, os gráficos da Figura 10 apresentam a relação entre a razão croman e os parâmetros geoquímicos para a avaliação físico-química de paleoambientes deposicionais: pristano/fitano (SCHWARK et al., 1998) e índice de gamacerano (MARTINS et al., 2020a). Observa-se, na Figura 10a, que apenas as amostras AMa 1 e AMa 5 são classificadas em paleoambiente hipersalino, sendo a AMa 7 e a SM 2.1 classificadas em mesohalinos, e as demais depositadas em paleoambiente de salinidade normal. Os valores do índice de gamacerano (Figura 10b) corroboram a baixa salinidade e/ou estratificação menos expressiva da coluna d'água nas amostras do topo dos afloramentos (AMa 23, 24; SM 2.4, 2.6; e SM 3.5, 3.6 e 3.7).

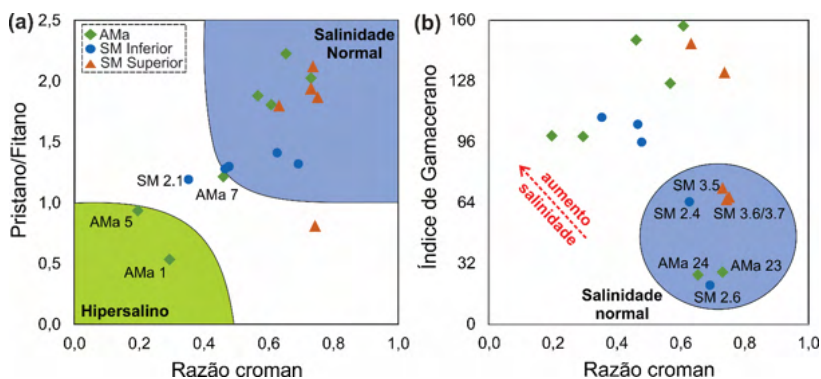


Figura 10. Gráficos da (a) razão croman versus Pristano/fitano e (b) razão croman versus o índice de gamacerano (anteriormente apresentados em Martins et al., 2019 e Martins et al., 2020a) para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati (da base para o topo) coletadas em Amaral Machado (AMa) e São Mateus do Sul (SM; unidades inferior e superior). A seta em vermelho indica a tendência de aumento de salinidade para altos valores do índice de gamacerano e baixos valores da razão croman.



## 4 | CONCLUSÕES

Os compostos metiltrimetiltridecilm cromans (MTTCs) demonstraram ser de grande relevância na avaliação do paleoambiente deposicional das amostras estudadas da Formação Irati a partir da abundância relativa da sua série de compostos. Os dados apresentados no presente trabalho corroboram a constatação de que altas abundâncias dos compostos metil e dimetil MTTCs indicam paleoambiente deposicional de alta salinidade, como observado nas amostras da base dos afloramentos, enquanto os trimetil MTTCs podem estar presentes independente da salinidade.

A razões trimetil/metil MTTCs e croman se mostraram úteis para a avaliação das mudanças nas condições de paleosalinidade dos ambientes de deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati, onde o aumento destas indicou diminuição da salinidade, provavelmente devido ao influxo de água doce no Golfo Irati.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo GFZ Centro Alemão de Pesquisas em Geociências (Potsdam, Alemanha) e pela Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF, Macaé, Brasil). Os autores são gratos à colaboração da equipe do setor de Geoquímica Orgânica do GFZ, em especial a Anke Kaminsky e a Cornelia Karger. Os autores agradecem, também, à BG E&P Ltda, atual subsidiária da Shell Brasil Petróleo Ltda., pelo financiamento para a coleta das amostras, que foi possibilitada pelo “Comitê de Pesquisa de Investimentos em Desenvolvimentos”, juntamente com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), baseada na aplicação de recursos (cláusula dos contratos de P&D na Exploração e Produção de Petróleo no Brasil). Os autores agradecem, ainda, à CAPES, pela bolsa concedida à Nascimento, C. A (Código 001) e à FAPERJ, pelos auxílios concedidos ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração (PPGERE) (Processos Nº E-26/210.760/2019 e E-26/210.163/2021).

