Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Darlly Erika Silva dos Reis

A geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati-Bacia do Paraná, poço SC-20-RS, área de Pinheiro Machado –RS

Rio de Janeiro

2012

Darlly Erika Silva dos Reis

A geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati-Bacia do Paraná, poço SC-20-RS, área de Pinheiro Machado –RS

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Rio de Janeiro

2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

R375 Reis, Darlly Erika Silva dos.
A geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati-Bacia do Paraná, poço SC-20-RS, área de Pinheiro Machado – RS : identificação ambiental, origem da matéria orgânica e potencial gerador / Darlly Erika Silva dos Reis. – 2012.
173f. : il.

Orientador: René Rodrigues.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.
Bibliografia.

1. Geoquímica orgânica – Paraná, Rio, Bacia - Teses. 2. Marcadores biológicos – Paraná, Rio, Bacia - Teses. 3. Geologia estratigráfica – Paraná, Rio, Bacia - Teses. I. Rodrigues, René. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 550.41(816.5)

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

A geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati-Bacia do Paraná, poço SC-20-RS, área de Pinheiro Machado –RS

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Aprovada em 24 de setembro de 2012.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. René Rodrigues

Faculdade de Geologia da UERJ

_____

Prof. Egberto Pereira

Faculdade de Geologia da UERJ

_____

Dr. Vladmir Elyas

YBYTY Petróleo e Meio Ambiente

Rio de Janeiro

2012

DEDICATÓRIA

À minha mãe por seu apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela possibilidade que me deu de melhorar cada dia um pouco mais.

A toda a minha família que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e me dando força mesmo na distância.

Aos meus queridos amigos da UERJ, Ivan Loutf e Lina Osório e também aos colegas Marco Ruivo, que me ajudou nas discussões científicas, Fernanda Setta, Patrícia Maia e Gabriel Medeiros.

Agradeço aos Professores René Rodrigues, pela paciência e uma imensa contribuição intelectual e pessoal, Egberto Pereira, Sérgio Bergamaschi, e Hernani Chaves pelos debates que possibilitaram o desenvolvimento da pesquisa.

Aos funcionários Gabriela, Nelson, Felipe e Carmem do Laboratório de estratigrafia química e geoquímica orgânica da Faculdade de Geologia da UERJ, por todo apoio durante os processos metodológicos.

Por fim, agradeço a Universidade do Estado do Rio de Janeiro que abriu suas portas para o meu desenvolvimento cientifico.

RESUMO

REIS, Darlly Erika Silva. *A geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati-Bacia do Paraná, poço SC-20-RS, Área de Pinheiro Machado –RS* 2012. 2012. 173 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

O presente estudo aborda a caracterização quimioestratigráfica da Formação Irati (Permiano da Bacia do Paraná), bem como a avalição do potencial gerador. Foi realizada coleta sistemática de amostras de testemunho do poço SC-20-RS, para as quais foram realizadas análises dos teores de COT, S e RI, Pirólise Rock-Eval e de Biomarcadores. Com base nesses dados, nove intervalos quimioestratigráficos (designados de A-I a partir da base) foram definidos nos 57,7 metros de espessura.Com base nos dados de biomarcadores obtidos pela cromatografia liquida e gasosa foi possível fazer um estudo mais detalhado da variação ambiental e *input* da matéria orgânica, e identificar como foi o ambiente deposicional do intervalo de maior potencial gerador da Bacia do Paraná. O Membro Assistência, desta formação, caracterizado por ter sido depositado em ambiente restrito, possui o intervalo mais promissor (Intervalo E), que compreende uma seção de cerca de 5 metros de espessura, nota-se que há uma maior preservação da matéria orgânica rica em hidrogênio (Tipo II) e aumento do COT% quando, o ambiente torna-se menos restrito, e a salinidade do ambiente diminui o que também foi identificado através dos biomarcadores. A Formação Irati constitui a fonte de folhelhos betuminosos utilizados pela Petrobrás para a obtenção industrial de óleo, gás, enxofre e subprodutos derivados a partir do processo de industrialização dessas rochas. É também uma das principais geradoras dos indícios de petróleo encontrados na Bacia do Paraná. Assim, a obtenção de dados que possam agregar conhecimentos sobre esta formação será sempre de extrema importância.

Palavras-chave: Formação Irati. Intervalos quimioestratigráficos. Biomarcadores. Rocha geradora. Bacia do Paraná.

ABSTRACT

This study deals with the chemostratigraphic characterization of the Irati Fm. (Permian Paraná Basin), as well as with the assessment of its oil generating potential. A systematic acquisition of core samples was done from well SC-20-RS, on which analyses were performed for TOC, S, RI, Rock Eval Pyrolysis and Biomarkers. Based on this information, nine chemostratigraphic intervals (designated A - I from the base) were defined in the 57.7 meter thickness. With the biomarker based data obtained by liquid and gas chromatography it was possible to make a more detailed study of environmental variations and organic matter input, and to identify the depositional environment of the interval with the greatest oil generating potential in the well studied. The Member Assistance, characterized as having been deposited in a restricted environment, has the most promising interval (Interval E), which includes a section about 5 meters thick. It was observed that there is a greater preservation of hydrogen-rich organic matter (Type II) and increased TOC% when the environment becomes less restricted, and the salinity of the environment decreases, conditions which were also identified through biomarkers. The Irati Fm. is the source of bituminous shales used by Petrobras to obtain industrial oil, gas, and sulfur byproducts derived from the process of industrialization of these rocks. It is also a major generator of signs of oil found in the Paraná Basin, thus it is always of utmost importance to obtain data that may add to the knowledge about this formation.

Keywords: Irati Formation. Chemostratigraphic intervals. Biomarkers. Source rock. Paraná basin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Localização geográfica da Bacia do Paraná no Continente Sul-Americano.....	23
Figura 2 -	Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná, com referências geográficas e profundidade do embasamento.....	25
Figura 3 -	Carta estratigráfica da Bacia do Paraná	26
Figura 4 A e B-	Seção de referência de subsuperfície e Mapa de isópacas da Supersequência Rio Ivaí	27
Figura 5 A e B -	Seção de referência de sub-superfície e Mapa de isópacas da Supersequência Paraná	28
Figura 6 A e B -	Seção de referência de sub-superfície e mapa de isópacas da Supersequência Gondwana I	30
Figura 7A e B -	Seção de referência de sub-superfície e Mapa de isópacas da Supersequência Gondwana II	31
Figura 8 A e B -	Seção de referência de sub-superfície e mapa de isópacas da Supersequência, Gondwana III	32
Figura 9 -	Reconstrução do pré-drífte, mostrando a extensão do magmatismo da Província Paraná-Etendeka, na Bacia do Paraná. Com as principais feições estruturais.....	33
Figura 10 -	Mapa de isópacas da Fm. Irati e Mapa Integrado com distribuição de soleiras na Formação Irati.....	35
Figura 11 -	Configuração Paleozóica do mar Irati- Whitehill (Permiano Inferior)	36
Figura 12 -	Quadro cronoestratigráfico dos estratos superiores do Paleozóico da Bacia do Paraná	38

Figura 13 -	Diagrama esquemático ilustrando a variação dos principais parâmetros ambientais durante a deposição da sequência Irati	41
Figura 14 -	Mapa de localização do poço SC-20-RS, extremo sul da Bacia do Paraná	42
Figura 15 -	Seção geológica com os poços realizados pelo projeto Borda Leste, da Bacia do Paraná	43
Figura 16 -	Fluxograma com as etapas desenvolvidas no trabalho	44
Figura 17 -	Picos correspondentes aos hidrocarbonetos livres (S_1), aos produzidos pelo craqueamento do hidrogênio (S_2) e pelo CO_2 liberado pela matéria orgânica	46
Figura 18 -	Evolução geral da matéria orgânica durante e depois da sedimentação.....	51
Figura 19 -	Classificação e evolução térmica dos querogênios, segundo o diagrama tipo Van Krevelen	55
Figura 20 -	Estrutura molecular do n-alcano com 16 átomos de carbono e sua fragmentação preferencial no íon m/z 85.....	59
Figura 21	Origem do pristano e do fitano em ambiente sedimentar.....	60
Figura 22 -	Estrutura molecular do isopreno e dos isoprenóides citados	61
Figura 23 -	Estrutura do terpano pentacíclico com fragmentação preferencial no íon m/z 191.....	62
Figura 24 -	Esquema de origem dos homopanos a partir da bacteriohopanotetrol	64
Figura 25 -	Fragmentação preferencial dos esteranos no íon m/z 217.....	67
Figura 26 -	Modelo de rampa homoclinal	73

Figura 27 -	Caracterização das estruturas e das fácies sedimentares da seção Irati, para o poço SC-20-RS	75
Figura 28 -	Carbono orgânico total no limite das Formações Palermo e Irati.....	77
Figura 29 -	Correlação dos perfis geofísicos com o conteúdo de matéria orgânica presente nas amostras do poço.	80
Figura 30 -	Intervalos quimioestratigráficos, definidos a partir da variação dos teores de carbono orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre (COT, RI e S).....	82
Figura 31 -	Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogênio para os Intervalos quimioestratigráficos A e B.....	84
Figura 32 -	Diagrama do tipo Van Krevelen dos intervalos quimioestratigráficos A e B	85
Figura 33 -	Fragmentograma dos alcanos (m/z 85) nos intervalo quimioestratigráfico A	87
Figura 34 -	Fragmentograma dos Terpanos (m/z 191) nos intervalo quimioestratigráfico A	88
Figura 35 -	Fragmentograma dos Esteranos (m/z 217) nos intervalo quimioestratigráfico A	89
Figura 36 -	Fragmentogramas dos alcanos (m/z 85) nos intervalos quimioestratigráficos A e B	91
Figura 37 -	Fragmentogramas dos Terpanos (m/z 191) nos intervalos quimioestratigráficos A-B	92
Figura 38-	Fragmentogramas dos Esteranos (m/z 217) nos intervalos quimioestratigráficos A-B.....	93
Figura 39 -	Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre, e índice de hidrogênio, dos Intervalos quimioestratigráficos B e C	95

