

Table 13 - Minerals contents and clay minerals data.

| Sample n° | Depth (m) | Lithology       | Semi-quantitative XRD analysis |      |      |      |     |     |    |        |           |      |
|-----------|-----------|-----------------|--------------------------------|------|------|------|-----|-----|----|--------|-----------|------|
|           |           |                 | Mineral species (%)            |      |      |      |     |     |    |        | Clays (%) |      |
|           |           |                 | Qz                             | Pl   | Cal  | Dol  | Py  | Anl | Gp | Ill/Ms | Kln       | Sme  |
| 1         | 141,8     | Black shlae     | 39,2                           | 14   | -    | -    | Tr  | 2,9 | Tr | 42,9   | -         | -    |
| 2         | 142,5     | Black shale     | 40,5                           | 14   | -    | -    | 2,2 | 2   | Tr | 39,5   | -         | -    |
| 3         | 143,3     | Black shale     | 39,7                           | 15,6 | -    | -    | 1,9 | 4,2 | Tr | 36,8   | -         | -    |
| 4         | 146,3     | Black shale     | 36,1                           | 14,6 | -    | -    | 3,2 | 3,1 | Tr | 42,5   | -         | -    |
| 5         | 148,3     | Dark-grey shale | 37                             | 15   | -    | -    | -   | -   | -  | 48     | -         | -    |
| 6         | 150,5     | Dark-grey shale | 37,1                           | 14,5 | -    | -    | -   | -   | -  | 48,4   | -         | -    |
| 7         | 151,8     | Dark-grey shale | 37                             | 18,4 | -    | -    | -   | -   | -  | 44,6   | -         | -    |
| 8         | 153,1     | Dark-grey shale | 29,2                           | 16,3 | -    | -    | -   | -   | -  | 32,7   | 7,4       | 14,4 |
| 9         | 155,5     | Dark-grey shale | 32,4                           | 15,9 | -    | -    | -   | -   | -  | 32,6   | 5,6       | 13,5 |
| 10        | 156,8     | Dark-grey shale | 30,5                           | 14,8 | -    | -    | -   | -   | -  | 28,7   | 4,2       | 21,8 |
| 11        | 158,5     | Grey limestone  | 19,7                           | -    | 17,8 | 36,6 | -   | -   | -  | 11,5   | -         | 14,4 |
| 12        | 159,3     | Grey limestone  | 18,5                           | -    | 19,0 | 33,9 | -   | -   | -  | 12,5   | -         | 16,1 |

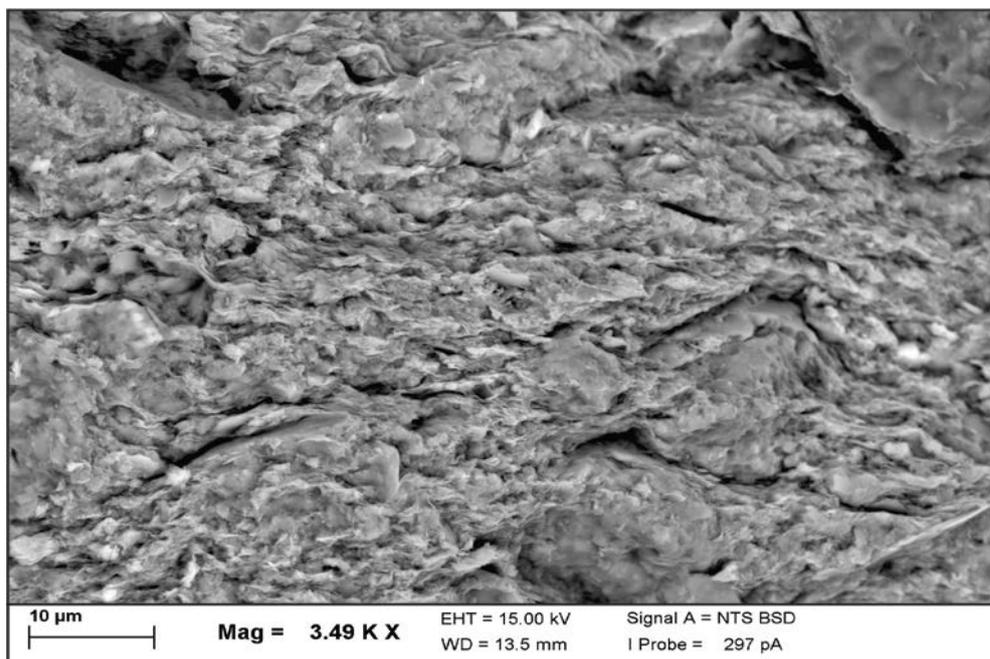
Legend: Qz - quartz; Pl - plagioclase; Cal - Calcite; Dol - dolomite; Py - pyrite; Anl - analcime; Gp - gypsum; Ill/Ms- illite/muscovite;; Kln- kaolinite; Sme – smectite. Tr – values < 2%.

Fonte: O autor, 2018.

Different types of pore and microfractures were recognized in the Assistência Member. Intraparticle pores were found predominantly within organic matter and rarely in inorganic particles. Interparticle pores were present in pyrite framboids, surrounding quartz grains and between organic matter and mineral grains.

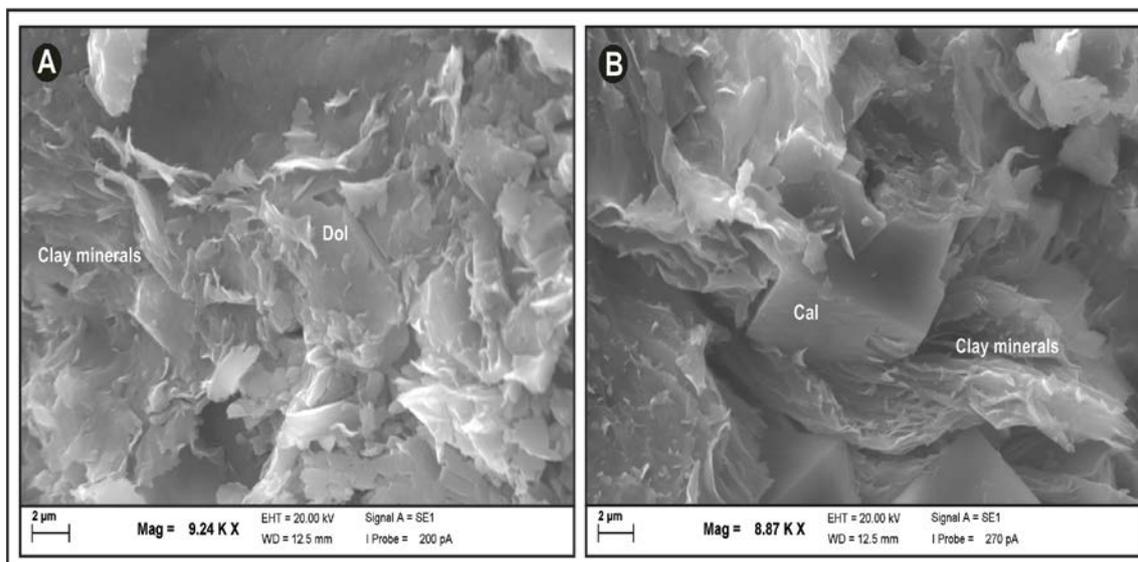
In some images, microfractures containing porosity have been observed. Different kinds of pores morphology were observed. In general, interparticle pores are irregular and polyhedral, whereas intraparticle pores are rounded and ellipsoidal (Figure 30).

Figure 28 - SEM images of the Assistência Member showing subparallel clay flake orientation slightly disrupted by silt grains. Sample 158,5 m.



Fonte: O autor, 2018.

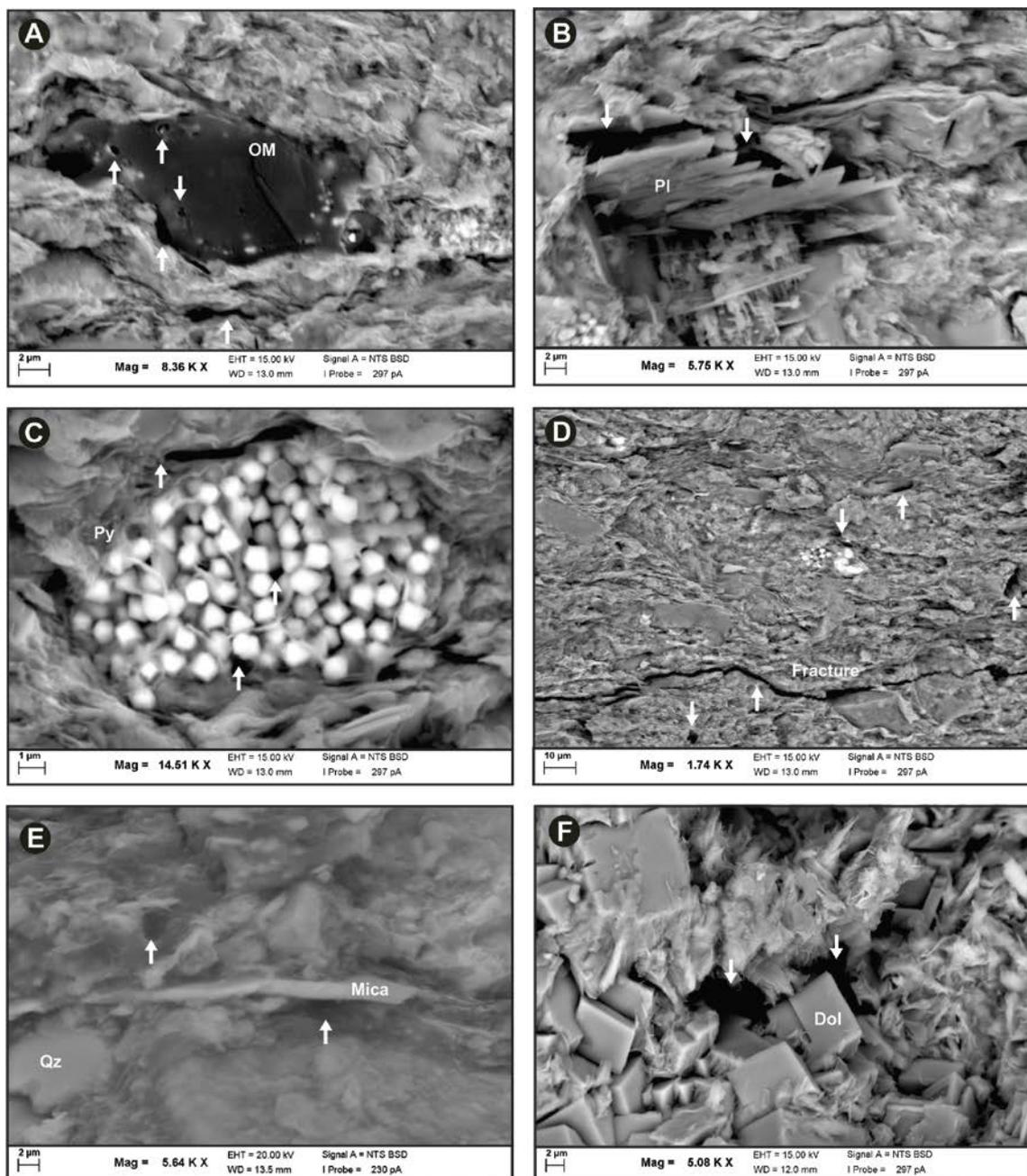
Figure 29 - SEM images of the Assistência Member showing clay minerals coating carbonate grains.



Legend: (A) sample 148,3 m: Dol = Dolomite; (B) sample 159,3 m: Cal = Calcite.

Fonte: O autor, 2018.

Figure 30 - SEM images of the Assistência Member showing details of different types of pores (arrows).



Legend: (A) Sample 143,3 m: organic matter intraparticle pore; (B) sample 151,8 m: pore formed from the plagioclase dissolution; (C) sample 146,3 m: pores in typical pyrite framboidal; (D) sample 153. 1 m: fracture porosity; (E) sample 141,8 m: intergranular porosity; (F) sample 148,3 m: pore formed from dissolution.

Fonte: O autor, 2018.

### 5.2.6 Discussion

The bituminous black shales interval (141,8 – 146,3 m) can be distinguished of the dark-gray shale and gray limestone by their IR (> 88%). The highest TOC levels and S are characteristic of an anoxic environment. The TOC (3,8-14,4%), S<sub>2</sub> (19,8-85,6 mg HC/g rock) and HI (437-594 mg HC/g TOC) values indicate that the organic-rich black shales of the top of the Assistência Member has an excellent concentration of organic matter with excellent potential for oil generation. These data evidences that this part of Irati Formation is economically the most important interval in the studied area.

The Assistência Member in the SP-32-PR core presents good prospects for oil/gas shale ex situ, in which shale is mined and subsequently retorted (pyrolyzed) to produce oil and gas as it occurs in the São Mateus do Sul. Currently, the Shale Industrialization Unit (SIX) has the capacity to process 5880 t/d. However, the black shales currently exploited in São Mateus do Sul present more advantageous parameters (TOC and S<sub>2</sub> up to 23% and 273 mg HC/g rock, respectively) according to Padula (1969) and Alferes *et al.* (2011). On the other hand, for shale gas and shale oil exploration, the best areas to be prospect would be where Irati Formation is close to intrusive rocks as described by several authors (e.g. Milani & Zalán, 1999; Araújo *et al.*, 2000; Correa & Pereira, 2005; Costa *et al.*, 2016).

The mineralogical content of the Assistência Member presents intervals rich in quartz, plagioclase, carbonates and clay minerals. These major constituents often occur in areas where shale gas and shale oil are explored around the world. For example, the Lower Triassic Montney Formation in British Columbia and Alberta, both in Canada, is composed of organic-rich marine sediments associated with quartz, feldspar, carbonates, clay minerals and pyrite (WÜST *et al.*, 2013).

Although initial focus had been centered on the conventional targets, recent research and developments in horizontal drilling and hydraulic fracture simulation have allowed for the exploitation of the unconventional source rock horizons (WÜST

*et al.*, 2013). Another example is the Marcellus Shale which has an average composition of 20% quartz, 50% clay minerals (illite predominantly), 5% pyrite and 25% carbonates (HOSTERMAN & WHITLOW, 1983). These values are relatively close to those observed in the Assistência Member.