## REFERÊNCIAS

- ALFERES, C.L.F.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E. **Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil.** *Geochimica Brasiliensis*, v. 25, p. 47-54, 2011.
- ARAÚJO, C.C.; YAMAMOTO, J.K.; ROSTIROLLA, S.P.; MADRUCCI, V.; TANKARD, A. **Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: structural and magmatic controls of hydrocarbon charge.** *Marine and Petroleum Geology*, v. 22, p. 671-685, 2005.
- BAO, J.P.; ZHU, C.S.; MA, A.L. **The relationship between methylated chromans and maturity of organic matter in the source rocks from Jiangnan hypersaline basin.** *Science in China*, v. 52, p. 34-41, 2009.
- BARAKAT, A.O.; RULLKÖTTER, J. **A comparative study of molecular paleosalinity indicators: Chromans, tocopherols and C20 isoprenoid thiophenes in Miocene lake sediments (Nördlinger Ries, Southern Germany).** *Aquatic Geochemistry*, v. 3, p. 169-190, 1997.

CERQUEIRA, J.R.; SANTOS NETO, E.V. **Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná.** 3º Congresso Brasileiro de Petróleo, Óleo e Gás: Cruzando novas fronteiras, v. 73, p. 1-15, 1986.

CHAVES, H.A.F.; REZENDE, J.; PORTO ALEGRE, H.K. **Geoestatística aplicada à pesquisa do xisto, Formação Irati, São Mateus do Sul, Paraná.** Boletim de Geociências da Petrobras, v. 2, p. 209-215, 1988.

CORREA DA SILVA, Z.C.; CORNFORD, C. **The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil.** Organic Geochemistry, v. 8, p. 399-411, 1985.

GRICE, K.; SCHOUTEN, S.; NISSENBAUM, A.; CHARRACH, J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. **A remarkable paradox: Sulfurised freshwater algal (*Botryococcus braunii*) lipids in an ancient hypersaline euxinic ecosystem.** Organic Geochemistry, v. 28, p. 195-216, 1998.

JIANG, K.; LIN, C.; CAI, C.; ZHANG, X.; HUANG, S.; FAN, Z. **Current Status and Challenges of Methyltrimethyltridecylchromans Research in Source Rocks and Crude Oils.** ACS Omega, v. 4, p. 9835-9842, 2019a.

JIANG, K.; LIN, C.; PENG, L.; ZHANG, X.; CAI, C. **Methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) in lacustrine sediments in the northern Bohai Bay Basin, China.** Organic Geochemistry, v. 133, p. 1-9, 2019b.

JIANG, K.; LIN, C.; ZHANG, X.; CAI, C.; XIAO, F.; HE, W.; PENG, L. **Variations in abundance and distribution of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) in sediments from saline lacustrine settings in Cenozoic lacustrine basins, China.** Organic Geochemistry, v. 121, p. 58-67, 2018.

JIANG, K.; LIN, C.; LI, H.; CHEN, Q. **Effect of paleosalinity and maturity on the distribution of dimethyl-MTTCs.** Petroleum Science and Technology, v. 36, p. 2037-2042.

KENIG, F.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; FREWIN, N.L.; HAYES, J.M.; DE LEEUW, J.W. **Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II. High-resolution variations in abundances and <sup>13</sup>C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed.** Organic Geochemistry, v. 23, p. 485-526.