Figura 40 -	Diagrama do Tipo Van Krevelen, dos intervalos quimioestratigráficos B e C	96
Figura 41 -	Fragmentogramas alcanos (m/z 85) nos intervalos quimioestratigráficos B e C	98
Figura 42 -	Fragmentogramas alcanos (m\z 85), da base para o topo do Intervalo C	99
Figura 43 -	FragmentogramasTerpanos (m/z 191) nos intervalos quimioestratigráficos B e C.....	100
Figura 44 -	Fragmentogramas Terpanos (m/z 191) base para o topo do Intervalo quimioestratigráfico C.....	101
Figura 45 -	Fragmentogramas Esteranos (m/z 217) nos intervalos quimioestratigráficos B e C.....	102
Figura 46 -	Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogênio, nos intervalos quimioestratigráficos C-D.....	104
Figura 47 -	Diagrama do tipo Van Krevelen, intervalos quimioestratigráficos C e D.....	105
Figura 48 -	Fragmentogramas alcanos (m/z 85) nos intervalos quimioestratigráficos C e D.....	107
Figura 49 -	Fragmentogramas Terpanos (m/z 191) nos intervalos quimioestratigráficos C e D.....	108
Figura 50 -	Fragmentogramas Esteranos (m/z 217) nos intervalos quimioestratigráficos C e D	109
Figura 51 -	Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogênio, nos intervalos quimioestratigráficos D-E	111
Figura 52 -	Diagrama do tipo Van Krevelen, nos intervalos quimioestratigráficos D e E.....	112
Figura 53 -	Fragmentogramas alcanos (m/z 85) nos intervalos quimioestratigráficos D-E.....	113

Figura 54 -	Fragmentogramas Terpanos (m/z 191) nos intervalos quimioestratigráficos D-E.....	114
Figura 55 -	Fragmentogramas Terpanos (m/z 191) nos Intervalo quimioestratigráfico D.....	115
Figura 56 -	Fragmentogramas Esteranos (m/z 217) nos intervalos quimioestratigráficos D-E.....	116
Figura 57 -	Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogênio, nos intervalos quimioestratigráficos E- F.	118
Figura 58 -	Diagrama do tipo Van Krevelen, nos intervalos quimioestratigráficas E e F.....	119
Figura 59 -	Fragmentogramas alcanos (m/z 85) nos intervalos quimioestratigráficos E-F.....	120
Figura 60 -	Fragmentogramas Terpanos (m/z 191) intervalos quimioestratigráficos E-F.....	121
Figura 61 -	Fragmentogramas dos esteranos (m\z 217), nos intervalos quimioestratigráficos E-F.....	122
Figura 62 -	Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogênio, nos intervalos quimioestratigráficos F-G.....	124
Figura 63 -	Diagrama do tipo Van Krevelen, nos intervalos quimioestratigráficos F e E	125
Figura 64 -	Fragmentogramas alcanos (m/z 85), nos intervalos quimioestratigráficos F e G.....	126
Figura 65 -	Fragmentograma terpanos (m/z 191), nos intervalos quimioestratigráficos F e G.....	127
Figura 66 -	Fragmentogramas dos esteranos m/z 217, nos intervalos quimioestratigráficos F e G.....	128

Figura 67 - Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogenio, nos intervalos quimioestratigráficos G-H..... 130

Figura 68 - Diagrama do tipo Van Krevelen, nos intervalos quimioestratigráficos G e H..... 131

Figura 69 - Fragmentogramas alcanos (m/z 85), nos intervalos quimioestratigráficos G e 132

Figura 70 - Fragmentogramas (m/z 191) nos intervalos quimioestratigráficos G-H..... 133

Figura 71 - Fragmentogramas (m/z 217), nos intervalos quimioestratigráficos G-H 134

Figura 72 - Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogênio, nos intervalos quimioestratigráficos H-I 136

Figura 73 - Diagrama Van Krevelen, nos intervalos quimioestratigráficosH, e G..... 137

Figura 74 - Fragmentogramas (m/z 85), nos intervalos quimioestratigráficos H e I 138

Figura 75 - Fragmentogramas (m/z 191), nos intervalos quimioestratigráficos H e I 139

Figura 76 - Fragmentogramas (m/z 217), nos intervalos quimioestratigráficos H e I 140

Figura 77 - Hidrocarbonetos insaturados com massas 368, 396 e 410, da esquerda para a direita, fragmentograma (m/z 191) 142

Figura 78 - Espetro de massa com transição do íon m/z 191, hidrocarboneto com massa 410 m/z 143

Figura 79 - Espetro de massa com transição do íon m/z 191, hidrocarboneto com massa 396 m/z 144

Figura 80 - Espetro de massa com transição do íon m/z 191, hidrocarboneto com massa 368 m/z 145

Figura 81 - Carbono orgânico total, potencial gerador (S_2mg HC/g rocha) e a qualidade da matéria orgânica (IH mg C/gCOT)..... 149

Figura 82 - Classificação e Evolução térmica de acordo com os querogênios presentes nas amostras, segundo diagrama de Van Krevelen 151

Figura 83 - Grau de preservação da matéria orgânica carbono orgânico (%) *versus* índice de hidrogênio (mgHC/gCOT) 152

Figura 84 - Índice de hidrogênio, evolução térmica e do índice de produção do poço *versus* profundidade 154

Figura 85 - Relação entre os teores de carbono orgânico total e enxofre total das amostras analisadas 156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Índice de hidrogênio e tipo de hidrocarboneto gerado.....	53
Tabela 2 -	Potencial gerador (S_2), e potencial de geração de hidrocarboneto.....	54
Tabela 3 -	Evolução térmica dos sedimentos e o estágio de maturidade de acordo com a temperatura alcançada.....	56
Tabela 4 -	Precursores de alguns biomarcadores.	57
Tabela 5 -	Resumo das interpretações dos biomarcadorespara Ambiente Deposicional.....	69
Tabela 6 -	Resumo das interpretações dos biomarcadores para a Origem da Matéria Orgânica.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT – Carbono orgânico total (%)

Fm. – Formação

Fig. - Figura

HC - Hidrocarbonetos

IH – Índice de hidrogênio (mg HC/g COT)

IO – Índice de oxigênio (mg CO_2/ g COT)

Ma – Milhões de Anos

R.I. - Resíduo Insolúvel (%)

TSMA – Trato de Sistema de Mar Alto

TST – Trato Sistema Transgressivo

Tmax (°C) – Temperatura máxima de geração.

S – Enxofre total (%)

S_1 – Quantidade de Hidrocarboneto Gerado

S_2 – Potencial gerador (mg HC/ g ROCHA) de hidrocarbonetos durante a pirólise Rock Eval.

IP – Indice de Produção ($S_1/(S_1+ S_2)$), corresponde a quantidade de hidrocarboneto que foi gerado mas que não sofreu migração.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	20
1	**BACIA DO PARANÁ**.....	22
1.1	**Arcabouço estratigráfico**.....	24
1.2.1	Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano)	27
1.2.2	Supersequência Paraná (Devoniano).....	28
1.2.3	Supersequência Gondwana I (Pensilvaniano-Scythiano)	29
1.2.4	Supersequência Gondwana II (Anisiano-Noriano)	31
1.2.5	Superseqüência Gondwana III (Jurássico-Neocretáceo).....	31
1.3	**Formação Irati**.....	34
1.3.1	Idade	37
1.3.2	Ambiente de sedimentação, associação de litofácies e arquitetura estratigráfica da Formação Irati.	39
2	**ÁREA DE ESTUDO E MÉTODOS APLICADOS**.....	42
2.1	**Área de Estudo**.....	42
2.2	**Procedimentos Analíticos**.....	44
2.3	**Seleção das Amostras**.....	44
2.1.1	Determinação do carbono orgânico total (COT), enxofre total (S)e resíduo insolúvel (R.I).	45
2.1.2	Análise de pirólise Rock-Eval.....	45
2.1.3	Fracionamento da amostra por cromatografia liquida.....	46
2.1.4	Análise por cromatografia gasosa com detector de massas (GCMS)	47
3	**BASE TEÓRICA**.....	49
3.1	**Introdução**.....	49
3.2	**Carbono Orgânico Total**.....	50
3.3	**Produtividade Biológica Primária**.....	50
3.4	**Preservação da Matéria Orgânica**.....	50
3.5	**Taxa de Sedimentação**	51

3.6	**Enxofre Total**.....	52
3.7	**Pirólise *Rock-Eval***.....	52
3.8	**Biomarcadores**	56
3.8.1	Alcanos Lineares.....	58
3.8.2	Isoprenóides.....	59
3.8.3	Isoprenóides pristano e fitano.....	59
3.8.4	Isoprenóides pentametileicosano (*i*C_{25}) e esqualano(*iC*30).....	61
3.8.5	Terpanos.....	62
3.8.6	Terpanos Tricíclicos.....	63
3.8.7	Terpanos Tetracíclicos.....	63
3.8.8	Terpanos Pentacíclicos.....	63
3.8.9	Terpanos C27 (Ts e Tm).....	65
3.8.10	Gamacerano.....	66
3.8.11	Esteranos.....	66
3.8.12	Relação Hopanos/Esteranos.....	67
3.8.13	Esteranos Regulares C_{27} -C_{29} (átomos de carbono).....	68
3.8.14	Síntese com Possíveis Interpretações dos Biomarcadores.....	69
3.8.15	Hidrocarbonetos Insaturados.....	70
3.9	**Estratigrafia de Sequências, aplicação em Bacias Intracratônicas e Reconhecimento de Ciclos Eustáticos**.....	71
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**.....	73
4.1	**A Formação Irati no Poço SC-20-RS**.....	73
4.2	**CARACTERIZAÇÃO LITOESTRATIGRÁFICA DA SEÇÃO ESTUDADA**.....	73
4.3	**ESTRATIGRAFIA**	76
4.3.1	Sequências de 4º Ordem na Formação Irati.....	76
4.3.2	Expressão vertical das sequências na Formação Irati	79
4.4	**ESTRATIGRAFIA QUÍMICA**.....	82
4.4.1	Intervalo Quimioestratigráfico A.....	84
4.4.2	Intevalo Quimioestratigráfico B.....	91
4.4.3	Intervalo Quimioestratigráfico C.....	95
4.4.4	Intervalo Quimioestratigráfico D.....	104