Pore size distribution based on SEM images analysis provided important information about where pores are localized. According to Dong & Harris (2003) this kind of information can be used to develop models for permeability in unconventional resources. However, care should be taken in this type of evaluation, due to the potential of creating artificial pores during samples preparation and polishing. Also, mechanically polished samples often contain residual topographic features that can influence the interpretability of subtle structures in SEM images (DRISKILL *et al.*, 2013).

### 5.2.7 Conclusion

SEM analyzes of organic-rich shale from well SP-32-PR were combined with XRD and source rocks analyses to characterize organic matter, mineral composition and pore distribution of the Assistência Member, Irati Formation. The main finding of this study as follows:

- a) although the organic-rich black shales of the top of the Assistência Member has presented high TOC,  $S_2$  and HI levels, it is in an immature state. Therefore, organic-rich shale can only be converted of oil and gas by means of heating (pyrolysis).
- b) the organic matter occurs coating mineral and filling most of the intergranular and grain contact regions.
- c) the organic-rich black shales and dark-gray shales are composed mainly of quartz, plagioclase and clay minerals with small amount of pyrite, analcime and gypsum at the top of the Assistência Member. Among the

clay minerals, there is a predominance of illite. The gray-limestones are composed of carbonates (dolomite and calcite) and quartz. It showed predominantly illite and smectite.

d) pores distribution includes intraparticle within organic matter and interparticle pores in pyrite framboids, surround quartz grains and between organic matter and mineral grains.

#### 5.2.8 Acknowledgments

The authors would like to express their very great appreciation to the coordinators and technicians of the LGQM/DEPA/FGEL/UERJ, LMCT/CETEM and CENPES/PETROBRAS for their help in offering the resources in this research.

### **5.3 Efeitos das intrusões ígneas no conteúdo orgânico e mineralógico da Formação Irati, Bacia do Paraná, no município de Sapopema (PR), Sul do Brasil (manuscrito)**

#### 5.3.1 Resumo

A Formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná, caracteriza-se por ser uma sequência pelítica-carbonática localmente intrudida por rochas Jurássicas-Cretáceas de natureza básica. O atual estudo objetiva caracterizar os constituintes

mineralógicos e orgânicos da Formação Irati originados pela transferência de calor do sill de diabásio sobreposto. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi combinada com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X para a caracterização da morfologia e composição química dos constituintes mineralógicos da Formação Irati. Dados de Carbono Orgânico Total (COT), Teor de Enxofre (S) e Resíduo Insolúvel (RI) foram utilizados para determinação dos parâmetros orgânicos das rochas. Os resultados mostraram que os baixos valores de COT observados estão associados a uma depleção do carbono orgânico, causada pelo efeito térmico oriundo da rocha intrusiva sobreposta, o qual promoveu o craqueamento da matéria orgânica. A análise mineralógica revelou a formação dos minerais talco e piroxênio induzida pela transferência de calor da intrusão ígnea sobreposta. O talco foi formado pela reação entre os minerais dolomita e quartzo, enquanto que o piroxênio tem sua gênese relacionada a reação entre saponita e quartzo.

Palavras-Chave: Sill de diabásio. Formação Irati. Talco. Piroxênio.

### 5.3.2 Abstract

The Permian Irati Formation is a black-shale sequence that is intruded by Jurassic-Cretaceous basic rocks. This study reports the mineralogical and organic geochemistry characterization of Irati Formation caused by the heat from the diabase sill. Scanning electron microscopy (SEM) were combined with energy dispersive spectroscopy (EDS) and x-ray diffraction (XRD) to characterize composition, assemblage and morphology mineral. Total organic carbon (TOC), total sulfur (S) and insoluble residue (IR) data were utilized to organic content analyses. The low TOC values observed are associated with a depletion of the organic carbon, caused by the thermal effect of the superposed intrusive rock, which promoted cracking of the organic matter. XRD indicates the presence of high-temperature minerals such as talc and pyroxene related to the intrusion of the diabase sill. SEM and EDS identified enstatite and plagioclase in the samples taken from close to the intrusive contact. These minerals appear to have formed through the reaction of quartz and saponite (smectite). In contrast, hydrothermal alteration in more distant intervals led to reactions between dolomite and quartz to generate talc and calcite.

Keywords: Diabase sill. Irati Formation. Talc. Pyroxene.

### 5.3.3 Introdução

O efeito térmico de uma intrusão ígnea em rochas sedimentares depende de diferentes fatores, tais como temperatura, natureza, geometria e profundidade onde ocorre o fenômeno geológico, além dos mecanismos de transferência de calor envolvendo rocha ígnea e sedimentar (GALUSHIKIN, 1997). A Bacia do Paraná apresenta em seu registro estratigráfico rochas ígneas relacionada a ruptura do

Supercontinente Gondwana, que resultou na abertura do Oceano Atlântico há cerca de 120 Ma. Essas rochas ígneas (Formação Serra Geral) ocorrem sob a forma de diques e soleiras, os quais cortam preferencialmente os planos de estratificação da Formação Irati (MIZUSAKI & THOMAZ-FILHO, 2004).

A Formação Irati (Permiano) é uma das formações geológicas mais estudadas dentre as formações sedimentares brasileiras, devido às suas ocorrências fossilíferas singulares e por possuir folhelhos betuminosos com conteúdo orgânico quantitativo que atinge níveis dos mais elevados já registrados em depósitos sedimentares do planeta, da ordem de 23% (MILANI *et al.*, 2007). Em uma escala de bacia, diversos estudos enfatizaram a importância das intrusões ígneas no processo de maturação da matéria orgânica (Milani 1997; Milani & Zalán 1999; Araújo *et al.*, 2000; Correa & Pereira 2005, Costa *et al.*, 2016, entre outros).

Entretanto, poucos são os trabalhos relacionados a possíveis alterações mineralógicas causadas pelo contato da Formação Serra Geral com a Formação Irati (Girardi *et al.*, 1978; Dos Anjos & Guimarães, 2008). No atual estudo são analisadas amostras de testemunho de sondagem da Formação Irati cujo topo encontra-se em contato com um sill de diabásio de aproximadamente 60 m de espessura. Sendo assim, espera-se que essa proximidade com a rocha intrusiva seja responsável por provocar modificações mineralógicas e no conteúdo orgânico original da sequência pelítica-carbonática representativa da formação.

#### 5.3.4 Contexto Geológico

A área de estudo está inserida no contexto tectono-estratigráfico da Bacia do Paraná, uma vasta região composta por rochas sedimentares e magmáticas que se estende desde as porções meridionais do Brasil até o leste do Paraguai e nordeste e noroeste da Argentina e Uruguai, respectivamente, ocupando uma área total aproximada em 1,4 milhões de quilômetros quadrados.

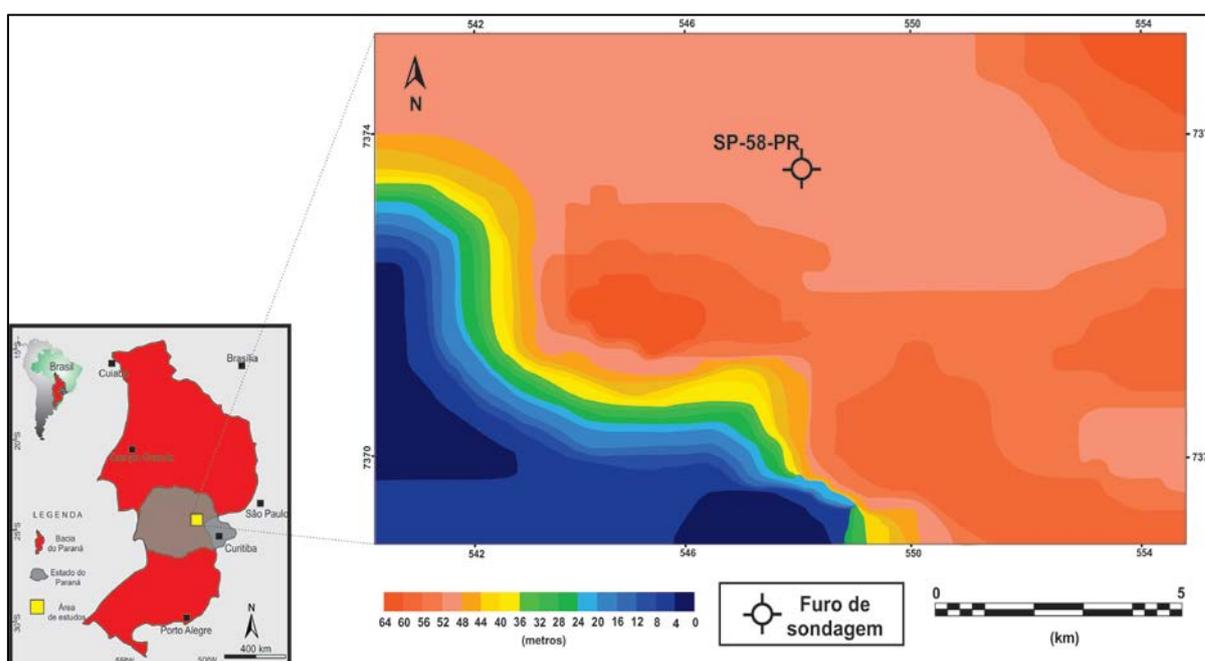
A Formação Irati está inserida no contexto da sequência tectônica Gondwana I, corresponde à unidade basal do Grupo Passa Dois e subdivide-se nos membros Taquaral (inferior) e Assistência (superior). O Membro Taquaral constitui-se de siltitos argilosos e folhelhos cinza-escuros com laminação paralela (SANTOS NETO, 1993), enquanto que o Membro Assistência abrange folhelhos e siltitos cinza-escuros com laminação paralela, nos quais se intercalam folhelhos pretos pirobetuminosos associados a horizontes carbonáticos de coloração creme a cinza-escura (HACHIRO, 1996). Segundo Schneider *et al.*, (1974) as características litológicas e paleontológicas da Formação Irati indicam, para o Membro Taquaral, deposição em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas. Para o Membro Assistência indicam um ambiente marinho raso sob condições de restrição da bacia (pouca circulação e oxigenação), o qual possibilitou a deposição dos folhelhos pretos e calcários, desenvolvidos em áreas de plataforma.

Costa *et al.*, (2016) demonstrou através de interpretações sísmicas 2D que a Formação Irati aloja corpos ígneos pós-triássico de natureza básica sob a forma de diques e soleiras com espessuras variadas em diferentes pontos da bacia. No município de Sapopema, área do atual estudo, o mapa de isópacas da Formação Serra Geral ilustra a ocorrência de espesso intervalo de rocha ígnea em contato com a Formação Irati (Figura 31).

### 5.3.5 Metodologia

No atual trabalho, a Formação Irati foi estudada com base nas amostras de testemunhos de sondagem referentes ao poço SP-58-PR (7383382N/549372E), localizado no município de Sapopema, nordeste do Estado do Paraná, executado pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM) na década de 1970. As análises foram feitas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), carbono orgânico total (COT), teor de enxofre (S) e resíduo insolúvel (RI).

Figura 31 - Localização do poço e mapa de isópacas da Formação Serra Geral na área de estudo.



Fonte: O autor, 2018.

### 5.3.5.1 Difração de raios X (DRX)

Todos os procedimentos de preparação das amostras e análise de DRX foram realizados no Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica (LMCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O método de DRX foi aplicado em 18 amostras de diferentes profundidades, abrangendo os membros Taquaral e Assistência. Levando em consideração as distâncias interplanares ( $d$ ) referentes às reflexões difratométricas foram identificadas diferentes espécimes minerais nas frações  $< 63 \mu\text{m}$  e  $< 2 \mu\text{m}$ . As análises de DRX foram executadas em equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco, radiação  $\text{Cu K}\alpha$  (40 kV/25 mA), com passo de  $0,01^\circ$   $2\theta$ , tempo de contagem de 92 s por passo com detector linear sensível à posição do tipo silicondrift de última geração LynxEye XE (com discriminação de energia), coletados de  $5$  a  $70^\circ$   $2\theta$  para as amostras não orientadas e de  $4$  a  $30^\circ$   $2\theta$  para as amostras orientadas. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2014) em software Bruker Diffrac.EVA.

Para a análise dos argilominerais foram realizados tratamentos químicos e físicos, conforme sugerido por Moore & Reynolds (1997). A fim de concentrar a fração  $< 2 \mu\text{m}$ , o atual trabalho seguiu a metodologia adotada por Martins *et al.*, (2007 e 2016) baseada na Lei de Stoke.

As amostras foram submetidas à análise semiquantitativa a partir da identificação de todas as fases cristalinas. Esta análise é feita levando em consideração a altura relativa dos picos difratométricos e nos valores de  $I/I_{\text{cor}}$ , os quais são lidos ao importar as informações do banco de dados do software Diffrac.EVA.

### 5.3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A preparação da amostra para análise no MEV seguiu o padrão estabelecido pelo CENPES/PETROBRAS. A amostra foi inicialmente fragmentada, de modo a oferecer uma superfície fresca e irregular, aderida em suporte condutor de latão e recoberta por uma delgada camada de ouro-paládio, através do metalizador EMITECH K750X, a fim de torná-la condutora de eletricidade. A partir de então foi aderida em suporte condutor de alumínio e analisada ao microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO LS-15, em imagens por elétrons retroespalhados, operando em alto vácuo a 20 kV e com distância de trabalho de 12,50 mm.

A imagem por elétrons retroespalhados representa, em seus tons de cinza, a variação da composição atômica média da feição imageada, significando que materiais de peso atômico maior produzirão imagens em tons de cinza mais claros, enquanto materiais de baixo peso atômico produzirão imagens mais escuras.

### 5.3.5.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Os mapas composicionais e as microanálises por EDS foram obtidos através do Sistema de Microanálises OXFORD Inca-AZtec, acoplado ao MEV, o qual forneceu tabelas composicionais (semiquantitativas) dos elementos químicos identificados na forma de óxidos (calculados estequiometricamente). O detector do EDS não detecta os elementos H, He, Li e Be. Os elementos B, C, N e O são detectáveis por EDS, porém não são quantificados.