LI, M.; LARTER, S.R.; TAYLOR, P.; JONES, D.M.; BOWLER, B.; BJOROY, M. **Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols.** Organic Geochemistry, v. 23, p. 159-167, 1995.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; NOAH, M.; POETZ, S.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DA CRUZ, G.F. **New paleoenvironmental proxies for the Irati black shales (Paraná Basin, Brazil) based on acidic NSO compounds revealed by ultra-high resolution mass spectrometry.** Organic Geochemistry, v. 151, 104152, 2021.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DO NASCIMENTO, C.A.; DE SOUZA, E.S.; DA CRUZ, G.F. **Cadalenes and norcadalenes in organic-rich shales of the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): tracers for terrestrial input, or also indicators of temperature controlled organic-inorganic interactions?** Organic Geochemistry, v. 140, 103962, 2020b.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DO NASCIMENTO, C.A.; DE SOUZA, E.S.; DA CRUZ, G.F. **Organic Geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil).** Organic Geochemistry, v. 140, 103958, 2020a.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DE SOUZA, E.S.; DO NASCIMENTO, C.A.; DA CRUZ, G.F. **Chromans as signals of freshwater incursions promoting salinity stratification in the Lower Permian Irati Formation, Paraná Basin.** Extended Abstracts of the 29th International Meeting on Organic Geochemistry. Gothenburg, Sweden, 2019.

MARTINS, L.L.; PUDENZI, M.A.; DA CRUZ, G.F.; NASCIMENTO, H.D.L.; EBERLIN, M.N. **Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profiles of O<sub>1</sub> and O<sub>2</sub> compound classes: petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** Energy & Fuels, v. 31, p. 6649-6657, 2017.

MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; MEDEIROS, R.A. **Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. Roteiros Geológicos (in memoriam).** Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, p. 135-162, 2007.

NASCIMENTO, C.A.; SOUZA, E.S.; MARTINS, L.L.; SEVERIANO RIBEIRO, E.J.P.; SANTOS, V.H.; RODRIGUES, R. **Changes in depositional paleoenvironment of black shales in the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): Geochemical evidence and aromatic biomarkers.** Marine and Petroleum Geology, v. 126, 104917, 2021.

REIS, D.E.S.; RODRIGUES, R.; MOLDOWAN, J.M.; JONES, C.M.; BRITO, M.; CAVALCANTE, D.C.; PORTELA, H.A. **Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (Lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil).** Marine and Petroleum Geology, v. 95, p. 110-138, 2018.

ROCHA-CAMPOS, A.C.; BASEI, M.A.; NUTMAN, A.P.; KLEIMAN, L.E.; VARELA, R.; LLAMBIAS, E.; CANILE, F.M.; DA ROSA, O. DE C.R. **30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U-Pb zircon geochronology evidence.** Gondwana Research, v. 19, p. 509-523, 2011.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; BERGAMACHI, S.; ALFERES, C.L.F. **Carbon isotope stratigraphy of organic matter: Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin.** In: Proceedings of VII SSAGI – South American Symposium on Isotope Geology, p. 522-525, 2010.

SANTOS, M.A.M.; NASCIMENTO, C.A.; SOUZA, E.S.; MARTINS, L.L.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; RODRIGUES, R. **Degradation-resistant biomarkers in the Pirambóia Formation tar sands (Triassic) and their correlation with organic facies of the Irati Formation source rocks (Permian), Paraná Basin (Brazil).** Journal of South American Earth Sciences, v. 104, 102873, 2020.

SANTOS, R.V.; SOUZA, P.A.; ALVARENGA, C.J.S.; DANTAS, E.L.; PIMENTEL, M.M.; OLIVEIRA, C.G.; ARAÚJO, L.M. **Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil.** Gondwana Research, v. 9, p. 456-463, 2006.

SCHULZ, H.-M.; SACHSENHOFER, R.F.; BECHTEL, A.; POLESNY, H.; WAGNER, L. **The origin of hydrocarbon source rocks in the Austrian Molasse Basin (Eocene–Oligocene transition).** Marine and Petroleum Geology, v. 19, p. 683-709, 2002.