4.4.5 Intervalo Quimioestratigráfico E..... 111

4.4.6 Intervalo Quimioestratigráfico F..... 118

4.4.7 Intervalo Quimioestratigráfico G..... 124

4.4.8 Intervalo Quimioestratigráfico H..... 130

4.4.9 Intervalo Quimioestratigráfico I..... 136

4.5 **Hidrocarbonetos Insaturados** 142

5 **ROCHA GERADORA** 147

5.1 **Quantidade da matéria orgânica**..... 147

5.2 **Potencial gerador e Qualidade da matéria orgânica**..... 148

5.3 **Tipo de Matéria Orgânica (Diagrama Van Krevelen)**..... 151

5.4 **Grau de preservação da matéria orgânica**..... 153

5.5 **Evolução Térmica**..... 154

5.6 **Relação entre o Carbono Orgânico Total e o Enxofre Total**..... 156

6 **CONCLUSÕES**..... 157

REFERÊNCIAS..... 158

ANEXO A - Intervalos quimioestratigráficos, definidos com base no COT (%) e razões Terpanos *input* da matéria orgânica..... 160

ANEXO B - COT (%) e razões indicadoras de salinidade Alcanos e Terpanos..... 171

ANEXO C – Tabela Razões Biomarcadores que sugerem o ambiente sedimentar e a matéria orgânica..... 172

INTRODUÇÃO

A Bacia do Paraná é a mais estudada dentre todas as bacias intracratônicas brasileiras, especialmente em relação a sua superfície, a qual apresenta condições favoráveis como a ausência de vegetação, excelentes afloramentos (várias escarpas) e a sua localização, próxima a região mais desenvolvida do país (ZALÁN et al., 1990).

Foi alvo de significativa atividade exploratória no período de 1953 a 1974, durante a gestão do Dr. Link na Petrobras Moura e Carneiro (1976 apud MENDONÇA et al., 2003), onde foram realizados mapeamentos de superfície e perfuração de 71 poços. Porém, devido à ausência de resultados satisfatórios e a tecnologia ainda pouco desenvolvida como geofísica e geoquímica, a companhia resolveu encerrar as pesquisas nesta bacia, até que surgissem condições mais favoráveis.

Com o avanço da tecnologia e a descoberta de óleo no rio Urucu na década de 80, houve nova motivação à exploração no Paleozoico brasileiro. A Bacia do Paraná foi favorecida, também, por estudos de integração regional, iniciadas em 1986 (MENDONÇA et al., 2003). Até hoje nenhuma acumulação significativa de óleo foi encontrada na bacia, porém há várias exsudações pontuais e uma acumulação de gás (Barra Bonita).

Sabe-se que as principais geradoras da bacia são as formações Ponta Grossa e Irati, porém estas não sofreram evolução térmica suficiente para a geração de hidrocarbonetos. No entanto, há pesquisas sobre a possibilidade de uma geração não convencional, através do aumento do efeito térmico por meio de intrusivas vulcânicas (RODRIGUES, 1995), configurando-se assim em uma nova fronteira exploratória para a bacia.

A Formação Irati, objeto de nosso estudo, pertence à parte inferior do Grupo Passa Dois e subdivide-se nos membros Taquaral e Assistência. O membro superior (Assistência) contém folhelhos betuminosos explorados em São Mateus do Sul (PR) pela Petrosix/Petrobras. Tem espessura da ordem de 30 a 40m, faz parte da sequência gonduânica da Bacia do Paraná. Caracterizada por sua distribuição regular e também por sua litologia uniforme, a faixa de ocorrência dessa formação estende-se por mais de 2.000 km. Está presente nos estados de Mato Grosso, Goiás e se estende pelos estados do sul do país, com algumas interrupções. Penetra no Uruguai onde recebe o nome de Formação Mangrullo. De acordo com trabalhos da PETROBRAS, a Formação Irati foi dividida em dois pacotes denominados de "latu sensu" e "strictu sensu", por uma questão operacional. O pacote "strictu

sensu" engloba a seção betuminosa, portanto a de interesse na exploração do folhelho, e faz parte do Membro Assistência, membro superior da Formação Irati.

Há mais de um século esta unidade vem despertando interesse científico, pela sua relativa homogeneidade lateral ao longo de centenas de quilômetros, pela alternância marcante de folhelhos e calcários, especialmente no nordeste da bacia, e pelo registro fossilífero do Permiano Inferior correlacionável ao registro fóssil da Namíbia e da África do Sul.

O presente trabalho está pautado em dados geoquímicos de carbono orgânico total (COT), enxofre (S), resíduo insolúvel (RI), pirólise (S_1, S_2, S_3, Tmax, IH e IO) e biomarcadores, obtidos a partir de amostras de testemunho.

Objetivo

A realização de uma avaliação geoquímica da Formação Irati, a partir dos dados obtidos da matéria orgânica extraída de amostras de testemunho (poço SC-20-RS), visa preencher possíveis lacunas existentes sobre este aspecto. Recentemente, ALFERES (2007) e GAMA (2011) fizeram estudos geoquímicos detalhados, no entanto, em diferentes regiões, São Mateus (SC) e Herval (RS), respectivamente, assim levando em consideração o tamanho da bacia, há uma extensa área a ser ainda estudada. Por tanto, este trabalho vem somar conhecimentos geoquímicos sobre a formação, em uma área geográfica diferente, no estado do Rio Grande do Sul. A análise dos biomarcadores ajudou na interpretação da origem e deposição das rochas geradoras, que poderão ser utilizadas na correlação com óleos encontrados na bacia, já que estes compostos orgânicos da rocha geradora são transmitidos para os óleos (PETERS E MOLDOWAN, 1993).

1 **BACIA DO PARANÁ**

1.1 **Arcabouço regional e evolução tectônica**

A Bacia do Paraná (figura 1) é uma vasta província sedimentar no centro-leste da América do Sul, que inclui parte dos territórios do Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai abrangendo uma área de aproximadamente 1.500.000 km^2. Esta bacia evoluiu durante parte das eras Paleozoica e Mesozoica e aloja um registro estratigráfico que se desenvolveu do Ordoviciano Superior ao Cretáceo Superior, com uma espessura máxima cumulativa que ultrapassa os 7.000 m na sua porção central, onde corre o rio que lhe empresta seu nome. A Bacia do Paraná é uma típica bacia intracratônica no interior da América do Sul, mas o seu isolamento completo não foi uma condição permanente desde a sua implantação; na verdade, a bacia originou-se como um golfo aberto para o mar Panthalassa. A evolução fanerozóica da margem sudeste do Gondwana, um sítio de movimento convergente entre o paleocontinente e o assoalho oceânico de Panthalassa, contribuiu para o fechamento progressivo da Bacia do Paraná até sua continentalização completa. A bacia avolumou-se sobre um arcabouço proterozóico de blocos cratônicos circundados por cinturões de dobramentos e empurrões com orientação predominantemente SW-NE. A subsidência e acúmulo de sedimentos na Bacia do Paraná começou durante o Neo-Ordoviciano, e o provável mecanismo propulsor da subsidência inicial foi a reativação transtensional de lineamentos intraplaca sob o campo de tensões compressionais relacionadas à orogenia Oclóica, causada pela interação colisional entre Gondwana e o terreno da Precordillera (MILANI, 1997). Repetidamente durante a evolução da Bacia do Paraná, ciclos orogênicos deixaram sua assinatura com períodos de subsidência acelerada, e isso foi um fator importante no controle de seu registro estratigráfico.