#### 5.3.5.4 Carbono Orgânico total (COT), Teor de enxofre (S) e Resíduo insolúvel (RI)

Foram desenvolvidas análises de COT, S e R.I para todo o intervalo da Formação Irati. As análises foram feitas em média a cada 30 cm, a partir da profundidade de 476,7 m até 512,3 m.

Os dados de COT, S e RI foram obtidos após a remoção dos constituintes carbonáticos das rochas, através de tratamento com ácido clorídrico (50%). Em seguida, foram submetidos à leitura em equipamento Leco SC-632. Esses valores foram registrados de acordo com a profundidade de cada amostra, permitindo realizar uma avaliação semiquantitativa desses parâmetros nos diferentes intervalos analisados.

#### 5.3.6 Resultados

##### 5.3.6.1 Geoquímica orgânica

A Tabela 14 sumariza os dados de COT, S e RI para os membros Taquaral e Assistência. O Membro Taquaral apresentou uma pequena variação da ordem de 0,8% em relação ao teor de COT das amostras analisadas. Apenas uma amostra apresentou valores de COT acima de 1% (493,9 m). O S apresentou um valor médio de 0,36%, com valores mínimo e máximo de 0,13 e 0,81%, respectivamente. Os valores de RI obtiveram média de 89%, apresentando seu menor (70%) e maior valor (95%) nas amostras em 507,2 m e 506,3 m de profundidade, respectivamente.

O valor médio para COT do Membro Assistência é de 0,68%. Observa-se que os menores valores de COT (0,05 e 0,25%) estão nas amostras mais próximas do contato com a intrusiva. O maior valor de COT (2,11%) situa-se na profundidade de 479,6 m, a aproximadamente três metros do contato com a intrusiva. O S apresenta seus maiores valores justamente nas amostras próximas ao contato com a intrusiva, com pico de 15,2%. Os menores valores de RI foram registrados na base do Membro Assistência, justamente onde localiza-se o intervalo carbonático mais representativo da Formação Irati.

No Membro Assistência é possível reconhecer algumas mudanças macroscópicas dentro da seção pelítica: (i) gradação da seção pelítica marcada por forte laminação milimétrica/centimétrica com níveis cinza escuro intercalados com cinza claro para um intervalo de textura maciça e coloração bege; (ii) ocorrência de níveis milimétricos com cristais de pirita de hábito cúbico e brilho metálico orientados paralelamente a laminação da rocha; (iii) próximo ao contato com as rochas da Formação Serra Geral (aproximadamente 40 cm) é possível observar marcas de bioturbação e conteúdo fóssilífero, como vértebras articuladas centimétricas de mesossauros (Figura 32).

Tabela 14 - Valores de COT, S e RI para a Formação Irati no poço SP-58-PR (continua).

| SP-58-PR           |              |         |       |         |
|--------------------|--------------|---------|-------|---------|
| Litoestratigrafia  | Profundidade | COT (%) | S (%) | R.I (%) |
| Membro Assistência | 476,70       | 0,05    | 15,20 | 82      |
| Membro Assistência | 477,10       | 0,25    | 7,44  | 88      |
| Membro Assistência | 477,60       | 0,83    | 7,64  | 87      |
| Membro Assistência | 478,00       | 0,89    | 13,80 | 49      |
| Membro Assistência | 478,30       | 1,20    | 6,83  | 88      |
| Membro Assistência | 479,20       | 2,11    | 2,58  | 71      |
| Membro Assistência | 479,60       | 0,88    | 0,10  | 87      |
| Membro Assistência | 480,10       | 0,48    | 0,09  | 88      |
| Membro Assistência | 480,60       | 0,75    | 0,34  | 53      |
| Membro Assistência | 481,50       | 0,37    | 0,35  | 43      |
| Membro Assistência | 482,00       | 0,38    | 0,36  | 71      |
| Membro Assistência | 482,50       | 1,09    | 1,62  | 45      |
| Membro Assistência | 483,30       | 0,16    | 2,44  | 92      |

Tabela 14 – Valores de COT, S e RI para a Formação Irati no poço SP-58-PR (conclusão).

| Litoestratigrafia  | Profundidade | COT (%) | S (%) | R.I (%) |
|--------------------|--------------|---------|-------|---------|
| Membro Assistência | 483,70       | 0,23    | 4,98  | 92      |
| Membro Assistência | 484,20       | 0,37    | 5,05  | 94      |
| Membro Assistência | 484,80       | 0,42    | 4,60  | 90      |
| Membro Assistência | 485,10       | 0,45    | 4,01  | 89      |
| Membro Assistência | 485,80       | 1,54    | 0,87  | 90      |
| Membro Assistência | 486,00       | 1,42    | 5,39  | 94      |
| Membro Assistência | 486,40       | 0,61    | 0,45  | 29      |
| Membro Assistência | 486,60       | 0,71    | 1,26  | 90      |
| Membro Assistência | 487,00       | 0,92    | 0,36  | 96      |
| Membro Assistência | 487,60       | 0,51    | 0,20  | 92      |
| Membro Assistência | 488,00       | 0,41    | 0,06  | 52      |
| Membro Assistência | 488,50       | 0,34    | 0,10  | 53      |
| Membro Assistência | 489,00       | 0,48    | 0,13  | 67      |
| Membro Assistência | 490,30       | 0,63    | 0,14  | 77      |
| Membro Taquaral    | 491,70       | 0,40    | 0,34  | 82      |
| Membro Taquaral    | 492,50       | 0,46    | 0,49  | 91      |
| Membro Taquaral    | 493,00       | 0,42    | 0,44  | 91      |
| Membro Taquaral    | 493,90       | 1,12    | 0,47  | 78      |
| Membro Taquaral    | 495,00       | 0,45    | 0,35  | 91      |
| Membro Taquaral    | 495,50       | 0,50    | 0,37  | 90      |
| Membro Taquaral    | 496,20       | 0,50    | 0,45  | 90      |
| Membro Taquaral    | 497,50       | 0,46    | 0,20  | 91      |
| Membro Taquaral    | 498,50       | 0,63    | 0,81  | 88      |
| Membro Taquaral    | 499,60       | 0,62    | 0,27  | 90      |
| Membro Taquaral    | 500,50       | 0,70    | 0,39  | 89      |
| Membro Taquaral    | 501,60       | 0,32    | 0,51  | 91      |
| Membro Taquaral    | 503,60       | 0,37    | 0,29  | 93      |
| Membro Taquaral    | 505,50       | 0,43    | 0,69  | 92      |
| Membro Taquaral    | 506,30       | 0,43    | 0,14  | 95      |
| Membro Taquaral    | 507,20       | 0,43    | 0,21  | 70      |
| Membro Taquaral    | 509,20       | 0,44    | 0,19  | 92      |
| Membro Taquaral    | 510,00       | 0,51    | 0,13  | 91      |
| Membro Taquaral    | 512,30       | 0,43    | 0,17  | 89      |

Fonte: O autor, 2018.

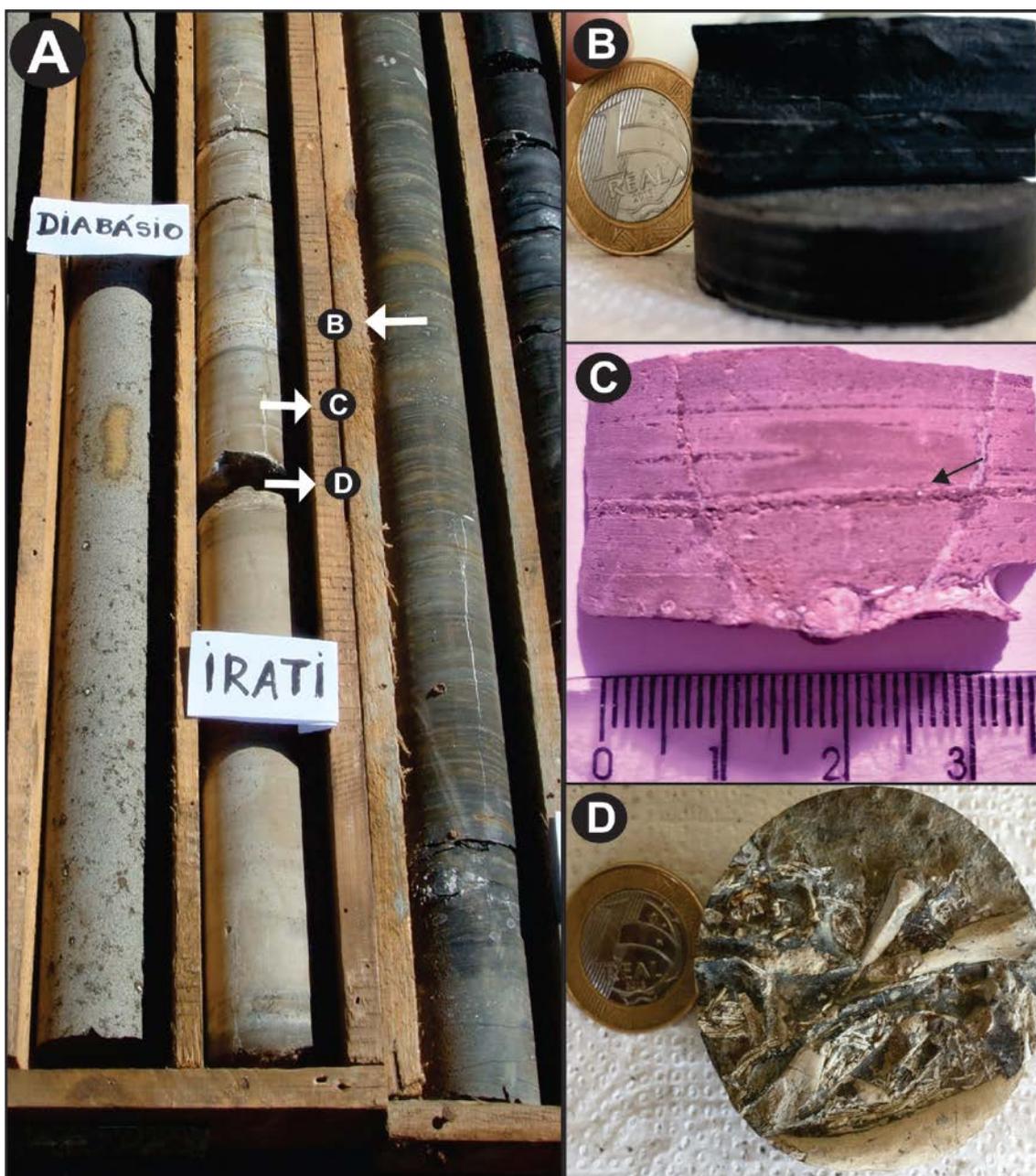
### 5.3.6.2 Difração de raios X (DRX)

Com base nas distâncias interplanares ( $d$ ) referentes às reflexões difratométricas foram identificados os seguintes minerais na análise de mineralogia total para o poço SP-58-PR: quartzo, plagioclásio, K-feldspato, illita/moscovita, talco, piroxênio, pirofilita e pirita (Figura 33). Além desses, ocorrem picos difratométricos característicos de argilominerais. A análise semiquantitativa para as diferentes fases minerais é apresentada na Tabela 15.

É comum a ocorrência de picos difratométricos que indiquem a ocorrência do mineral talco nos difratogramas do Membro Assistência, destacando-se por sua grande intensidade justamente em intervalos onde não ocorrem reflexões difratométricas referentes ao mineral quartzo (Figura 33, amostra 58I).

As reflexões difratométricas interpretadas em diferentes condições (amostras sem tratamento, amostras solvatadas com etilenoglicol por 12h e amostras aquecidas a 510°C por 1h) indicaram os seguintes argilominerais: illita/moscovita, esmectita, clorita e caulinita. A ocorrência de caulinita ficou restrita ao Membro Taquaral em conjunto com illita/moscovita e clorita, enquanto que no Membro Assistência destacaram-se os picos difratométricos referentes a illita/moscovita e esmectita sem um ordenamento estratigráfico (Figura 34).

Figura 32 – Características macroscópicas da Formação Irati no poço SP-58-PR.



Legenda: (A) Testemunho de sondagem mostrando a gradação de folhelho cinza escuro laminado para folhelho de coloração bege próximo ao contato com o diabásio, (B) detalhe pra amostra de folhelho preto finamente laminado, (C) cristais milimétricos de pirita orientados e (D) vértebras articuladas de mesossauro.