SCHWARK, L.; VLIEX, M.; SCHAEFFER, P. **Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II).** Organic Geochemistry, v. 29, p. 1921-1952, 1998.

SCHWARK, L.; PÜTTMANN, W. **Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany.** Organic Geochemistry, v. 16, p. 749-761, 1990.

SIMONEIT, B.R.T.; LEIF, R.N.; ISHIWATARI, R. **Phenols in hydrothermal petroleums and sediment bitumen from Guaymas Basin, Gulf of California.** Organic Geochemistry, v. 24, p. 377-388, 1996.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; KEELY, B.J.; BETTS, S.E.; BAAS, M.; MAXWELL, J.R.; DE LEEUW, J.W. **Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity.** *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 1201-1215, 1993.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; KOCK-VAN DALEN, A.C.; DE LEEUW, J.W.; SCHENCK, P.A.; GUOYING, S.; BRASSELL, S.C. **The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl) chromans and their occurrence in the geosphere.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 2393-2400, 1987.

STOLLHOFEN, H.; WERNER, M.; STANISTREET, I.G.; ARMSTRONG, R.A. **Single-zircon U-Pb dating of Carboniferous-Permian tuffs, Namibia, and the intercontinental deglaciation cycle framework.** In Fielding, C.R., Frank, T.D., and Isbell, J.L. (Eds.), *Resolving the Late Paleozoic Ice Age in Time and Space: Geological Society of America Special Paper*, v. 441, p. 83–96, 2008

TULIPANI, S.; GRICE, K.; GREENWOOD, P.F.; SCHWARK, L.; BÖTTCHER, M.E.; SUMMONS, R.E.; FOSTER, C.B. **Molecular proxies as indicators of freshwater incursion-driven salinity stratification.** *Chemical Geology*, v. 409, p. 61-68, 2015.

TULIPANI, S.; GRICE, K.; GREENWOOD, P.; SCHWARK, L. **A pyrolysis and stable isotopic approach to investigate the origin of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs).** *Organic Geochemistry*, v. 61, p. 1-5, 2013.

WANG, L.; SONG, Z.; YIN, Q.; GEORGE, S.C. **Paleosalinity significance of occurrence and distribution of methyltrimethyltridecyl chromans in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation, Songliao Basin, China.** *Organic Geochemistry*, v. 42, p. 1411-1419, 2011.

ZHANG, D.; TANG, Y.; LI, H.; XU, T.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; HUANG, Y. **Methyltrimethyltridecylchromans in Mature Oils from Saline Lacustrine Settings in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, East China.** *ACS Omega*, v. 6, p. 17400-17412, 2021.

ZHANG, Y.; SHI, Q.; LI, A.; CHUNG, K. H.; ZHAO, S.; XU, C. **Partitioning of Crude Oil Acidic Compounds into Subfractions by Extrography and Identification of Isoprenoidyl Phenols and Tocopherols.** *Energy & Fuels*, v. 25, p. 5083–5089, 2011.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Acidez total 93, 95, 96, 97, 100

Ácidos naftênicos 93, 94, 95, 96, 107, 116

Alquildibenzotiofenos 145, 150

Alquilfenantrenos 145, 148, 149, 150

Análise SARA 161, 166

Asfalteno 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 140, 141, 163, 166, 168

### B

Bacia de São Luís 1, 2, 6, 11, 12

Bacia do Paraná 4, 5, 14, 15, 16, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 42, 46, 47, 48, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 72, 73, 74, 75, 122, 123, 125, 130, 198, 199

Biodegradação 3, 7, 15, 93, 94, 96, 97, 99, 101, 103, 104, 107, 108, 112, 113, 115, 119, 133, 142, 150, 152, 162, 164, 167, 168, 169, 177, 183, 204, 206, 209