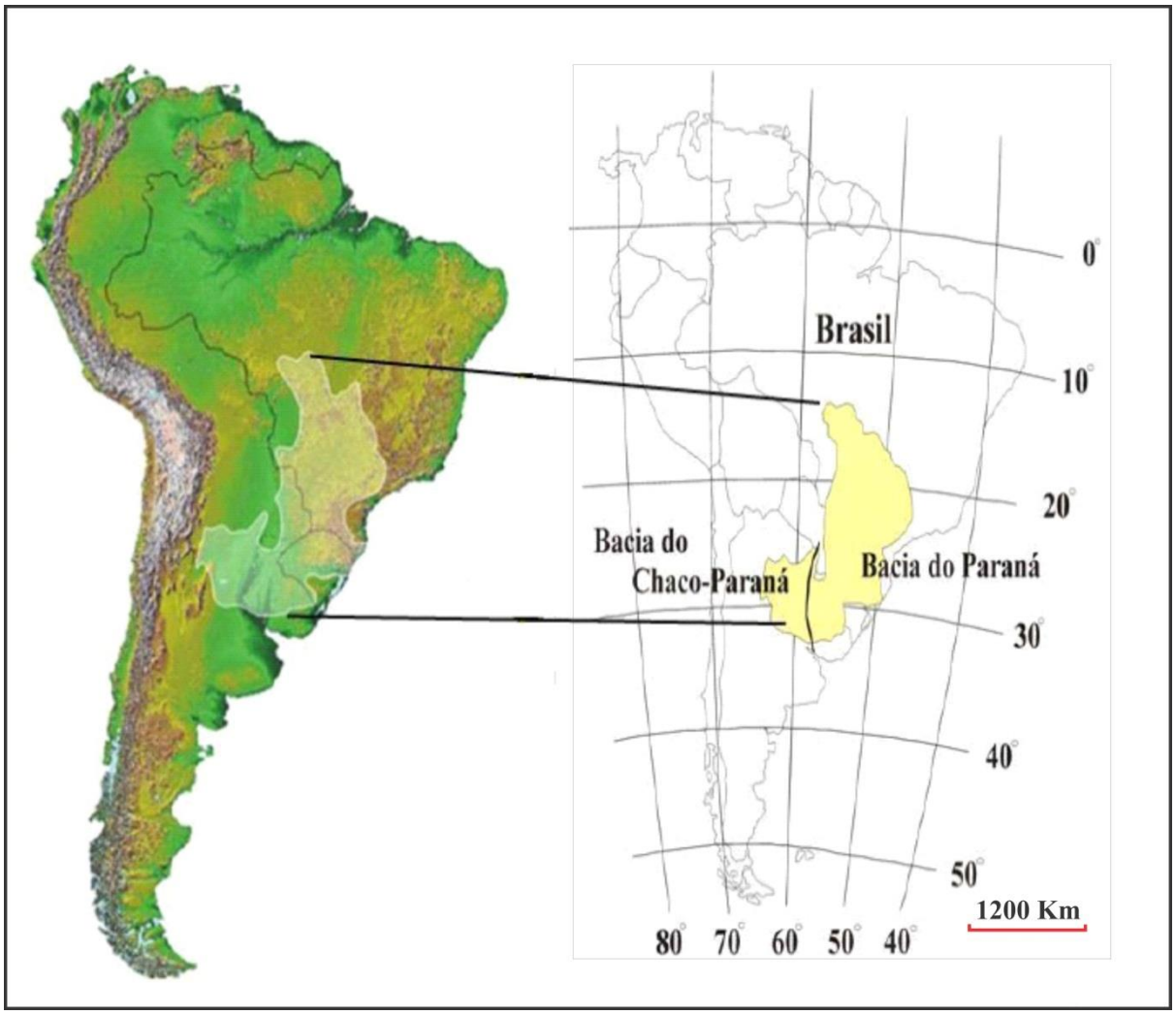


Figura 1 – Localização geográfica da Bacia do Paraná no Continente Sul-Americano
Fonte: ZALAN et al., 1990.

1.2 **Arcabouço Estratigráfico**

De acordo com a concepção de Milani (1997) há seis unidades alostratigráficas de segunda ordem ou superseqüências (no senso de VAIL et al. 1977), cada uma delas incluindo um registro geológico com algumas dezenas de milhões de anos de duração, definindo assim o arcabouço estratigráfico da Bacia do Paraná (figura 2). O registro total abrange o intervalo 450-65 Ma, mas uma significativa parcela desse tempo está implícita nas lacunas que separam as várias superseqüências. Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano) e Gondwana I (Neo-Carbonífero–Eo-Triássico) documentam grandes ciclos transgressivos-regressivos Paleozoicos de variação do nível de base, enquanto Gondwana II, Gondwana III e Bauru são representados por sucessões sedimentares continentais mesozoicas e rochas ígneas associadas (figura 3).

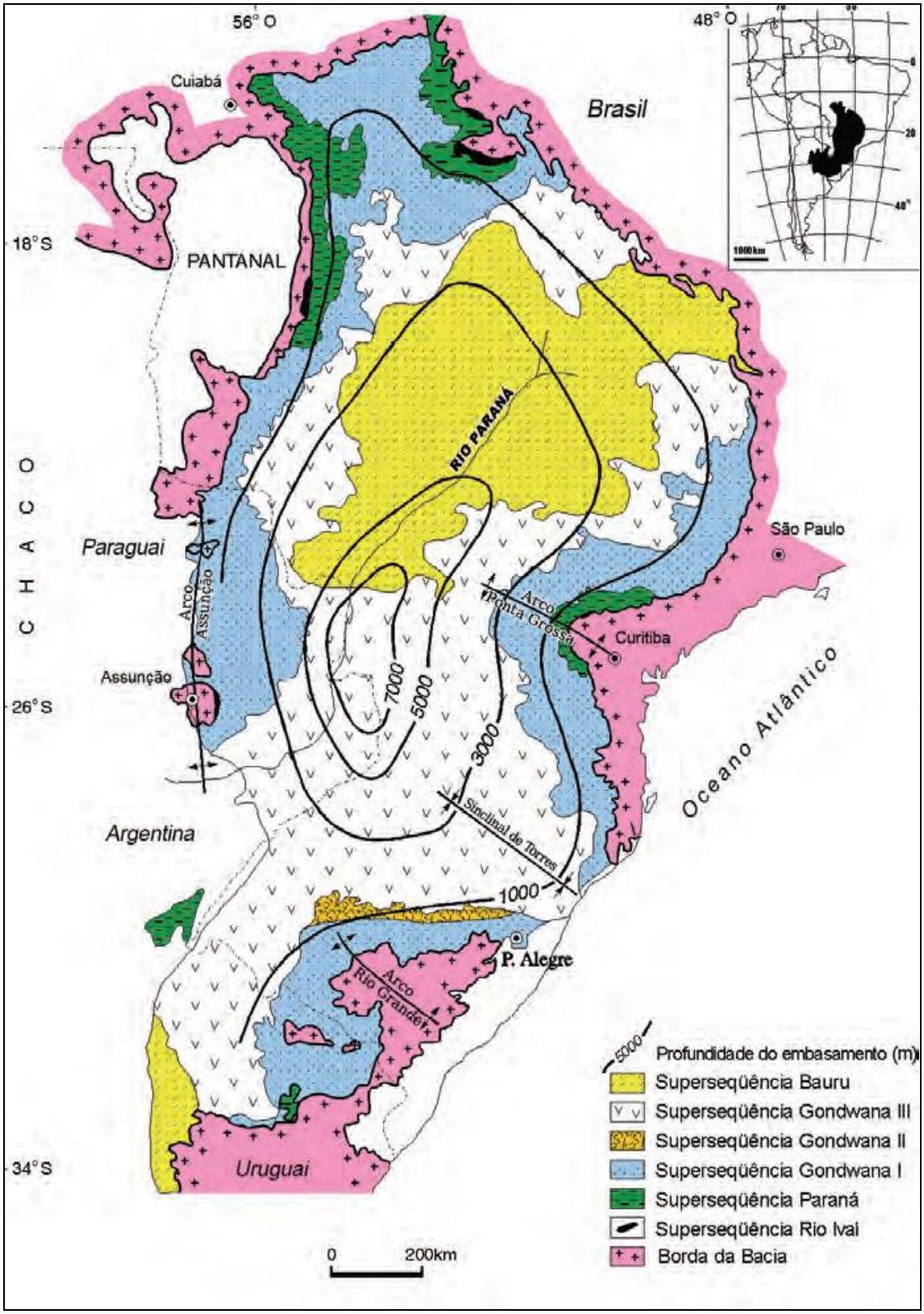


Figura 2 - Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná, com referências geográficas e profundidade do embasamento.
Fonte: MILANI et al., 1997