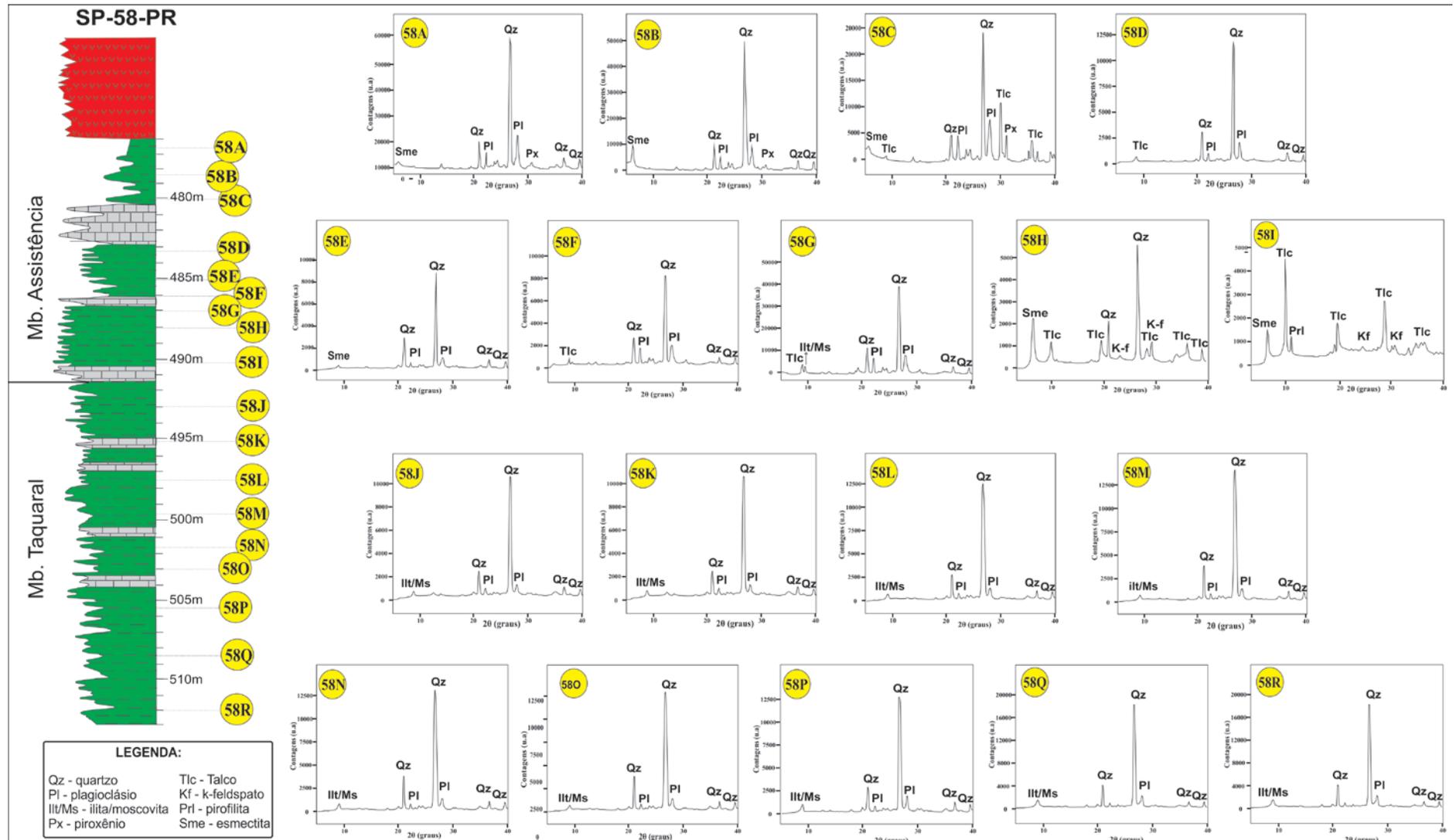
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 15 - Análise mineralógica semiquantitativa de rocha total para o poço SP-58-PR.

| SP-58-PR          |                  |                                     |      |       |      |     |     |    |                                |
|-------------------|------------------|-------------------------------------|------|-------|------|-----|-----|----|--------------------------------|
| Litoestratigrafia | Profundidade (m) | Espécies minerais - rocha total (%) |      |       |      |     |     |    | Argilominerais + Muscovita (%) |
|                   |                  | Qtz                                 | Pla  | K-fel | Tlc  | Prl | Px  | Py |                                |
| Mb. Assistência   | 476,7            | 37,8                                | 17,4 | -     | -    | -   | 3   | Tr | 39,9                           |
| Mb. Assistência   | 478,3            | 41,1                                | 15,1 | -     | -    | -   | 3   | Tr | 40,1                           |
| Mb. Assistência   | 480,1            | 32,6                                | 14,5 | -     | 11,4 | -   | 6,8 | -  | 34,7                           |
| Mb. Assistência   | 483,3            | 38,3                                | 19,5 | -     | 3    | -   | -   | -  | 39,2                           |
| Mb. Assistência   | 485,1            | 41,6                                | 17,4 | -     | -    | -   | -   | Tr | 39,4                           |
| Mb. Assistência   | 486              | 40                                  | 17   | -     | 2,4  | -   | -   | -  | 40,6                           |
| Mb. Assistência   | 487              | 40,2                                | 18,3 | -     | 2,9  | -   | -   | -  | 38,6                           |
| Mb. Assistência   | 488              | 34,8                                | -    | 9,8   | 16,1 | -   | -   | -  | 39,3                           |
| Mb. Assistência   | 490,3            | -                                   | -    | 9,5   | 36,1 | 6,9 | -   | -  | 47,5                           |
| Mb. Taquaral      | 493              | 40,5                                | 21   | -     | -    | -   | -   | -  | 38,5                           |
| Mb. Taquaral      | 495,2            | 40,9                                | 18,6 | -     | -    | -   | -   | -  | 40,5                           |
| Mb. Taquaral      | 497,5            | 40,8                                | 19,3 | -     | -    | -   | -   | -  | 39,9                           |
| Mb. Taquaral      | 499,6            | 40,7                                | 20,2 | -     | -    | -   | -   | -  | 39,1                           |
| Mb. Taquaral      | 501,6            | 40,7                                | 20,7 | -     | -    | -   | -   | -  | 38,6                           |
| Mb. Taquaral      | 503              | 41,6                                | 19,8 | -     | -    | -   | -   | -  | 38,6                           |
| Mb. Taquaral      | 505,5            | 41,4                                | 19,7 | -     | -    | -   | -   | -  | 38,9                           |
| Mb. Taquaral      | 508,5            | 41,2                                | 18,9 | -     | -    | -   | -   | -  | 39,9                           |
| Mb. Taquaral      | 512,3            | 41                                  | 18,8 | -     | -    | -   | -   | -  | 40,2                           |

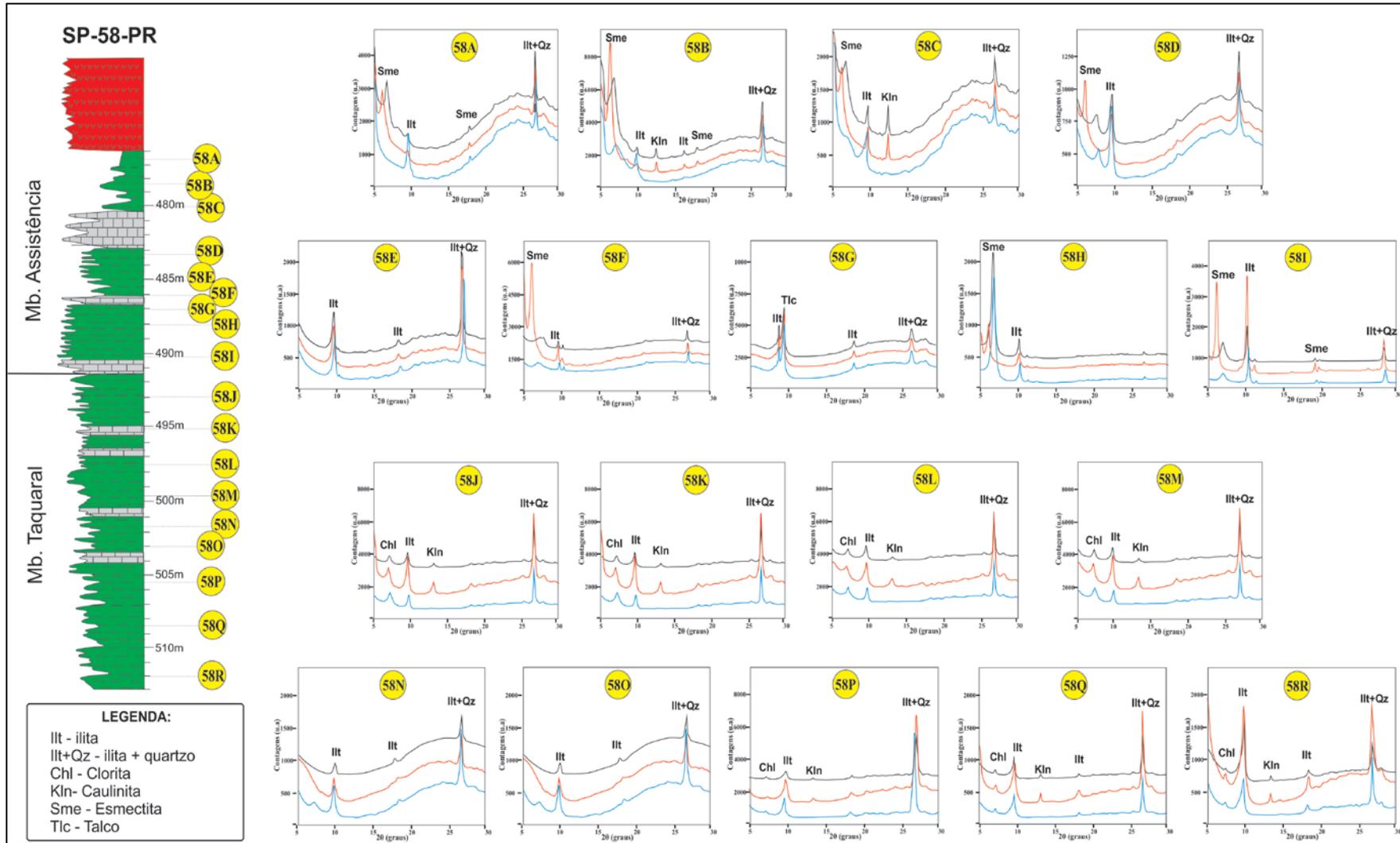
Fonte: O autor, 2018.

Figura 33 - Difratoformas de raios X de rocha total para as amostras do poço SP-58-PR.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 34 - Difratomogramas de raios X da fração granulométrica < 2 µm do poço SP-58-PR.



Legenda: linha preta - amostra seca ao ar; vermelha - com etilenoglicol; azul - aquecida.

Fonte: O autor, 2018.

### 5.3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Tendo como base as informações obtidas a partir da difratometria de raios X, foram selecionadas 4 amostras para análise no MEV/EDS. São elas: 58A, 58B, 58C e 58I. As três primeiras por estarem mais próximas ao contato com a rocha intrusiva sobreposta e a última por ter apontado pela DRX a presença de talco e pirofilita.

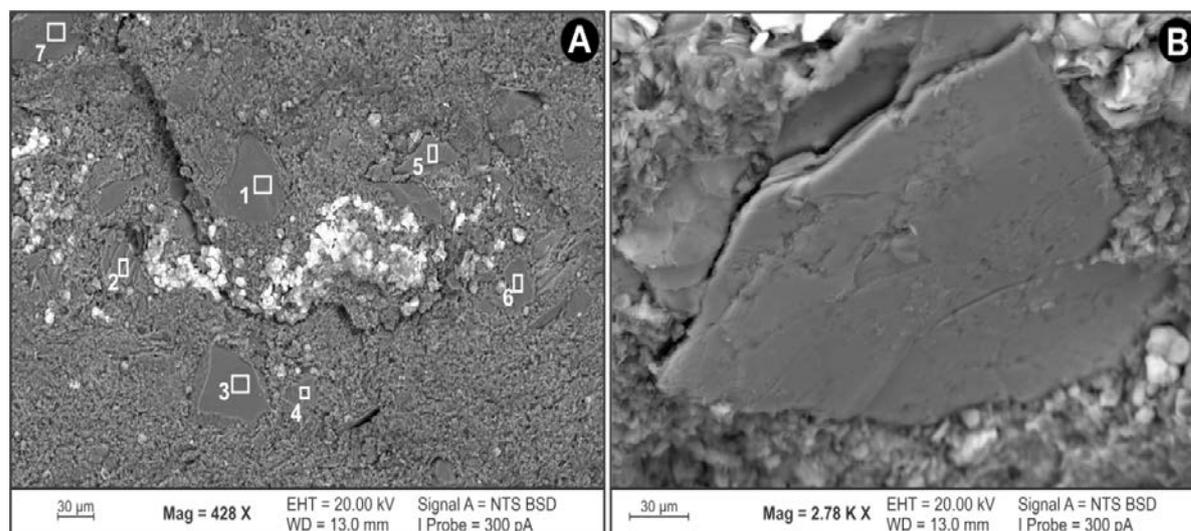
#### 5.3.6.3.1 Amostra 58A

Essa amostra é a mais próxima do contato com o diabásio sobreposto, estando a aproximadamente 40 cm do mesmo. A Figura 35 apresenta o aspecto geral da amostra, com polígonos marcando diferentes áreas onde foram realizadas análises químicas por EDS (Tabela 16) para auxiliar na determinação dos minerais encontrados.

A correlação entre a Figura 35 e a Tabela 16 permite afirmar que as áreas representadas pelos polígonos 1, 3, 5 e 6 representam cristais de quartzo anédricos, os quais se destacam da matriz pelo seu maior tamanho (em geral maior que 40  $\mu\text{m}$ ) e cujas bordas apresentam sinais de recristalização. As áreas representadas pelos polígonos 2 e 4 são cristais de plagioclásio que pelo alto teor de NaO podem ser confirmados como albita, os quais também se destacam da matriz da rocha.

A área representativa do polígono 7 apresentou uma composição química mais complexa. Os dados de difração de raios X apontaram para a ocorrência de algum mineral da família dos piroxênios e a química do cristal em questão apontou valores consideráveis de FeO e MgO, o que é coerente com o mineral enstatita.

Figura 35 – MEV do Membro Assistência a 40 cm da intrusiva.



Legenda: (A) Aspecto geral da amostra 58A com polígonos onde foram realizadas análises químicas e (B) detalhe do cristal marcado pelo polígono 7.

Tabela 16 - Análise química dos polígonos da Figura 35.