Biomarcadores 2, 3, 4, 5, 1, 2, 3, 14, 15, 16, 19, 21, 23, 28, 38, 49, 59, 60, 61, 66, 73, 76, 77, 79, 80, 87, 88, 89, 95, 108, 111, 115, 118, 122, 126, 127, 132, 133, 134, 135, 137, 139, 141, 142, 143, 144, 146, 148, 152, 159, 160, 162, 193, 197, 199, 200, 201, 203, 204, 206, 209

Biomarcadores aromáticos 159

Biomarcadores saturados 28, 49, 59, 61, 76

### C

Camadas batateiras 27, 28, 29, 30, 38

Carotenoides aromáticos 4, 27, 28, 38, 39, 145, 153, 155

Contaminação ambiental 179

Cretáceo 6, 1, 6, 12, 40, 64, 117, 120, 122, 145, 195

Cromatografia líquida 6, 48, 66, 80, 160, 161, 162, 163, 166, 171

### D

DFT 132, 135, 136, 142

Dibenzotiofenos 111, 145, 150, 151

### E

Extração em fase sólida 5, 93, 96, 98

### F

Folhelho rico em carbono orgânico 193

Folhelhos betuminosos 17, 36, 40, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 123, 198  
Formação codó 6, 1, 2, 3, 6, 11, 12, 40, 145, 146, 147, 149, 152, 153, 154, 155, 156  
Formação Irati 4, 14, 15, 17, 18, 24, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 59, 60, 62, 63, 64, 73, 74, 75, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 129, 130, 131, 198, 199  
Formação serra alta 4, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 22, 26, 124

## **G**

Geocromatografia 110  
Geoquímica orgânica 3, 1, 14, 20, 27, 39, 42, 55, 59, 60, 66, 74, 76, 79, 122, 126, 130, 148, 160, 179, 189, 200, 203, 209

## **H**

Hidrocarbonetos alifáticos 81, 132, 134, 179, 180, 181, 182, 186, 188  
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 179, 180, 181, 187  
Hopenos 27, 38

## **I**

Interpretações paleoambientais 193, 199, 200

## **M**

Matéria orgânica 3, 4, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 46, 47, 48, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 77, 79, 80, 81, 84, 85, 87, 88, 104, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 122, 124, 126, 128, 129, 130, 133, 134, 145, 146, 147, 148, 150, 162, 164, 180, 182, 183, 184, 185, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 206  
Migração secundária 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 119  
MTTC 42, 43, 44, 45, 49, 50, 51, 53

## **P**

Paleoambiente deposicional 14, 23, 27, 28, 36, 42, 43, 45, 46, 52, 53, 55, 104, 145, 147, 150, 151, 155, 209  
Paleosalinidade 42, 43, 45, 46, 50, 51, 52, 55  
Permiano inferior 17, 24, 47, 62, 122  
Petróleo 3, 5, 12, 15, 16, 18, 23, 26, 41, 42, 43, 55, 56, 59, 75, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 104, 107, 109, 110, 111, 112, 120, 125, 130, 132, 133, 142, 143, 144, 147, 151, 154, 157, 160, 161, 162, 163, 165, 168, 176, 177, 184, 188, 194, 195, 196, 198, 199, 200, 203, 204, 205, 209  
Planejamento fatorial 6, 160, 161, 163, 166, 167, 169, 170, 171, 172, 173, 175, 178

## **Q**

Química computacional 132

## **R**

Rio Parnaíba 6, 179, 180, 181, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192

Rochas geradoras 13, 22, 28, 46, 57, 59, 61, 122, 147, 150, 151, 193, 195, 199, 200, 202, 203, 204, 209


## **S**


SMFI 110, 111, 113, 114, 115


Fósseis Moleculares e Aplicações em

# GEOQUÍMICA ORGÂNICA

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

@atenaeditora 

[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 


 **Atena**  
Editora


Ano 2021




Fósseis Moleculares e Aplicações em  
**GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA**

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 

 **Atena**  
Editora

Ano 2021