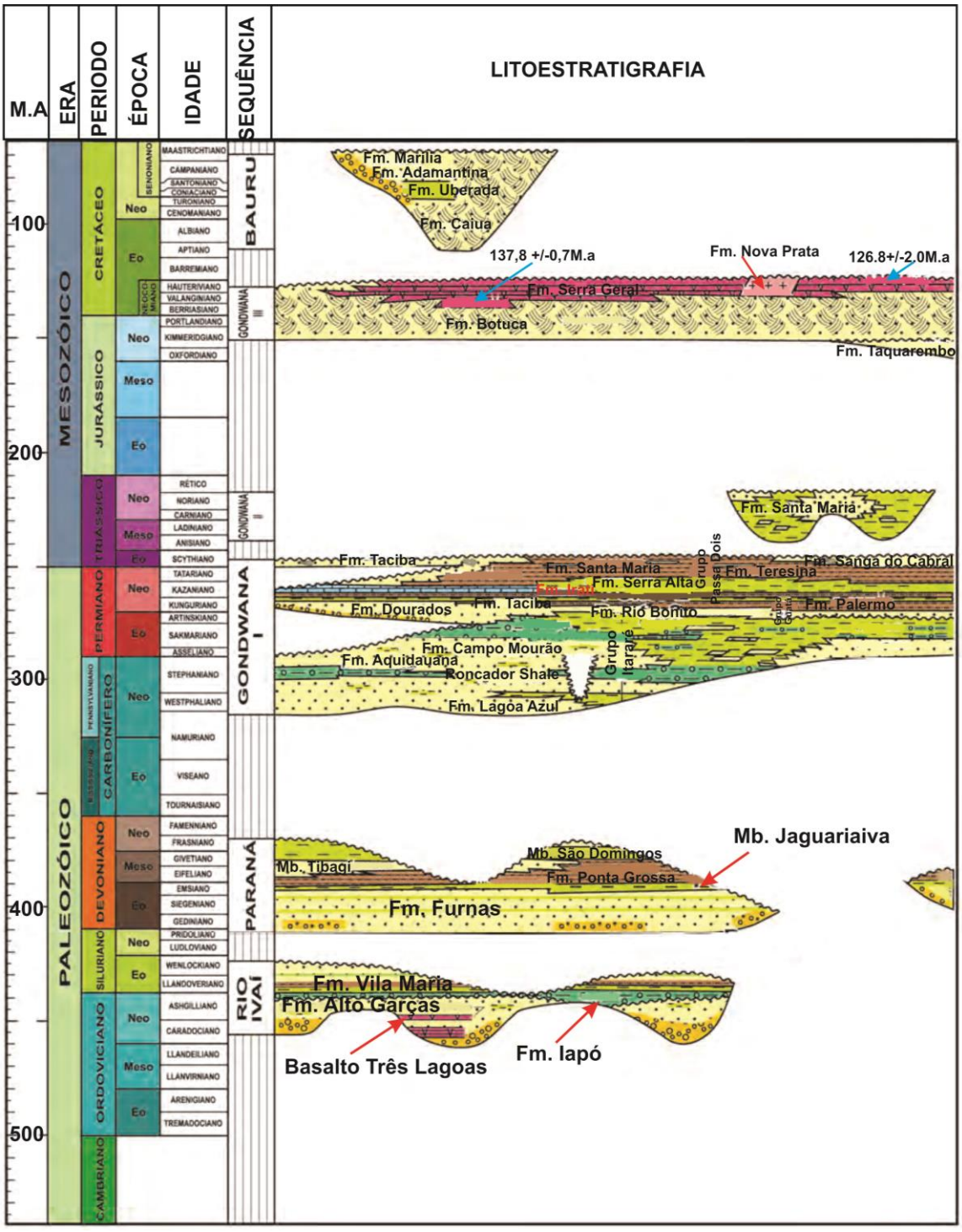
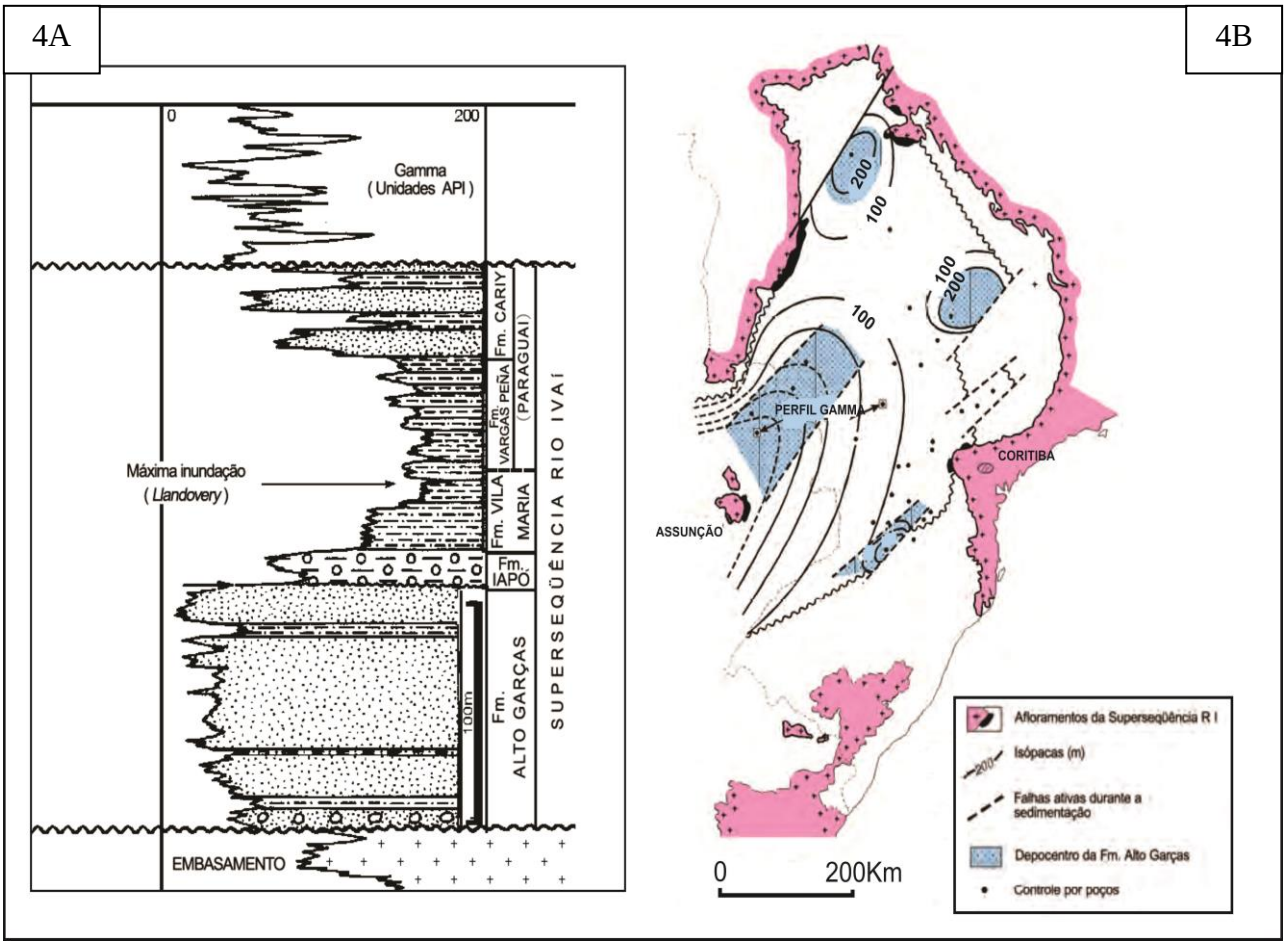


Figura 3 - Carta estratigráfica da Bacia do Paraná.
Fonte: Modificada de MILANI et al., 2007.

1.2.1 Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano)

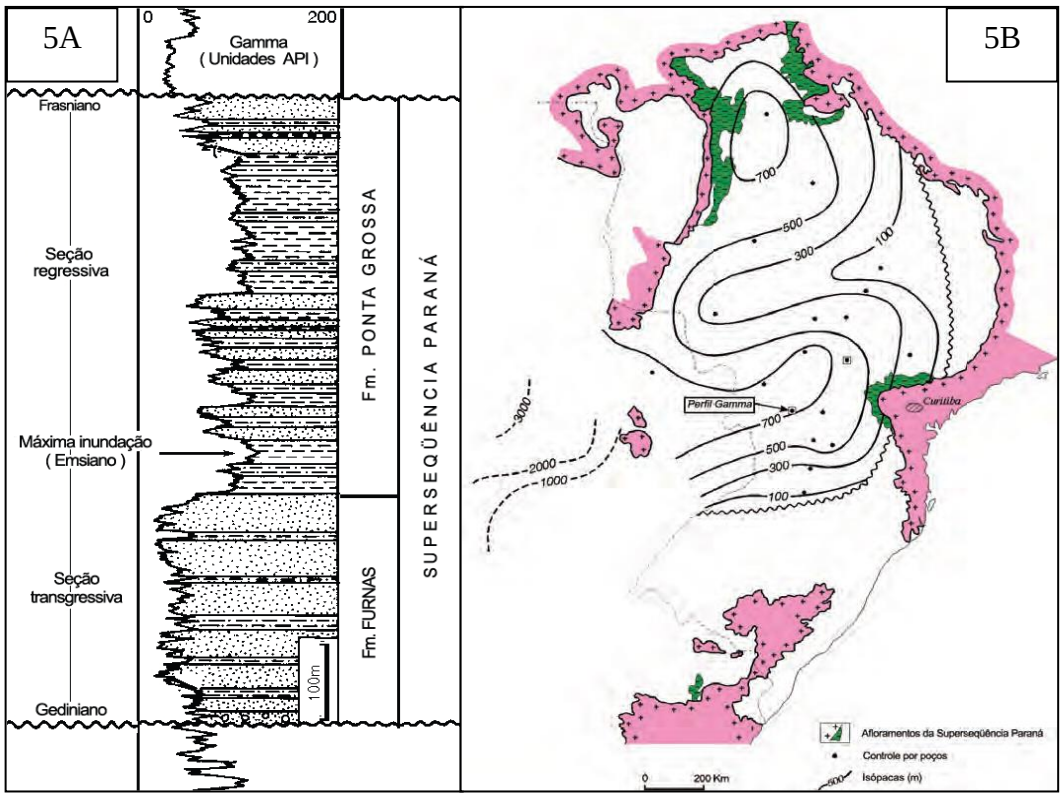
Três unidades constituem esta superseqüência (figuras 4A e 4B): as formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria (ASSINE et al. 1994). A Formação Alto Garças é uma unidade dominantemente arenosa com até 300 m de espessura. Pode incluir um pacote conglomerático basal, e suas estratificações cruzadas fluviais exibem paleocorrentes na direção geral para oeste sudoeste. A Formação Iapó é constituída de diamictitos com clastos e blocos de rochas de várias origens e uma matriz areno-argilosa. Em geral, esta unidade possui até 20 m de espessura e ocorre amplamente na bacia, definindo um marco estratigráfico importante, relacionado com a glaciação neo-ordoviciana que afetou grandes porções do supercontinente Gondwana.



Figuras 4A e 4B - Seção de referência de subsuperfície e Mapa de isópacas da Supersequência Rio Ivaí
Fontes: MILANI et al., 1998 e MILANI, 1997

1.2.2 Supersequência Paraná (Devoniano)

Assenta-se sobre os estratos ordovício-silurianos do Grupo Rio Ivaí, na maior parte da bacia, mas também pode ser encontrado diretamente sobre os litotipos do embasamento da sinéclise. A base do pacote devoniano coincide com uma superfície de discordância notavelmente regular e aplainada, de tal sorte que sua geometria regional, em particular a da Formação Furnas, configura um imenso blanket, com cerca de 250 m de espessura em toda sua ampla área de ocorrência (MILANI et al, 2007). O topo do pacote é assinalado por outra discordância regional, desenvolvida no final do Devoniano e, sobretudo no Carbonífero. Esta discordância subtraiu importantes registros sedimentares da Bacia do Paraná, correspondentes ao Devoniano terminal e quiçá ao Eocarbonífero. Esta unidade alcança até 800 m de espessura representada por depósitos fluviais arenosos da Formação Furnas, que gradam para os depósitos neríticos da Formação Ponta Grossa, eminentemente pelíticos, e constituída também por folhelhos ricos em matéria orgânica (MILANI et al, 2007) (figuras 5A e 5B).



Figuras 5A e 5B - Seção de referência de sub-superfície e Mapa de isópacas da Supersequência Paraná, respectivamente.
Fontes: MILANI et al. 1998 e MILANI, 1997

1.2.3 Supersequência Gondwana I (Pensilvaniano-Scythiano)

Após um longo período de não deposição documentada pela extensa lacuna de até 55 Ma, causada pela movimentação de calotas de gelo relacionadas com a grande glaciação gondwânica, que atingiu seu pico durante o Mississipiano, reiniciou-se o processo de deposição na bacia, retomada com a deglaciação, no Westfaliano (Carbonífero Superior). Esta deposição se estendeu até o Eotriássico, que materializa um ciclo trangressivo-regressivo completo, referente ao Grupo Itararé e as formações Rio Bonito, Palermo, Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto, fruto da invasão e posterior saída do Phantalassa sobre o Gondwana (Figura 6A).