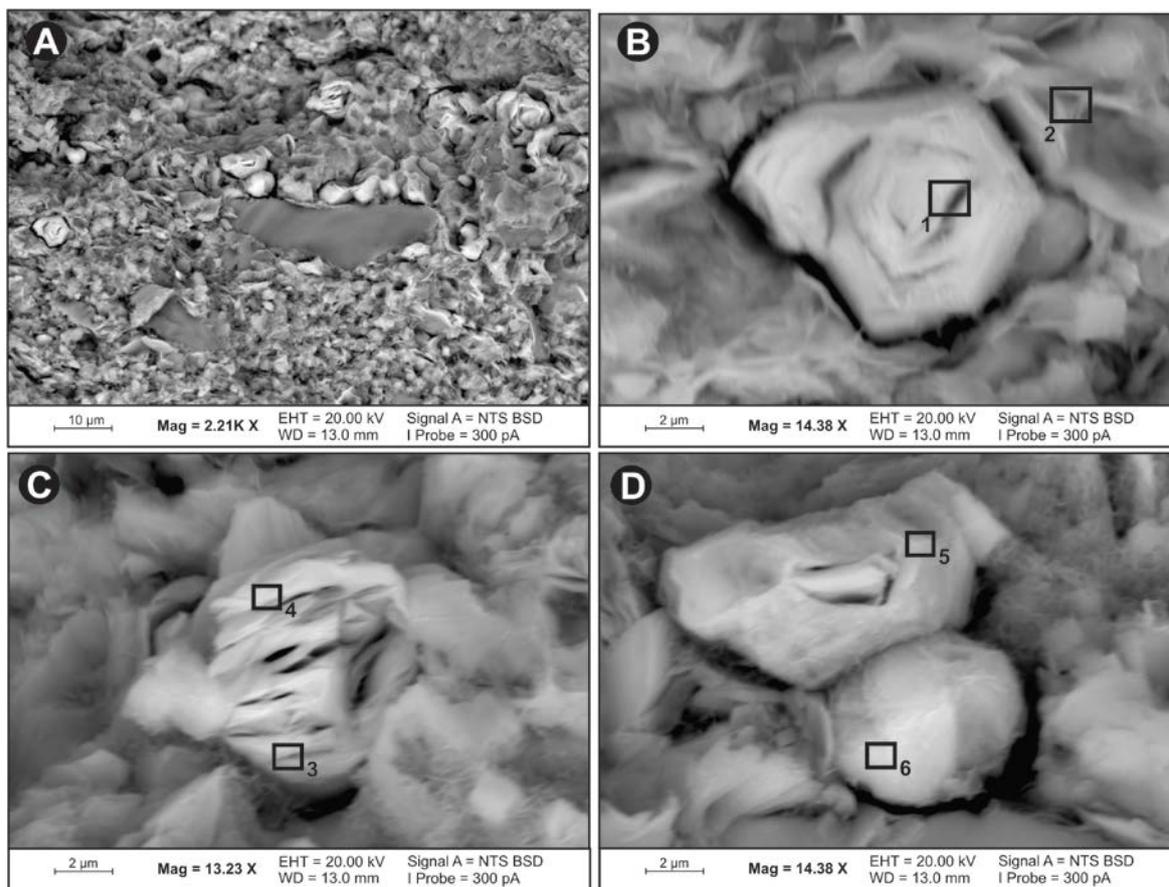
| Polígono | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | FeO   | Total |
|----------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------|------------------|-------|-------|
| 1        |                   |       |                                | 100              |                 |                  |      |                  |       | 100   |
| 2        | 9,57              |       | 19,79                          | 68,52            |                 | 0,62             | 0,57 |                  | 0,93  | 100   |
| 3        |                   |       |                                | 99,34            |                 |                  |      |                  | 0,66  | 100   |
| 4        | 9,59              |       | 19,3                           | 65,71            | 2,88            | 0,53             |      |                  | 1,98  | 100   |
| 5        |                   |       |                                | 100              |                 |                  |      |                  |       | 100   |
| 6        |                   |       |                                | 100              |                 |                  |      |                  |       | 100   |
| 7        | 2,63              | 10,78 | 11,97                          | 40,71            | 4,15            | 9,72             | 1,99 | 5,8              | 12,25 | 100   |

Fonte: O autor, 2018.

As análises de MEV/EDS destacaram a ocorrência do argilomineral saponita, pertencente a família das esmectitas, cujos picos difratométricos foram reconhecidos na Figura 34. Os cristais de saponita ocorrem sob a forma diferentes hábitos, como em roseta e flocos anédricos aglutinados com aproximadamente 2 µm (Figura 36 e Tabela 17).

Além dos minerais determinados por DRX, a análise por MEV/EDS auxiliou na determinação de muitos cristais de apatita com hábito prismático (Figura 37 e Tabela 18). Esses minerais ocorrem associados ao conteúdo fóssilífero da rocha, delineando a área de ocorrência dos fósseis.

Figura 36 – MEV detalhando a mineralogia da amostra.



Legenda: (A) Aspecto geral da amostra (B,C e D), detalhe para as diferentes formas em que ocorrem os cristais de saponita.

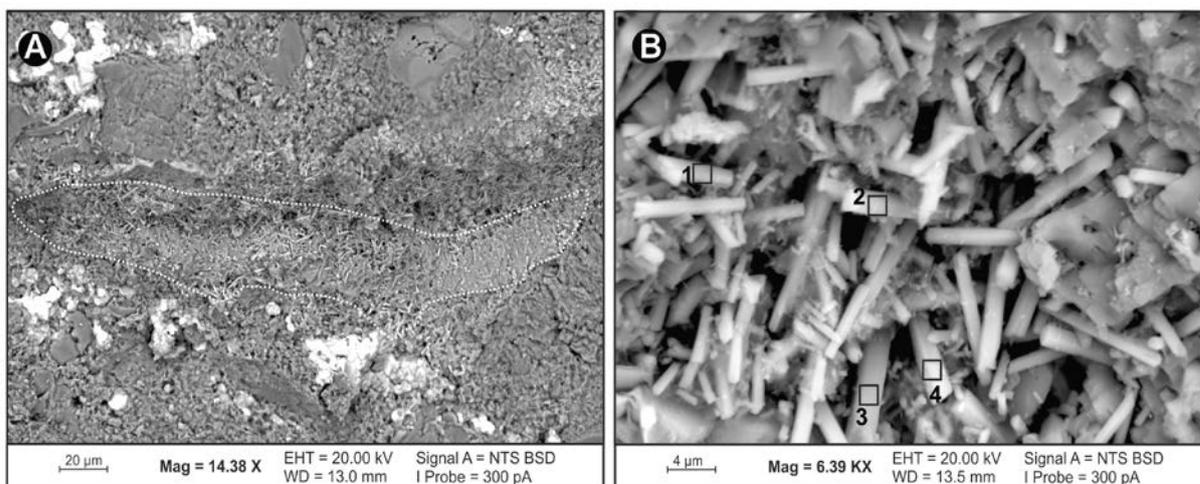
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 17 - Análise química dos polígonos da Figura 36.

| Polígono | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | FeO   | Total |
|----------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|-------|-------|
| 1        | 4,41              | 6,23  | 9,71                           | 43,55            |                  | 1,08 | 35,02 | 100   |
| 2        | 2,10              | 11,39 | 9,81                           | 55,07            | 1,40             | 0,99 | 19,23 | 100   |
| 3        | 4,12              | 6,48  | 9,75                           | 44,11            | 0,49             | 1,11 | 33,94 | 100   |
| 4        | 3,77              | 4,99  | 12,43                          | 45,28            | 1,19             | 1,18 | 31,17 | 100   |
| 5        | 3,46              | 4,98  | 10,74                          | 44,69            | 1,77             | 0,96 | 33,4  | 100   |
| 6        | 2,68              | 0,32  | 18,89                          | 64,03            | 11,21            | -    | 1,5   | 100   |

Fonte: O autor, 2018.

Figura 37 – MEV mostrando cristais de apatita.



Legenda: (A) Cristais de apatita demarcando a área de ocorrência de fósseis e (B) hábito prismático dos cristais de apatita.

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 18 - Análise química dos polígonos da Figura 37.

| Polígono | F(*) | Na <sub>2</sub> O | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | CaO   | FeO  | Total |
|----------|------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------|------|-------|
| 1        | 1,77 |                   | 0,47 | 0,57                           | 3,25             | 35,03                         |                 | 58,05 | 0,86 | 100   |
| 2        | 2,08 | 1,08              | 0,46 | 1,27                           | 5,95             | 34,48                         | 1,15            | 50,75 | 2,79 | 100   |
| 3        | 6,65 | 0,86              |      | 1,32                           | 5,42             | 37,62                         |                 | 46,79 | 1,34 | 100   |
| 4        | 1,07 | 0,36              | 0,27 | 0,94                           | 4,27             | 34,88                         |                 | 56,02 | 2,18 | 100   |

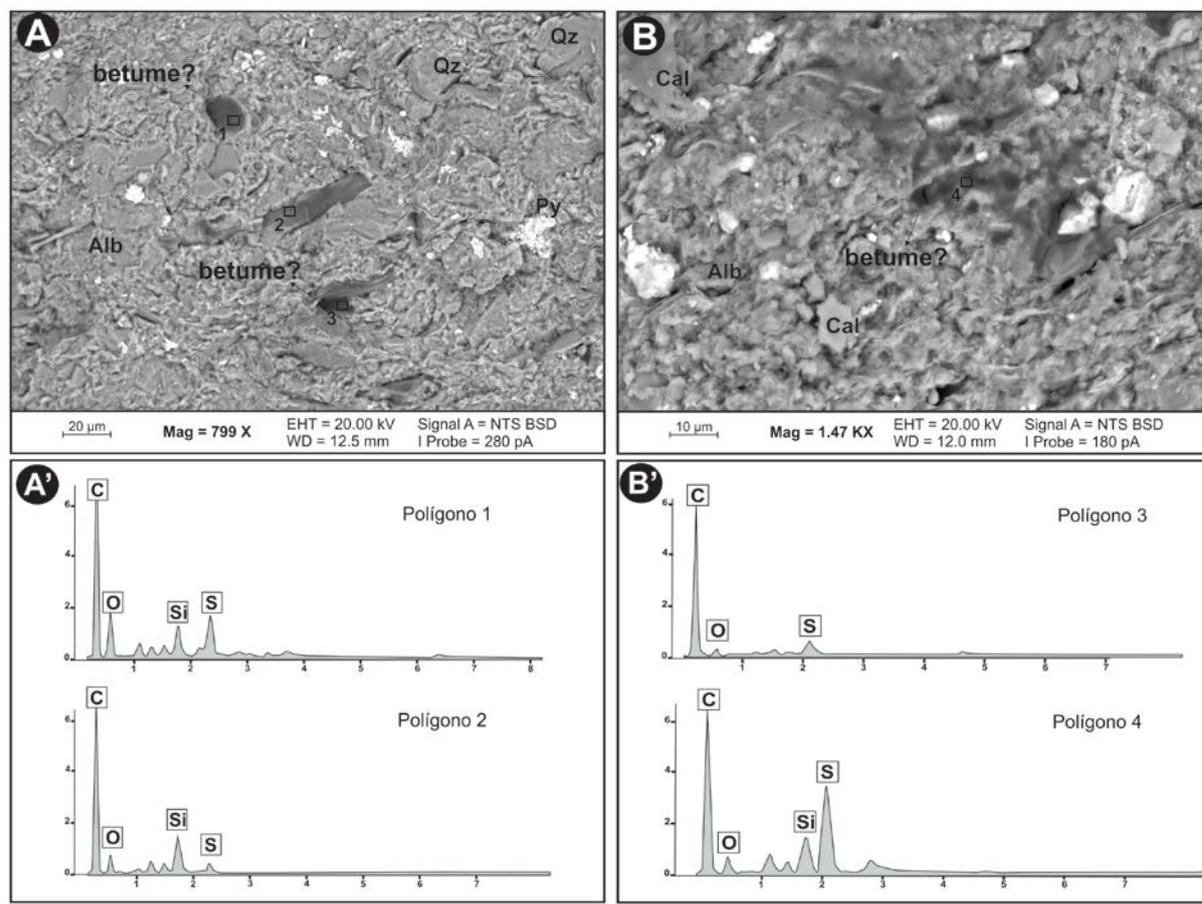
Notas: Percentual em peso do elemento.

Fonte: O autor, 2018.

### 5.3.6.3.2 Amostra 58B

Essa amostra está relacionada à profundidade de 478,3 m e encontra-se a aproximadamente 2 m do contato com a rocha intrusiva. A Figura 38 apresenta o aspecto geral da amostra e o detalhamento de seus constituintes minerais e orgânico. A mineralogia nesse intervalo é marcada pela presença de cristais de quartzo, albita, calcita, pirita e saponita. As imagens obtidas pelo MEV revelam a matéria orgânica com um aspecto turvo com dimensões de aproximadamente 20 μm.

Figura 38 – MEV destacando a ocorrência de matéria orgânica.



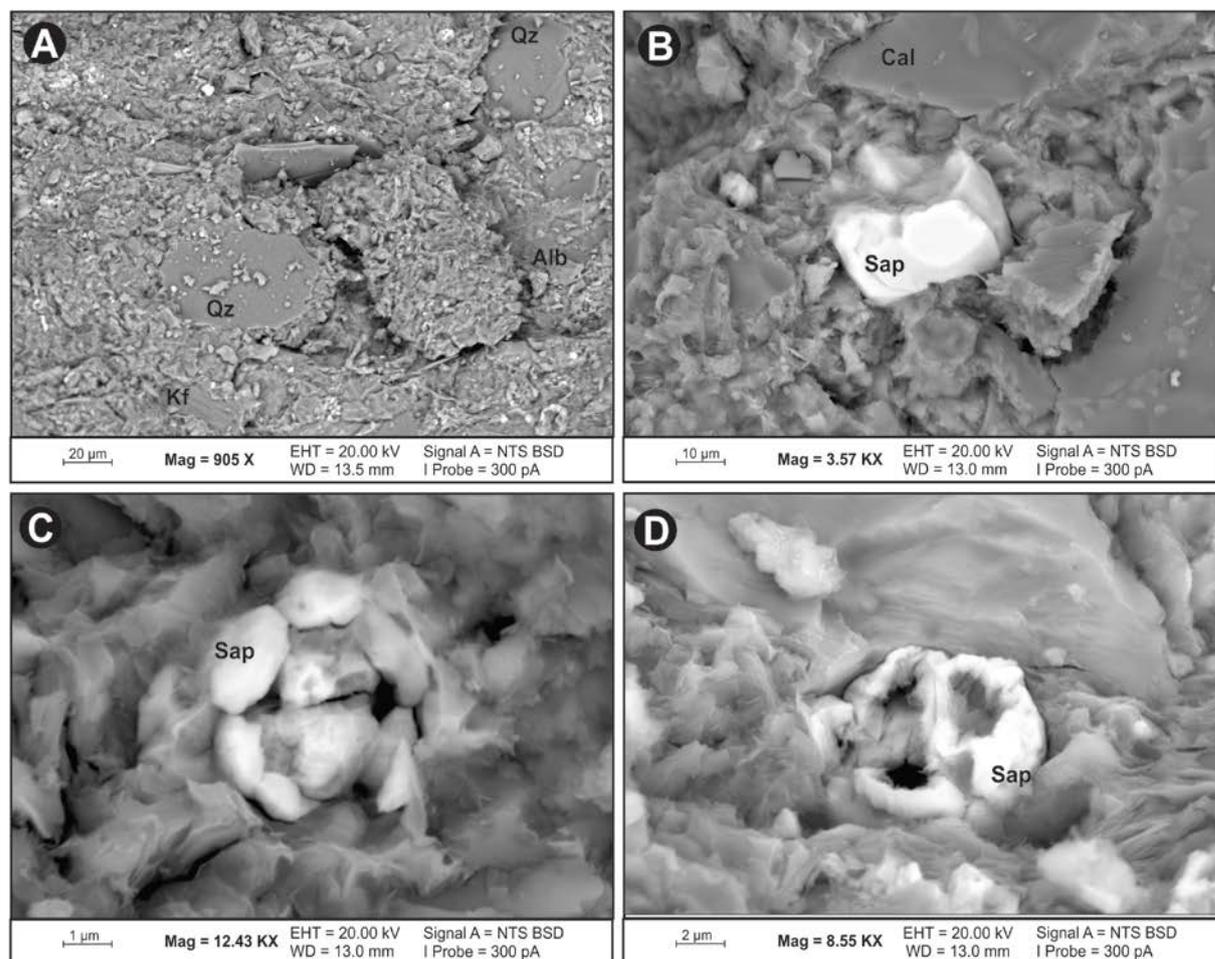
Legenda: (A e B) Aspecto geral da rocha destacando os constituintes mineralógicos e a possível ocorrência de betume; (A' e B') composição química dos polígonos marcados em (A) e (B).

Fonte: O autor, 2018.

### 5.3.6.3.3 Amostra 58C

Essa amostra está relacionada à profundidade de 480,1 m e encontra-se a aproximadamente 3,8 m do contato com a rocha intrusiva. A Figura 39 apresenta o aspecto geral da amostra onde podem ser observados os seguintes minerais: quartzo, albita, calcita e o argilomineral saponita. Os cristais de quartzo destacam-se da matriz da rocha por seu tamanho superior a 30  $\mu\text{m}$ . A saponita ocorre como flocos aglutinados, muitas vezes cobrindo formas geométricas concêntricas.

Figura 39 – MEV destacando a mineralogia da amostra.



Legenda:(A) Aspecto geral da amostra, (B, C e D) flocos aglutinados de cristais de saponita.

Fonte: O autor, 2018.

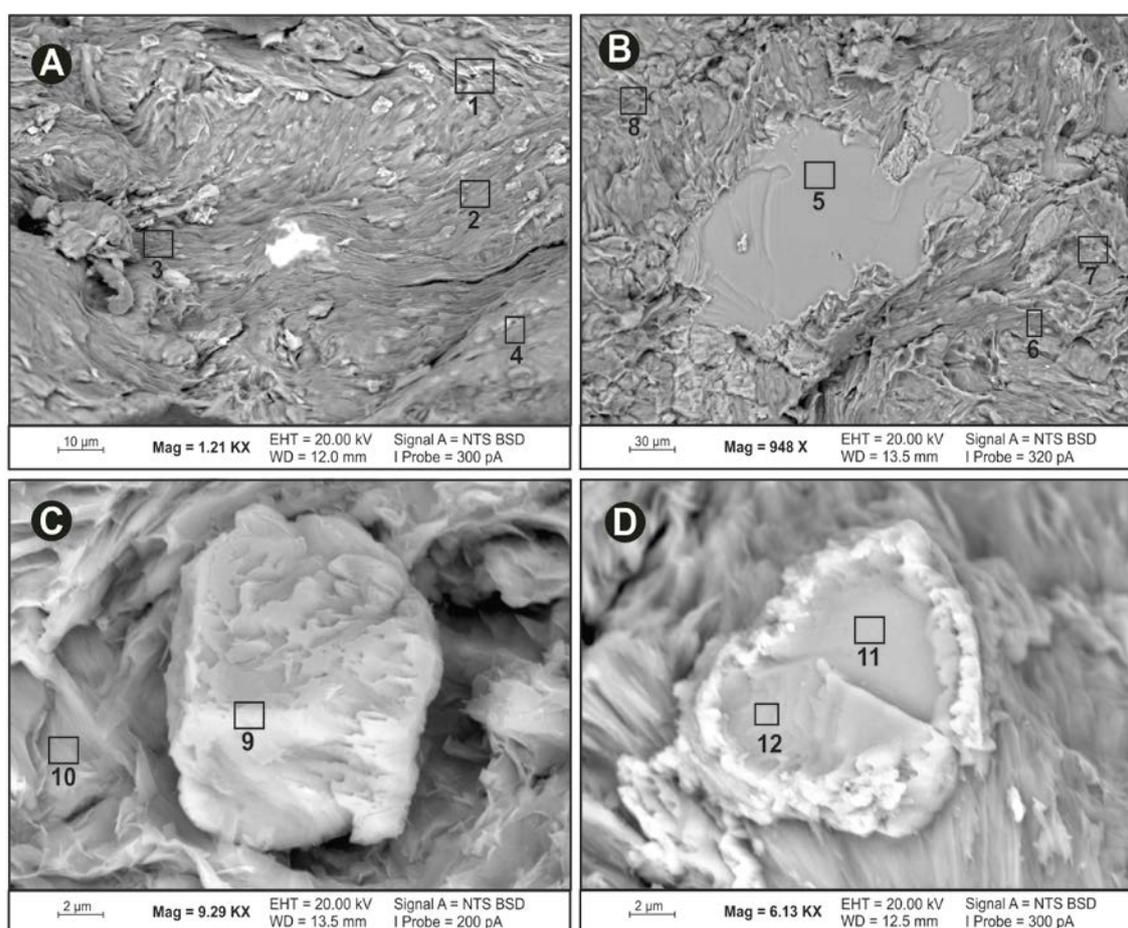
#### 5.3.6.3.4 Amostra 58I

Essa amostra está relacionada à profundidade de 490,3 m e encontra-se a aproximadamente 14 m do contato com a rocha intrusiva. A Figura 40 ilustra o aspecto geral da rocha e detalha uma textura diferente da que vinha sendo observada nas amostras anteriores. Os polígonos marcam diferentes áreas da

amostra e representam os locais onde foram realizadas as análises químicas por EDS (Tabela 19) para auxiliar na determinação dos minerais encontrados.

A partir da análise em MEV/EDS (Figura 40 e Tabela 19) pode-se afirmar que as áreas representadas pelos polígonos 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 e 10 representam o mineral talco, o qual, inclusive, parece ser o responsável por dar a amostra uma textura crenulada quando observada em escala micrométrica (40A e 40B). As áreas representadas pelos polígonos 5, 9, 11 e 12 são representativas de cristais de calcita com feições de recristalização (40B) e hábito romboédrico (40C).

Figura 40 – MEV da amostra 58I.



Legenda: (A) Aspecto geral da amostra com destaque para textura crenulada dada pelo talco, (B) cristal de calcita destacando-se da matriz da rocha, (C e D) cristais de calcita.

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 19 - Análise química dos polígonos destacados na Figura 40.

| Polígono | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | FeO  | Total |
|----------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-------|------|-------|
| 1        | 1,11              | 30,44 | 2,95                           | 62,11            | 1               |                  | 2,39  |      | 100   |
| 2        | 1,14              | 31,09 | 2,84                           | 61,24            |                 |                  | 2,38  | 1,31 | 100   |
| 3        |                   | 26,72 | 3,42                           | 61,97            |                 |                  | 2,9   | 4,98 | 100   |
| 4        | 1,13              | 27,61 | 3,4                            | 64,83            |                 |                  | 1,15  | 1,88 | 100   |
| 5        |                   |       |                                |                  |                 |                  | 100   |      | 100   |
| 6        | 0,58              | 15,34 | 0,92                           | 79,58            |                 |                  | 1,29  | 1,32 | 100   |
| 7        | 0,85              | 25,16 | 210                            | 69,59            |                 |                  | 0,97  | 1,34 | 100   |
| 8        | 0,73              | 25,5  | 1,67                           | 69,52            |                 |                  | 1,16  | 1,42 | 100   |
| 9        | 1,08              | 1,57  |                                | 3,08             |                 |                  | 94,27 |      | 100   |
| 10       | 2,71              | 31,22 | 6,21                           | 56,54            |                 |                  | 1,72  | 1,62 | 100   |
| 11       |                   |       |                                |                  |                 |                  | 100   |      | 100   |
| 12       |                   |       |                                | 0,95             |                 |                  | 99,05 |      | 100   |

Fonte: O autor, 2018.

### 5.3.7 Discussões

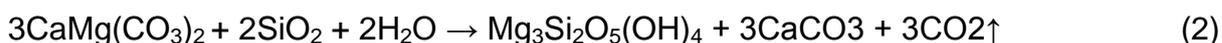
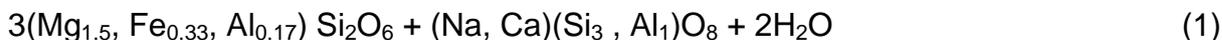
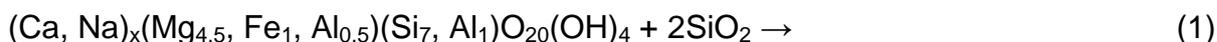
Diversos estudos já discutiram a respeito da maturação de intervalos potencialmente geradores de hidrocarbonetos na Formação Irati, relacionados principalmente à presença de intrusões ígneas, caracterizando um modelo não convencional de geração (Milani, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Correa & Pereira, 2005; Louffi, 2011; Costa, 2014). No atual estudo, foi possível observar que o contato com um sill de diabásio com aproximadamente 60 m de espessura afetou diretamente os valores originais de COT da Formação Irati. Em trabalho realizado na mesma região, em um poço próximo ao SP-58-PR, porém sem estar em contato com a rocha intrusiva, o valor médio de COT para o Membro Assistência foi de 3,8%, chegando a atingir valores na casa de 14% (Holanda *et al.*, 2018). Dessa forma, entende-se que os valores relativamente baixos de COT registrados no poço SP-58-PR são residuais e estão associados a uma depleção do carbono orgânico, causada pelo efeito térmico oriundo da rocha intrusiva sobreposta, o qual promoveu o craqueamento da matéria orgânica reduzindo seus valores em relação às quantidades originais.

Apesar da facilidade para o reconhecimento visual da matéria orgânica através da MEV, Camp (2016) alerta que tal metodologia empregada de maneira independente não é adequada para a descrição de termos como querogênio, betume, pirobotume, etc. Na amostra 58B (Figure 38), a matéria orgânica apresenta um aspecto visual turvo, preenchendo pequenas fraturas e disseminada sobre os grãos minerais, características de material termicamente evoluído, como o betume.

Os cristais de apatita podem ser explicados a partir da íntima relação entre o fósforo (P) e a matéria orgânica, uma vez que, o fósforo é um elemento químico essencial da matéria viva e um constituinte importante de muitas partes rígidas de animais (RUTTENBERG & BERNER, 1993) como as observadas na Figura 37.

As análises por DRX e MEV apontaram para a presença de argilominerais do grupo da esmectita e da illita no Membro Assistência, enquanto que no Membro Taquaral, além de illita ocorrem reflexões difratométricas condizentes com clorita e caulinita. A relação entre a evolução térmica de rochas pelíticas e a ocorrência de diferentes tipos de argilominerais já foi objeto de estudo de diferentes pesquisas (Winkler, 1976; Frey, 1987; Weaver, 1989; Alabarse, 2009; Meunier, 2005). Existe um ordenamento mineralógico que reflete condições de evolução térmica, dado pela sequência esmectita-illita/esmectita-illita, onde a esmectita estaria associada a temperaturas mais baixas e a illita a temperaturas mais altas. Essa transição de esmectita para illita envolve o consumo de K, o que implica na entrada de um elemento que é insuficiente na composição original da esmectita. Esse elemento pode ser derivado da dissolução de algum mineral detrítico (mica ou K-feldspato, por exemplo), que ficou inerte durante o estágio de transformação da esmectita. Apesar do halo térmico gerado pelo contato com o diabásio sobreposto, a partir da Figura 34 não é possível observar um ordenamento dos argilominerais.

A análise de rocha total realizada a partir da DRX indicou reflexões difratométricas referentes a minerais que geralmente possuem uma gênese em condições de temperatura mais elevada restritas ao Membro Assistência. Através das análises de MEV/EDS foram encontrados cristais com composição química compatível ao piroxênio enstatita (Figura 35B e Tabela 16) e talco (Figuras 40A, 40B e Tabela 19). Dos Anjos *et al.* (2008) propôs diferentes reações químicas (1) e (2) que justificassem a presença desses minerais na parte norte da Bacia do Paraná:



O piroxênio é um mineral cuja gênese está associada a elevadas temperaturas, o que teoricamente o habilita a ser utilizado como parâmetro para estimar a temperatura atingida pela Formação Irati. As reflexões difratométricas indicativas desse mineral estiveram restritas as amostras mais próximas ao contato com a rocha intrusiva. A formação de piroxênio metamórfico foi estimada em temperaturas entre 475 e 575°C em rochas carbonáticas do Cambriano, considerando a pressão de 1 kbar (MOORE & KERRIC, 1976; GRANATH *et al.*, 1983). Entretanto, esse intervalo de temperatura não parece estar condizente com outros aspectos observados nas rochas da Formação Irati, como, por exemplo, a presença de conteúdo fossilífero e a ausência de um zoneamento dos argilominerais illita e esmectita. Outras pesquisas têm sugerido a formação de piroxênio em temperaturas a partir de 100-300°C (Harder, 1976; Redhammer *et al.*, 2000; Decarreau *et al.*, 2004), o que seria aceitável para o cenário estudado.

A temperatura atingida nas profundidades onde ocorre o talco é de difícil determinação, uma vez que esse mineral é estável desde temperatura ambiente até temperaturas de cerca de 400-600°C (DEER *et al.* 1974). Na Figura 33 é possível observar que os picos referentes a esse mineral possuem maior intensidade nas amostras da base do Membro Assistência, ou seja, não tão próximas do contato com a intrusiva.

### 5.3.8 Conclusões

A metodologia aplicada no atual estudo permitiu destacar diferentes aspectos relacionados ao conteúdo orgânico e mineralógico da Formação Irati, mais especificamente em seu intervalo superior.