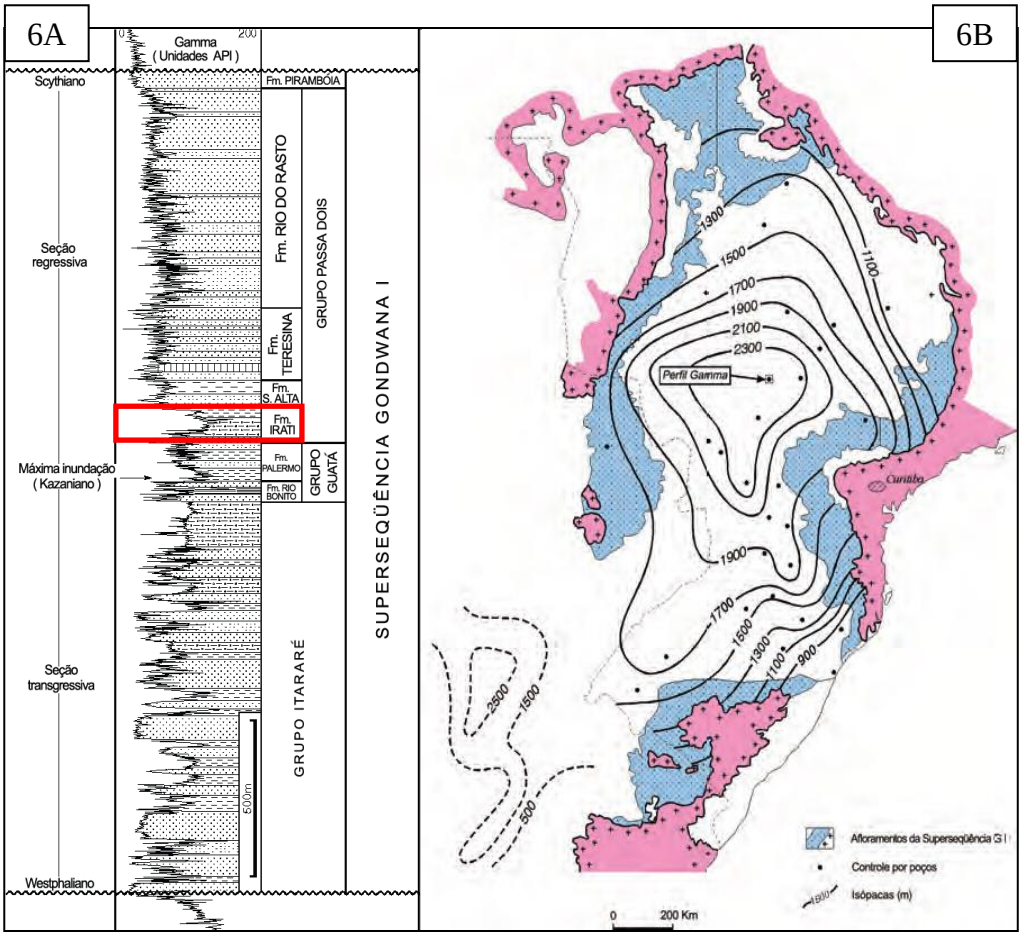
O Grupo Itararé (base) é constituído por estratos glaciogênicos de natureza tanto marinha como continental representada por uma associação de arenitos, diamictitos, conglomerados e pelitos que alcançam 1.400 m de espessura total máxima (figura 6B).

O declínio das condições glaciais na história permocarbonífera da Bacia do Paraná, marcado pelo aparecimento da flora Glossopteris – um fóssil-guia mundial para as seqüências gondwânicas – foi seguido por uma tendência geral de elevação do nível do mar durante o intervalo do Neo-Permiano. Essa tendência ficou registrada como um ciclo de sedimentação transgressiva conhecido como Grupo Guatá (MEDEIROS, 1995). Inclui a Formação Rio Bonito, um clássico front deltaico arenoso que invadiu a sinéclise por ambos os flancos, leste e oeste; e a **Formação Palermo**, síltico-pelítica, representando a inundação máxima para a Superseqüência Gondwana I como um todo. Depois deste nível de inundação máxima, a sedimentação até o **Triássico Inferior** assumiu uma bem marcada **tendência regressiva**, porém com variações de ordem mais alta do nível de base registradas nesses depósitos.

O Grupo Guatá, representante da sequência transgressiva, é composto pela Formação Rio Bonito (arenoso-pelítico) caracterizada pela ciclicidade originada pela interação entre corpos de areia em progradação e a variação do nível do mar, de forma que o retrabalhamento dos lobos deltaicos pela ação de correntes de maré é uma característica comum nestes depósitos. O pacote deltaico é também pontuado por níveis marinhos, indicando períodos de submersão completa do sistema costeiro. O Membro Siderópolis contém os carvões da Formação Rio Bonito.

A transição para a Formação Palermo é feita pelo desaparecimento dos corpos arenosos, completando o ciclo transgressivo do Permiano que permite a assertiva de que essas unidades intracratônicas se depositaram concomitantemente ao desenvolvimento do arco magmático Choiyoi, com idade entre 275-250 Ma (KAY et al. 1989), correspondente a Formação Serra Alta, ao longo da margem ativa sudoeste do Gondwana (MILANI, 1997).

Acima da Formação Palermo aparece a Formação Irati (objeto de estudo), representada por pelitos, margas e folhelhos betuminosos na metade sul da Bacia do Paraná, e por ritmitos calcário-pelíticos e subordinadamente evaporitos na porção norte. A partir dos depósitos neríticos e costeiros da Formação Teresina, uma severa continentalização da bacia teve lugar, e o registro sedimentar da Superseqüência Gondwana I encerra com um possante pacote de corpos arenosos. A Formação Rio do Rasto é constituída por arenitos e folhelhos flúvio-lacustres e foi acomodada na região central da bacia remanescente, sendo tal área bordejada por depósitos fluviais e eólicos da Formação Sanga do Cabral no sul e Formação Pirambóia no norte, depositados já no início do Mesozoico.

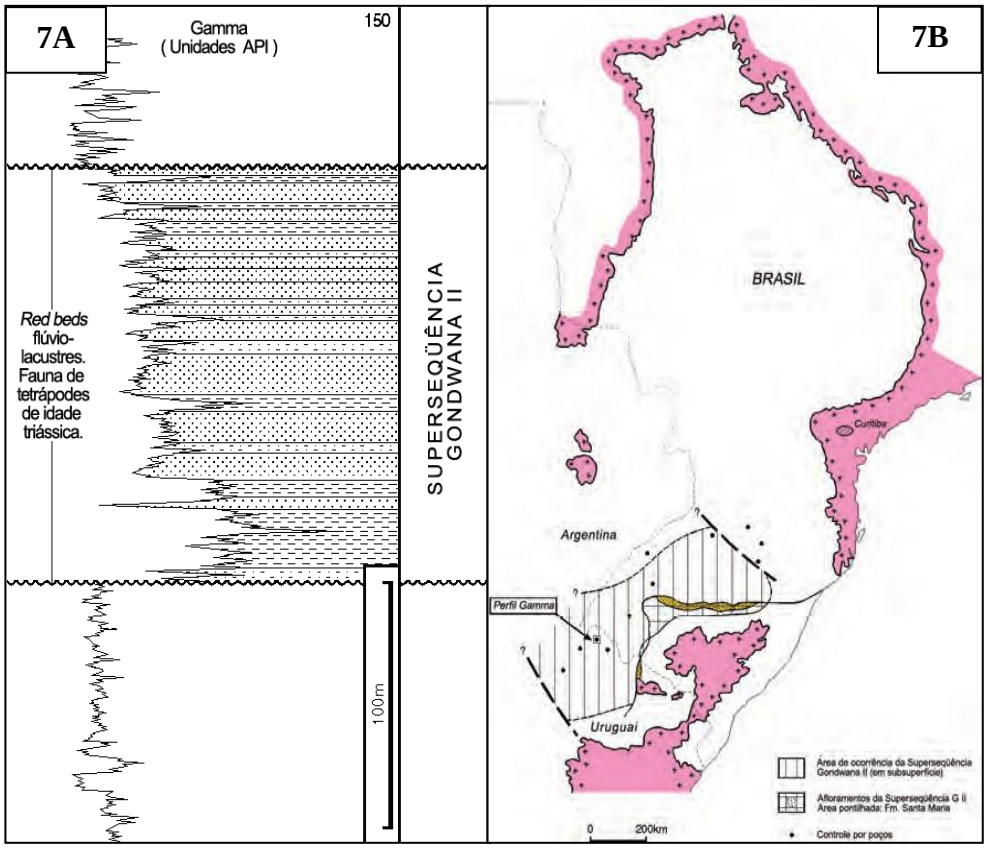


Figuras 6A e 6B - Seção de referência de sub-superfície e mapa de isópacas da Superseqüência Gondwana I.
Fontes: MILANI et al., 1998 e MILANI, 1997.

1.2.4 Supersequência Gondwana II (Anisiano-Noriano)

De ocorrência restrita, esta unidade ocorre somente na região sul da Bacia do Paraná, no Estado do Rio Grande do Sul e na porção norte do Uruguai (MILANI et al, 2007).

É caracterizada por depósitos flúvio lacustres incluindo conglomerados, arenitos e folhelhos, com camadas subordinadas de calcretes e gipsita, exibindo uma fauna abundante de répteis e mamíferos do Triássico Médio e Neotriássico (Formação Santa Maria, BARBERENA et al. 1985).



Figuras 7A e 7B - Seção de referência de sub-superfície e Mapa de isópacas da Superseqüência Gondwana II.
Fontes: MILANI et al. 1998 e MILANI, 1997.