Os valores de COT relativamente baixos são residuais e estão associados a uma depleção do carbono orgânico desencadeada pela transferência de calor do sill de diabásio sobreposto, promovendo o craqueamento da matéria orgânica, reduzindo assim seus valores.

No Membro Assistência as reflexões difratométricas indicaram a presença de minerais cuja gênese está relacionada a temperaturas elevadas, como por exemplo o talco e o piroxênio. As análises de MEV/EDS embasaram reações químicas a partir da saponita e quartzo, dando origem ao piroxênio enstatita e plagioclásio nas amostras próximas ao contato com a rocha intrusiva, enquanto que nos intervalos mais distantes as reações ocorreram entre dolomita e quartzo, gerando talco e calcita. A determinação da temperatura atingida pela Formação Irati a partir desses minerais é de difícil determinação, uma vez que tais minerais podem ter suas gêneses em amplo intervalo de evolução térmica.

## 5.4 Discussões integradas

### 5.4.1 Mineralogia

De acordo com os dados de DRX, o conteúdo mineralógico da Formação Irati, nos poços estudados (SP-32-PR e SP-58-PR), apresentou diferenças restritas ao Membro Assistência. Como era de se esperar, tais diferenças, no caso do poço SP-58-PR, estão relacionadas à transferência de calor da soleira de diabásio sobreposta, cuja espessura é de aproximadamente 60 m. Na Tabela 20 é apresentada uma relação entre as diferentes espécies mineralógicas (incluindo os argilominerais) interpretadas em ambos os poços.

O interesse na determinação de características mineralógicas que evidenciem a passagem de domínios sedimentares para metamórficos é abordado há bastante tempo na literatura (WINKLER, 1976; FREY, 1987; WEAVER, 1989; ALABARSE, 2009; MEUNIER, 2005). Weaver (1989) afirma que o limite entre esses domínios envolve obrigatoriamente a recristalização de alguns minerais. Em cenários predominantemente pelíticos, como na Formação Irati, é preferível que tal limite seja estudado com base nas características cristalinas dos argilominerais, já que este grupo específico se caracteriza por ser um material onipresente nas rochas de granulometria fina em proporções relativamente altas (Tabela 1, página 27).

Em geral, as espécies do grupo das esmectitas têm presença relativamente comum em rochas sedimentares pelíticas durante os estágios de eodiagênese, ao passo que a illita está relacionada principalmente às rochas pelíticas termicamente maduras, incluindo aquelas que atingem os estágios iniciais do metamorfismo, caracterizando a anquizona. Em uma posição intermediária de evolução térmica, entre esmectita e illita, leva-se em consideração o interestratificado illita-esmectita (WEAVER, 1989).

Tabela 20 – Comparação da mineralogia interpretada nos poços do atual estudo.

|                | SP-32-PR | SP-58-PR |
|----------------|----------|----------|
| Rocha Total    |          |          |
| Analcima       | X        | -        |
| Calcita        | X        | X        |
| Dolomita       | X        | X        |
| Gipsita        | X        | -        |
| K-feldspato    | raro     | X        |
| Moscovita      | X        | X        |
| Pirita         | X        | X        |
| Pirofilita     | -        | X        |
| Piroxênio      | -        | X        |
| Plagioclásio   | X        | X        |
| Quartzo        | X        | X        |
| Talco          | -        | X        |
| Argilominerais |          |          |
| Caulinita      | X        | X        |
| Clorita        | X        | X        |
| Ilita          | X        | X        |
| Saponita       | X        | X        |

Fonte: O autor, 2018.

Levando em consideração essa linha de pesquisa, esperava-se encontrar um ordenamento na ocorrência dos argilominerais no poço SP-58-PR, marcado pela presença de ilitas nas amostras próximas ao contato com a soleira de diabásio, enquanto que as esmectitas estariam restritas aquelas amostras mais distantes da rocha ígnea sobreposta. Entretanto, neste poço, a partir da interpretação dos difratogramas de raios X (Figura 34, página 145), a ocorrência destes argilominerais é justamente contrária a esperada.

Diversos parâmetros, entre eles, tamanho, forma, quantidade relativa, cristalinidade e orientação preferencial auxiliam na diferenciação de cristais metamórficos e sedimentares, mesmo que a composição química seja semelhante. Portanto, é importante compreender que alguns minerais presentes nas rochas sedimentares sem influência térmica da soleira também podem ser encontrados no poço SP-58-PR.

A partir da observação das imagens de microscopia eletrônica, nota-se que os cristais de saponita - espécie rica em magnésio, que pertence ao grupo da esmectita - apresentam limites bem definidos (cristais euédricos) no poço com influência térmica do diabásio. Além disso, é comum observar aglomerados com hábito globular distribuídos aleatoriamente na rocha sedimentar. Tais características podem ser consideradas como evidências de um crescimento posterior à deposição, de origem metamórfica, conforme sugerido por Dos Anjos (2008). Tal fato pode ser utilizado como base para justificar a presença de cristais de saponita justamente nas amostras próximas ao contato (Figura 36, página 148).

O comportamento de argilominerais ricos em magnésio em zonas de metamorfismo de contato ainda é pouco conhecido. Referências de saponita próxima a intrusões ígneas são apresentadas por ABAD *et al.*, (2003), KEMP *et al.*, (2005) e BOUCHET *et al.*, (1992). Neste último, cristais de saponita foram originados a partir de uma amostra de bentonita, formada por um interestratificado, quando esta foi aquecida a 175 °C durante quatro anos.

No item 5.3 deste trabalho, os minerais talco e piroxênio, encontrados no poço SP-58-PR, são discutidos como tendo uma origem metamórfica. O talco tem sua origem metamórfica atribuída à reação química a partir de cristais de quartzo e dolomita, presentes na mineralogia original da rocha apresentada no poço SP-32-PR (reação 2, página 155). Em contrapartida, o piroxênio tem sua origem definida a partir de reações que podem incluir quartzo, talco, saponita, lizardita, dolomita e calcita como reagentes (YODER, 1952; KITAHARA *et al.*, 1966; DEER *et al.*, 1974; DOS ANJOS, 2010). Como as imagens de MEV evidenciaram quantidades significativas de saponita, no atual estudo considerou-se este argilomineral como principal reagente para a formação de piroxênio (reação 1 apresentada na página 155).

Dos Anjos (2008) ratifica que para a formação de piroxênios nas rochas pelíticas da Formação Irati, a temperatura atingida pela encaixante deveria estar em um intervalo entre 300-500 °C. Neste cenário, considera-se o importante papel de pressão parcial da água, uma vez que são formados minerais de origem metamórfica com composição química tanto de anidros (piroxênio) quanto de hidratados (saponita e talco).

Espécies do grupo das esmectitas, cuja composição química apresenta altos teores de magnésio e ferro, possuem uma gênese relacionada à ambientes salinos com contribuição de rochas vulcânicas e em perfis de intemperismo de rochas máficas e ultramáficas (MEUNIER, 2005). Dos Anjos (2008) afirma ser improvável a formação de saponita a partir de precipitação direta na bacia. A presença de terrígenos, como quartzo e feldspato, aponta para uma gênese relacionada à alteração de minerais detríticos. Dessa forma, duas hipóteses são aventadas:

- a) área fonte de sedimentos com uma composição litológica distinta da que é observada atualmente, pertencentes às sequências metavulcanossedimentares do Arco Magmático de Goiás (majoritariamente ortognaisses de composição granítica a diorítica) ;
- b) minerais detríticos oriundos de uma área fonte mais distal, como cinzas vulcânicas.

Camadas sedimentares formadas a partir da queda de cinzas vulcânicas, como níveis de tufo e bentonitas, são amplamente conhecidas em bacias gonduânicas (DOS ANJOS, 2008). Na Bacia do Paraná, Coutinho *et al.*, (1988) descrevem a ocorrência de vidros vulcânicos em rochas permianas, porém não na Formação Irati.

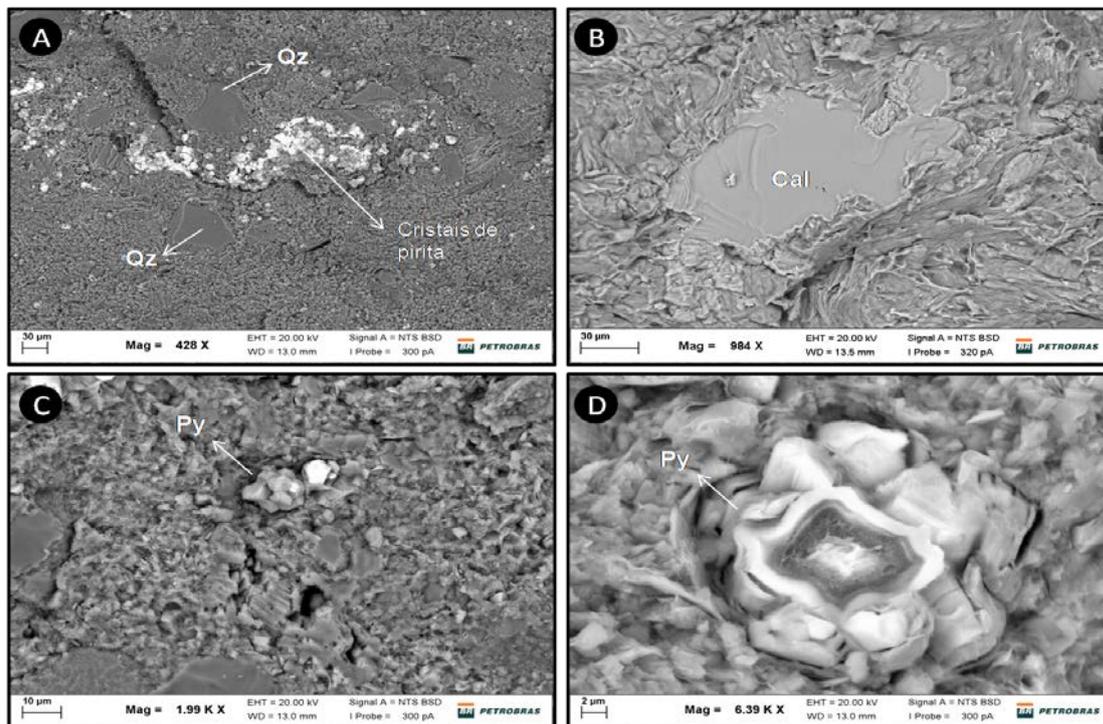
A região central dos Andes é uma possível área fonte de rochas vulcânicas de idade permiana. Tais rochas pertencem ao Grupo Mitu e constituem álcali-basaltos, basaltos toleíticos, dacitos e riolitos. A atividade tectônica de caráter extensional, ocorrida entre as orogenias Pré-andina e Andina, seria a principal responsável pela origem desse magmatismo (KONTAK *et al.*, 1990).

A reestruturação dos minerais durante um processo metamórfico é conhecida como recristalização. Neste processo, os minerais frequentemente adquirem um tamanho relativamente maior em relação à matriz da rocha. A partir das imagens de MEV é possível observar feições de recristalização nas bordas dos cristais de quartzo, calcita e pirita presentes no Membro Assistência do poço SP-58-PR (Figura 41). Esse tipo de feição não ocorre no poço SP-32-PR, onde não há influência térmica da soleira de diabásio.

Os cristais de pirita foram observados em ambos os poços, tanto por descrição macroscópica como por DRX e MEV. Entretanto, existem diferenças significativas na forma como tais cristais ocorrem no arcabouço da rocha. No poço SP-32-PR, os cristais de pirita ocorrem de maneira randômica e com dimensões que dificilmente ultrapassam 1 mm (Figura 19A, página 98). A partir das imagens de MEV, nota-se que tais cristais ocorrem preferencialmente sob a forma framboidal. Já no poço SP-58-PR, os cristais de pirita chegam a atingir 5 mm e ocorrem de maneira orientada, paralelos/subparalelos à estrutura primária (laminação) da rocha sedimentar (Figura 41A).

As imagens de MEV revelam ainda que, no poço SP-58-PR, os cristais de pirita ocorrem sob diferentes hábitos cristalinos (cúbico, piritoedro, maciço, etc.), porém não são encontrados agregados com hábito framboidal, reconhecidamente relacionados ao estágio eodiagenético (BROCK *et al.* 2006). Tanto a orientação preferencial dos cristais de pirita, quanto à ausência de agregados com hábito framboidal evidenciam características de metamorfismo de contato no Membro Assistência.

Figura 41 – Feições de recristalização.



Legenda: Cristais de quartzo (Qz), calcita (Cal) e pirita (Py) em. (A) (C) e (D), referentes a profundidade de 476,7 m e (B) a profundidade de 488 m.

Fonte: O autor, 2018.

#### 5.4.2 Dados de geoquímica orgânica

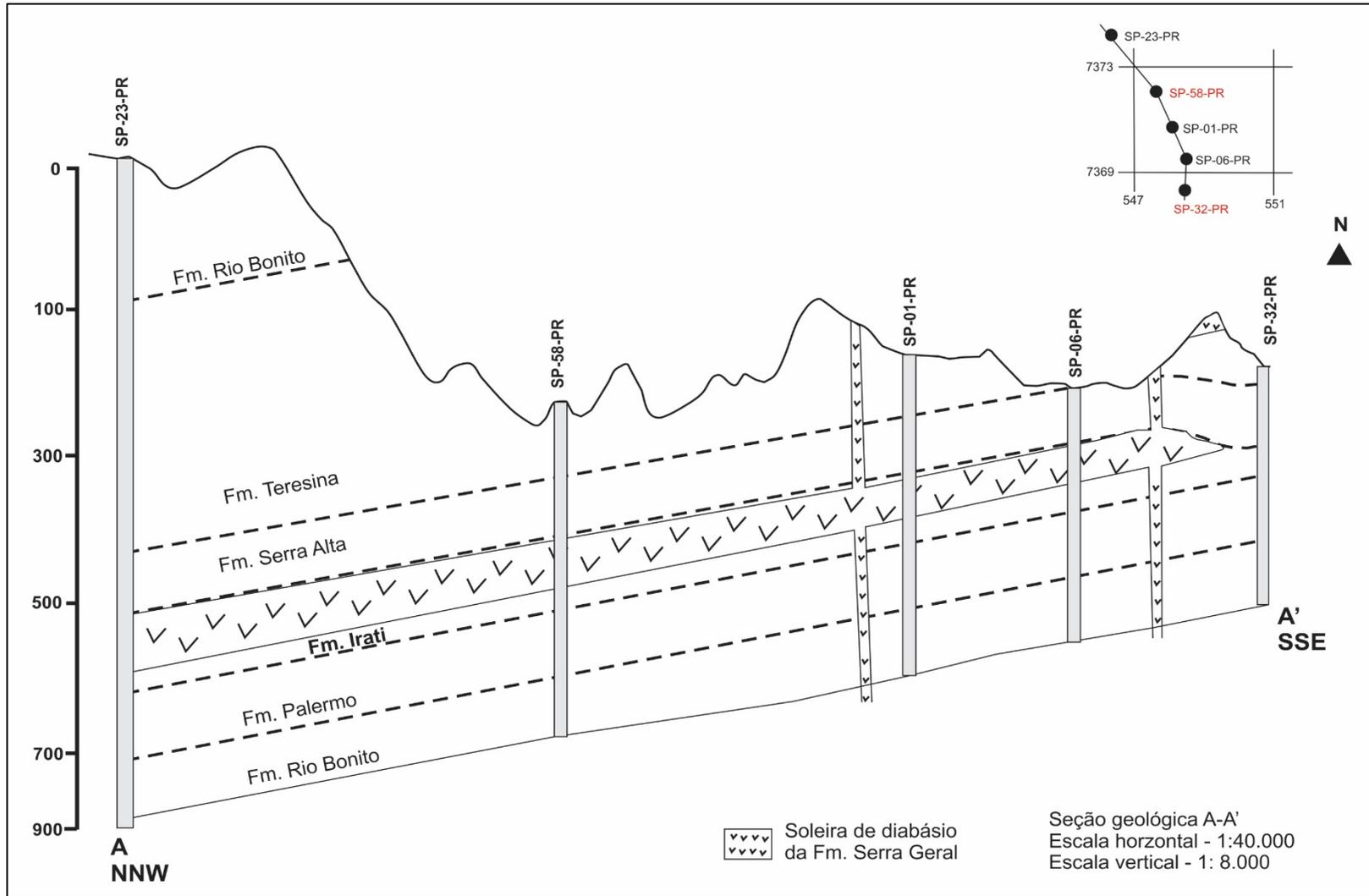
Dentro das características geoquímicas necessárias para avaliar a condição de uma rocha sedimentar como potencial rocha geradora de hidrocarbonetos, a quantificação da matéria orgânica se constitui como um dos primeiros parâmetros a serem analisados (TISSOT & WELTE, 1984). A quantidade de matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico total, que reflete as condições de produção e preservação no ambiente deposicional.

O valor mínimo para que uma rocha desperte interesse como potencial rocha geradora de petróleo situa-se acima de 1% para os folhelhos e 0,5 % para os

carbonatos (TISSOT & WELTE, 1984). As amostras representativas do Membro Assistência no poço SP-32-PR apresentaram teores de carbono orgânico total suficientes para serem consideradas como geradoras de petróleo. Esses valores estão apresentados na Tabela 12 (página 121). Já no poço SP-58-PR, sob forte influência térmica da Formação Serra Geral, os valores de carbono orgânico total acima de 1% são pontuais e descontínuos, o que descaracteriza o Membro Assistência como potencial gerador de hidrocarbonetos.

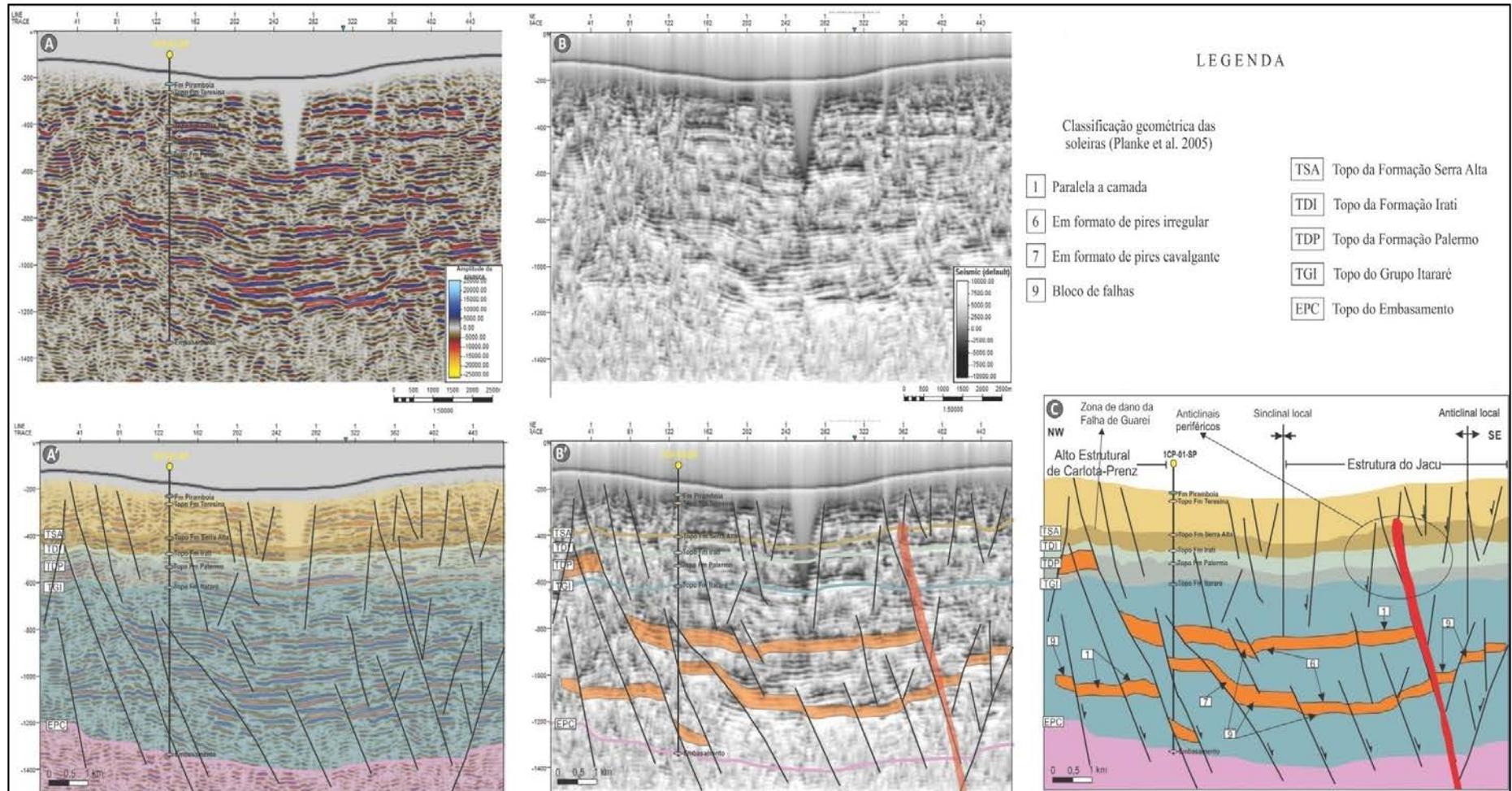
A Formação Irati apresenta vasta continuidade lateral na Bacia do Paraná (HACHIRO, 1996). Levando em consideração apenas a localização geográfica dos poços utilizados no atual trabalho (separados por uma distância de 5 km), é intuitivo imaginar que, os dados de carbono orgânico, teor de enxofre e resíduo insolúvel fossem relativamente próximos em ambos os poços. Entretanto, a área de estudo reserva um controle geológico específico, onde uma falha de direção NW-SE seria responsável pela ocorrência das soleiras de diabásio (Figura 42). Costa ., (2016) demonstraram, através da interpretação sísmica 2D, que a ocorrência de falhas geológicas é o principal fator que controla a ocorrência de soleiras em diferentes regiões da bacia (Figura 43).

Figura 42 – Seção geológica na área de estudo.



Fonte: O autor, 2018.

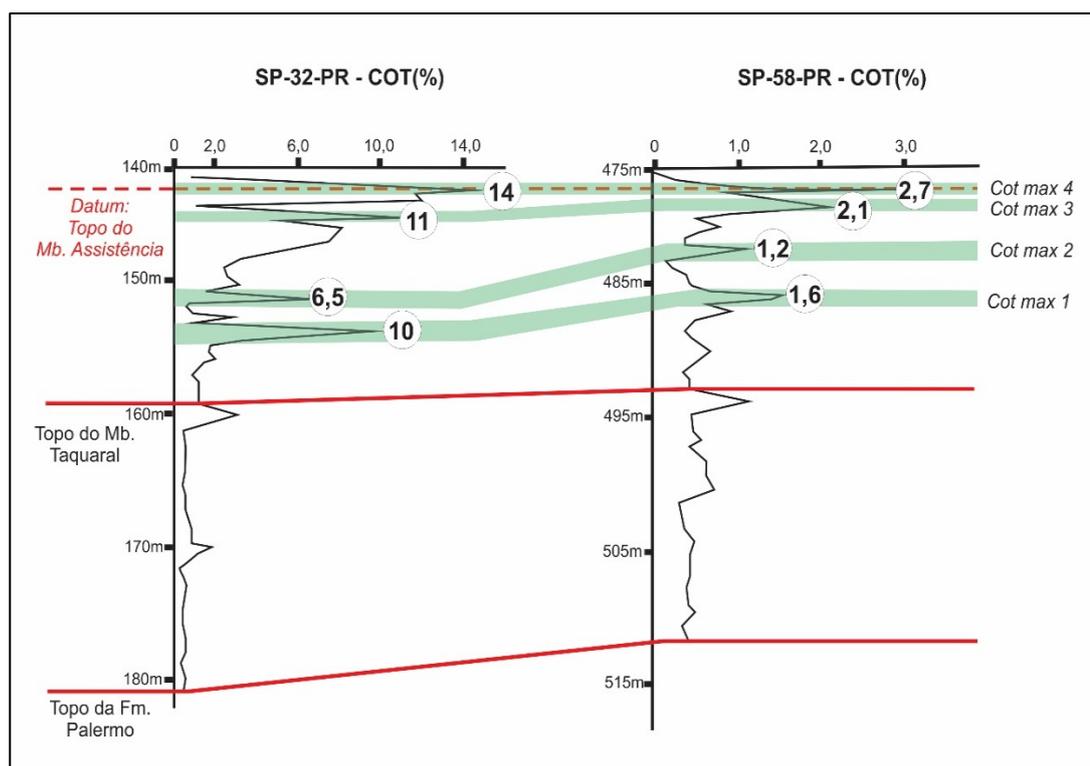
Figura 43: Seção sísmica 2D, evidenciando o controle de falhas no posicionamento estratigráfico das soleiras de diabásio na Bacia do Paraná.



Fonte: Costa et al. (2016).

A Figura 44 correlaciona os principais picos onde são registrados os máximos valores de carbono orgânico total (COT max) nos poços estudados. Nota-se uma grande diferença entre os valores originais (SP-32-PR) de carbono orgânico total e os valores modificados pela presença da intrusiva (SP-58-PR), os quais variam entre 80,7 e 84% (Tabela 21).

Figura 44 – Correlação entre os valores de COT nos poços SP-32-PR e SP-58-PR.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 21: Comparação entre os valores de carbono orgânico nos poços utilizados no atual estudo.

| COT       | SP-32-PR | SP-58-PR | Perda relativa de COT |
|-----------|----------|----------|-----------------------|
| COT max 4 | 14%      | 2,7%     | 80,7%                 |
| COT max 3 | 11%      | 2,1%     | 80,9%                 |
| COT max 2 | 6,5%     | 1,2%     | 81,5%                 |
| COT max 1 | 10%      | 1,6%     | 84,0%                 |

Fonte: O autor, 2018.

Galushkin (1997) fez uma compilação de diversos estudos geoquímicos e petrológicos de rochas encaixantes afetadas termicamente por intrusivas em várias regiões do mundo, concluindo que o alo térmico geralmente se estende a partir do contato até uma distância de 50 a 90% da espessura da intrusiva, raramente superando os 100%. No poço SP-58-PR, a espessura da soleira de diabásio é de 60 m, o que significa que o alo térmico atingiu toda a extensão do Membro Assistência (cuja espessura total é de 13,5 m) e possivelmente todo o Membro Taquaral (cuja espessura total é de 19 m) de acordo os limites propostos por Galushkin (1997).

A extensão do efeito térmico das intrusivas em rochas sedimentares depende de diversas variáveis como: grau de maturação inicial da encaixante, temperatura inicial, tipo de magma, tempo de formação e volume da rocha intrusiva, além dos fatores que determinam a condutividade térmica das rochas encaixantes como composição mineralógica, grau de compactação, concentração de matéria orgânica, porosidade, permeabilidade, saturação e tipo de fluidos presentes (RODRIGUES, 1995, GALUSHKIN, 1997). O Membro Assistência é marcado por uma sucessão de carbonatos, siltitos e folhelhos com relações de contato e espessuras diferentes nos diversos pontos da bacia. Neste cenário, a determinação precisa da interferência de calor sofrida pela Formação Irati deve ser minimamente variável dependendo do local onde esteja sendo realizada a análise.

Araújo et al. (1996) concluíram que, na Bacia do Paraná, a zona afetada termicamente acima e abaixo do corpo intrusivo, se estende a uma distância, a partir do contato com a intrusiva, equivalente a espessura da soleira, dentro de um erro estatístico de 10%. Neste cenário, ao considerar as espessuras da soleira de diabásio e da Formação Irati no poço SP-58-PR, pode-se concluir que houve interferência na evolução térmica da rocha encaixante a partir da Formação Serra Geral.

Segundo Oliveira (2009), a presença de soleiras de diabásio com espessura inferior a do intervalo gerador é um fator determinante para a presença de óleo na Bacia do Paraná. Entretanto, em regiões onde a espessura da rocha intrusiva transcende tal relação é provável que ocorra o processo de senilização dos potenciais intervalos geradores. No poço SP-58-PR, os dados de carbono orgânico total indicam exatamente um cenário de deterioração da matéria orgânica,