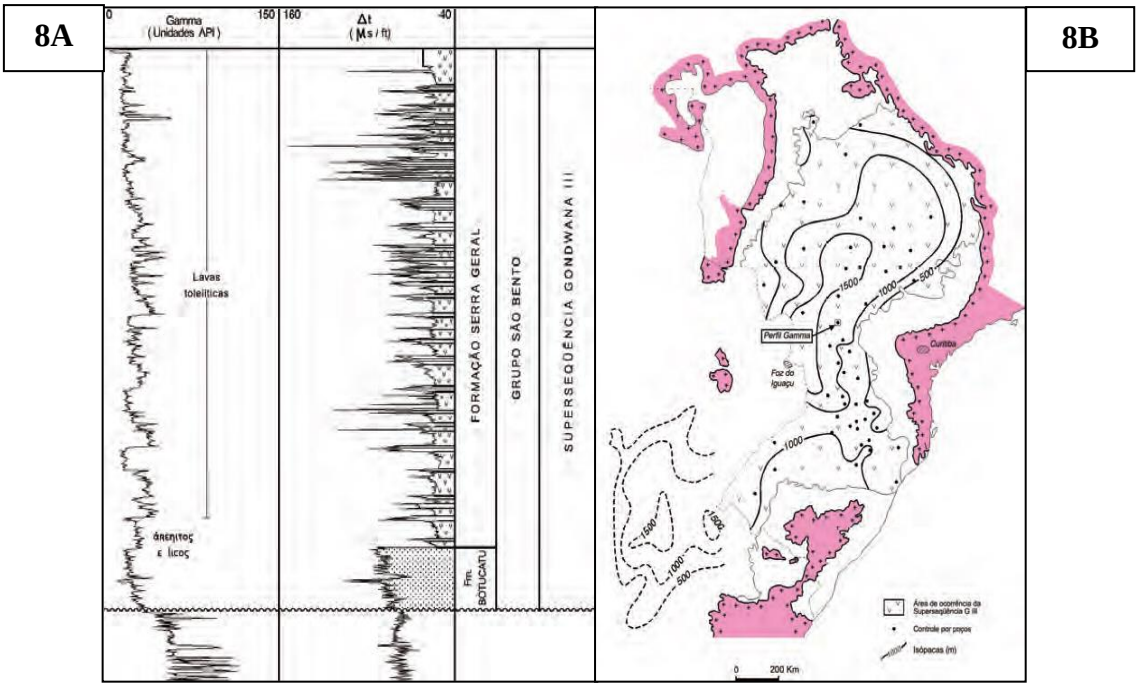
1.2.5 Superseqüência Gondwana III (Jurássico-Neocretáceo)

A porção inferior desta supersequência é constituída pelo pacote de arenitos de granulometria fina a média da Formação Botucatu, que registra uma ampla desertificação do Gondwana, antecedendo a ruptura mesozóica do paleocontinente. No sentido do topo da

unidade, os arenitos começam a se intercalar com os primeiros fluxos de lava que marcaram os estágios iniciais do breakup (figura 8A) (MILANI et al, 2007).

O evento ígneo do Eocretáceo resultou na extrusão de uma gigantesca pilha de lavas conhecidas como Formação Serra Geral (também conhecida como Província Paraná-Etendeka) (Figura 9). Forma um pacote de rochas vulcânicas e vulcanoclásticas associadas, com espessura de mais de 1.500 m (fig. 8B), e sobrepõe-se aos sedimentos Paleozoicos da Bacia do Paraná, e uma rede intricada de diques e soleiras colocou-se intercalada aos pacotes sedimentares. As idades Ar-Ar destes basaltos (TURNER et al. 1994) indicam o intervalo 138-127 Ma. Este evento magmático está relacionado à abertura do continente Gondwana, no Eocretáceo, possuindo também remanescentes na Namíbia, formando um dos maiores derrames continentais do planeta (COURTILLOT e RENNE, 2003).

Juntos, os arenitos eólicos e este mega evento ígneo, das formações Botucatu e Serra Geral, respectivamente, constituem a Superseqüência Gondwana III (MILANI, 1997).



Figuras 8A e 8B - Seção de referência de sub-superfície e mapa de isópacas da Superseqüência, Gondwana III.
Fontes: MILANI, 1997 e MILANI et al. 1998.

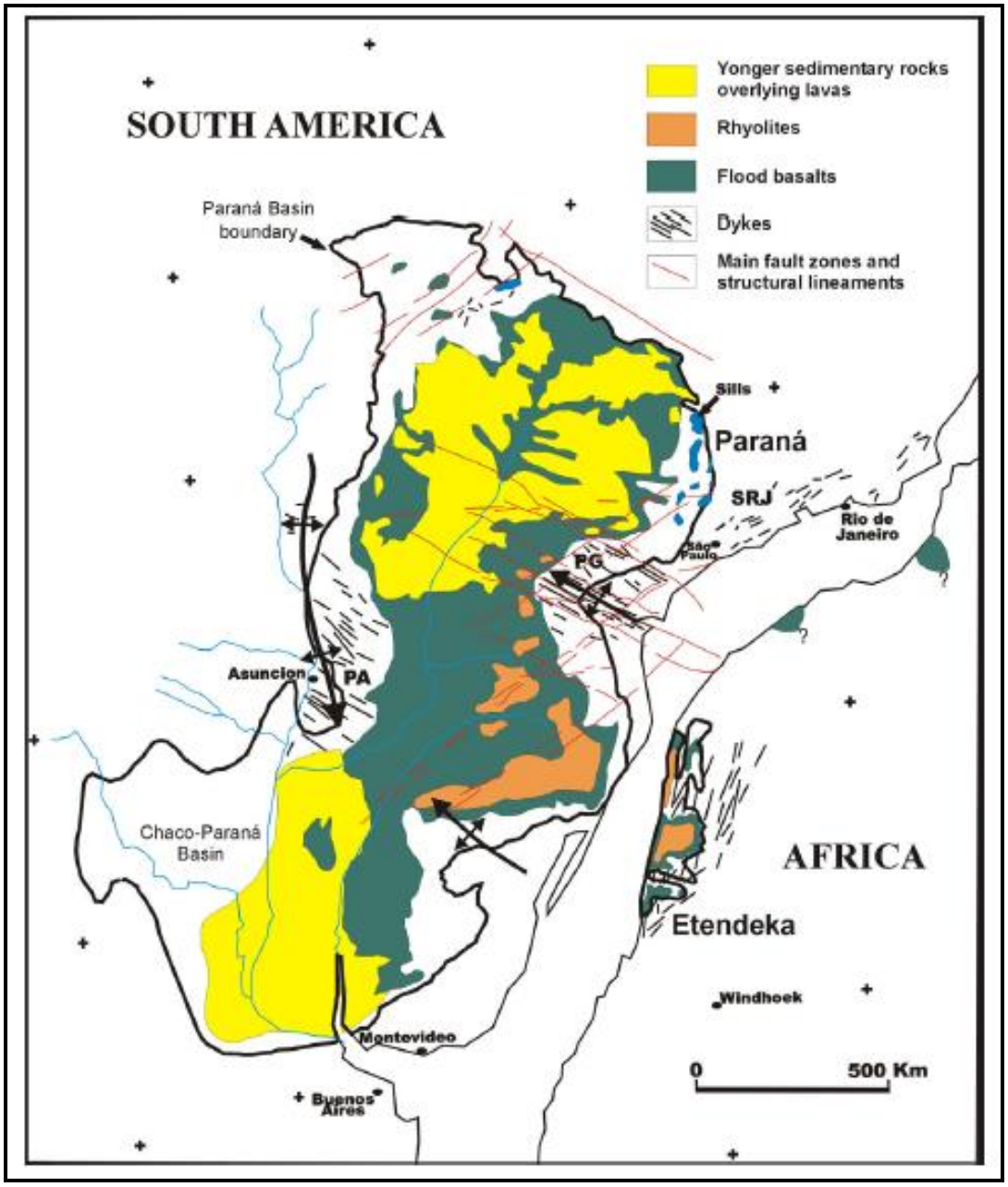


Figura 9 – Reconstrução do pré-drífte, mostrando a extensão do magmatismo da Província Paraná-Etendeka, na Bacia do Paraná. Com as principais feições estruturais. Fonte: PEAT et al., 1990 apud HAWKESWORTH et al., 1992.

1.3 **Formação Irati**

- Introdução

A Formação Irati faz parte do Grupo passa Dois, e foi subdividida em membros Taquaral e Assistência por Barbosa e Gomes (1958). Ela tem espessura média de 40m (MENDES et al., 1966), alcançando máximos de 70m e uma distribuição por grande parte da bacia. Está inserida no trato regressivo da Supersequência Gondwana I (MILANI et al, 2007) (figura 6A).

O Membro Taquaral foi proposto para designar um conjunto de camadas pouco espessas, de folhelhos não betuminosos, siltitos argilosos de coloração cinza-escuro, físseis ou com laminação paralela, localizado na base da Formação Irati (BARBOSA e ALMEIDA, 1948).

O Membro Assistência consiste numa seção de folhelhos pretos betuminosos associados a calcários, por vezes dolomíticos, situada na parte superior da Formação Irati. A principal estrutura sedimentar encontrada nos leitos pirobetuminosos é a laminação plano-paralela. Já nos leitos carbonáticos observam-se, localmente, marcas de ondas, laminação convoluta e oolitos (SCHNEIDER et al., 1974). Nos estados do Rio Grande do Sul e do Paraná as duas camadas pirobetuminosas são bem delimitadas. Contudo, isto se torna bem mais difícil de ser observado no estado de São Paulo, uma vez que nota-se um aumento na deposição dos carbonatos seguido de uma diminuição na espessura das camadas de folhelho, dando um aspecto rítmico a todo o Membro Assistência.

A formação possui três depocentros separados por altos estruturais (ARAÚJO et al., 2000; CORREIA e PEREIRA, 2005) (figura 10).

No século passado Du Toit (1927) ao se deparar com uma singular paleofauna de vertebrados no Irati, de gêneros Mesosaurus e Stereosternum répteis, conseguiu realizar uma correlação com deriva continental, em função da presença de tais fósseis, que são equivalentes encontrados nos depósitos da Formação Whitehill, na África do Sul, configurando um modelo de mar restrito (figura11).

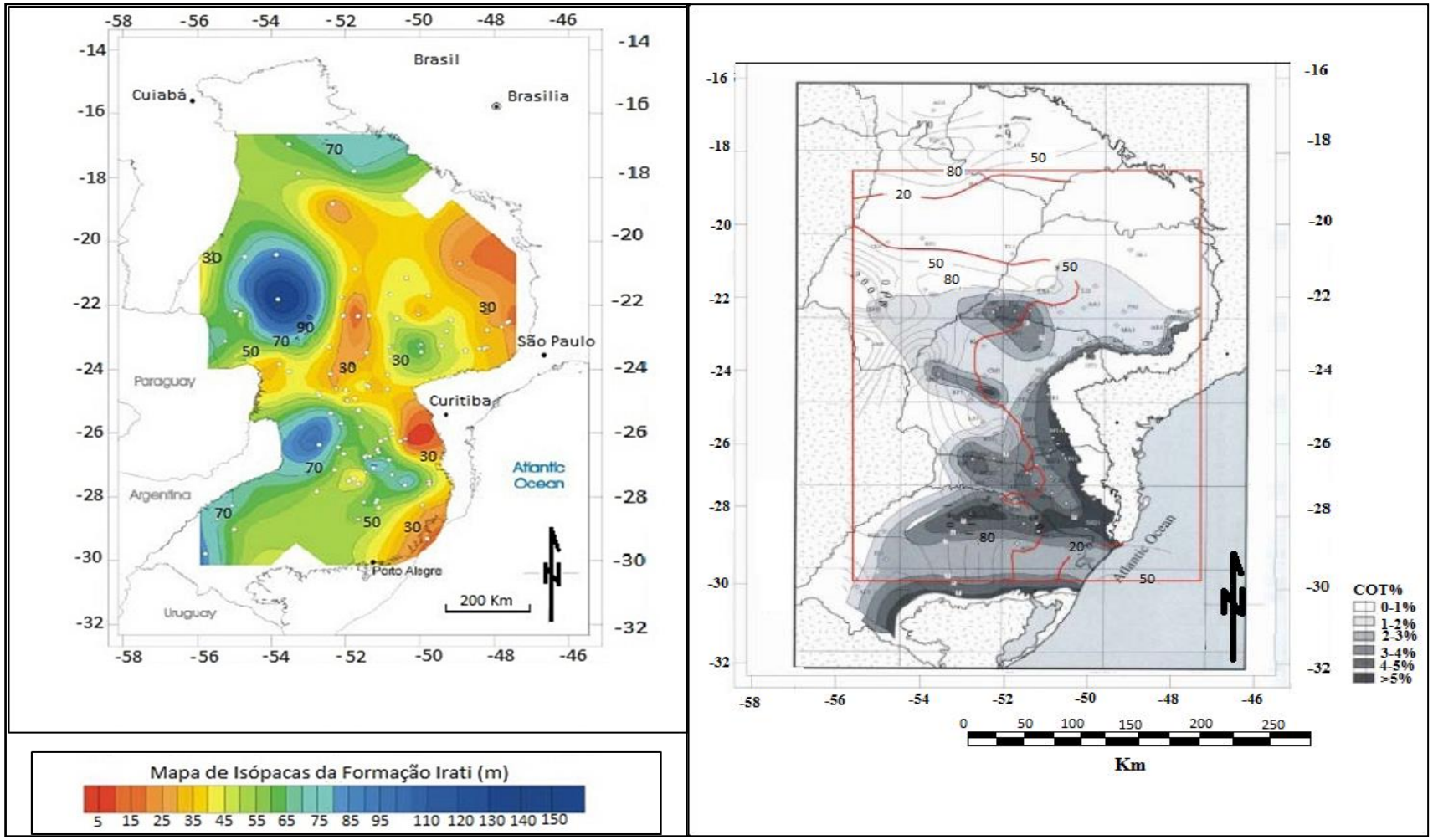


Figura 10 – Mapa à esquerda: Mapa de isópacas da Fm. Irati (isolinhas sem cor). Mapa à direita: Mapa Integrado com distribuição de soleiras na Formação Irati, apresenta teores de COT, com isolinhas de 20m de espessura total de folhelhos, com espessura total de soleira em vermelho.
Fonte: CORRÊA e PEREIRA, 2005 e ARAÚJO et al., 2000, respectivamente.

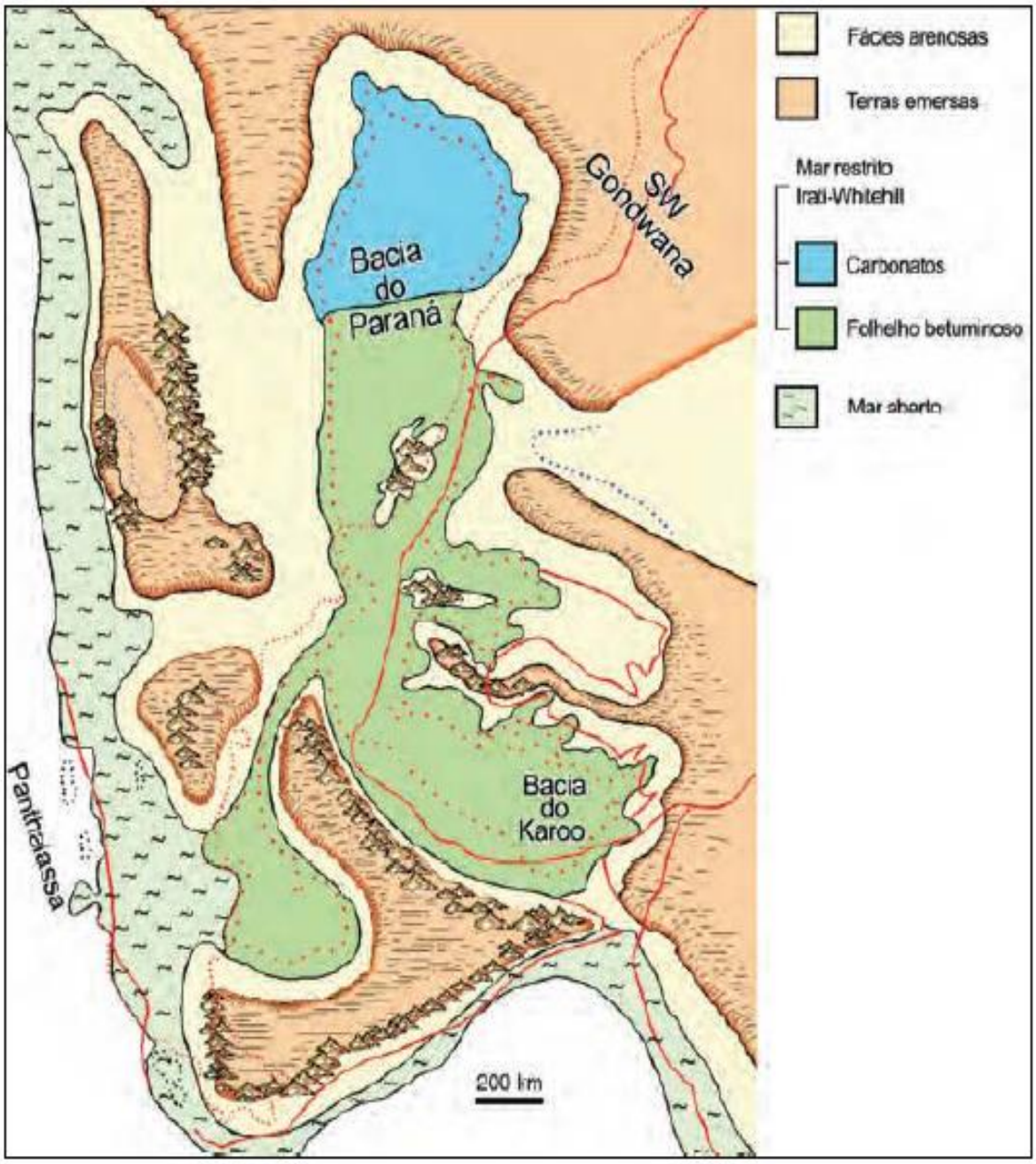


Figura 11– Configuração Paleozóica do mar Irati- Whitehill- Permiano Inferior.
Fonte: Modificado de LAVINA apud MILANI et al., 2007.

1.3.1 - Idade

A ausência de fósseis da coluna geocronológica padrão, tais como amonóides e conodontes, e a escassez de datações absolutas - uma vertente de pesquisa que só há poucos anos está sendo praticada para esse pacote – impediriam durante muito tempo um posicionamento geocronológico mais acurado das seções gondwânicas (MILANI et al. 2007).

As idades até então atribuídas às unidades dessa supersequência estavam baseadas em dados paleontológicos advindos de diversos grupos fósseis, principalmente palinomorfos para as unidades dos grupos Itararé, Guatá e base do Passa Dois (Formação Irati), (DAEMON e QUADROS, 1970; SOUZA e MARQUES-TOIGO, 2005; SOUZA, 2006) e vertebrados (tetrápodes da Formação Rio do Rastro, por exemplo, (CISNEIROS et al. 2005; LUCAS, 2006).

Através de estudos palinológicos, a idade para a Formação Irati foi atribuída ao Kazaniano, Permiano Superior (DAEMON e QUADROS, 1970). Thomaz-Filho (1976) através do método Rb-Sr achou a idade de 256 +/- 19 Ma, correspondente ao Neopermiano. Posteriormente, com a aplicação de métodos de datação absoluta em zircão de camadas bentoníticas (cinzas vulcânicas) constatou-se a idade de 278Ma ± 2,2Ma, Artinskiano (Cisuraliano), o que permitiu o ajuste desta unidade aos esquemas geocronológicos internacionais, posicionando-a no neo-Artinskiano (Neo-Permiano) (SANTOS et al. 2006; figura 12). Preamor et al., (2006) em estudos palinobioestratigráficos corroboram este posicionamento na Zona *Lueckisporites virkkiae*, cuja a idade é considerada Artinskiana/Wuchiapigian (inferior?), como base em datações radiométricas em vertebrados em invertebrados fósseis.

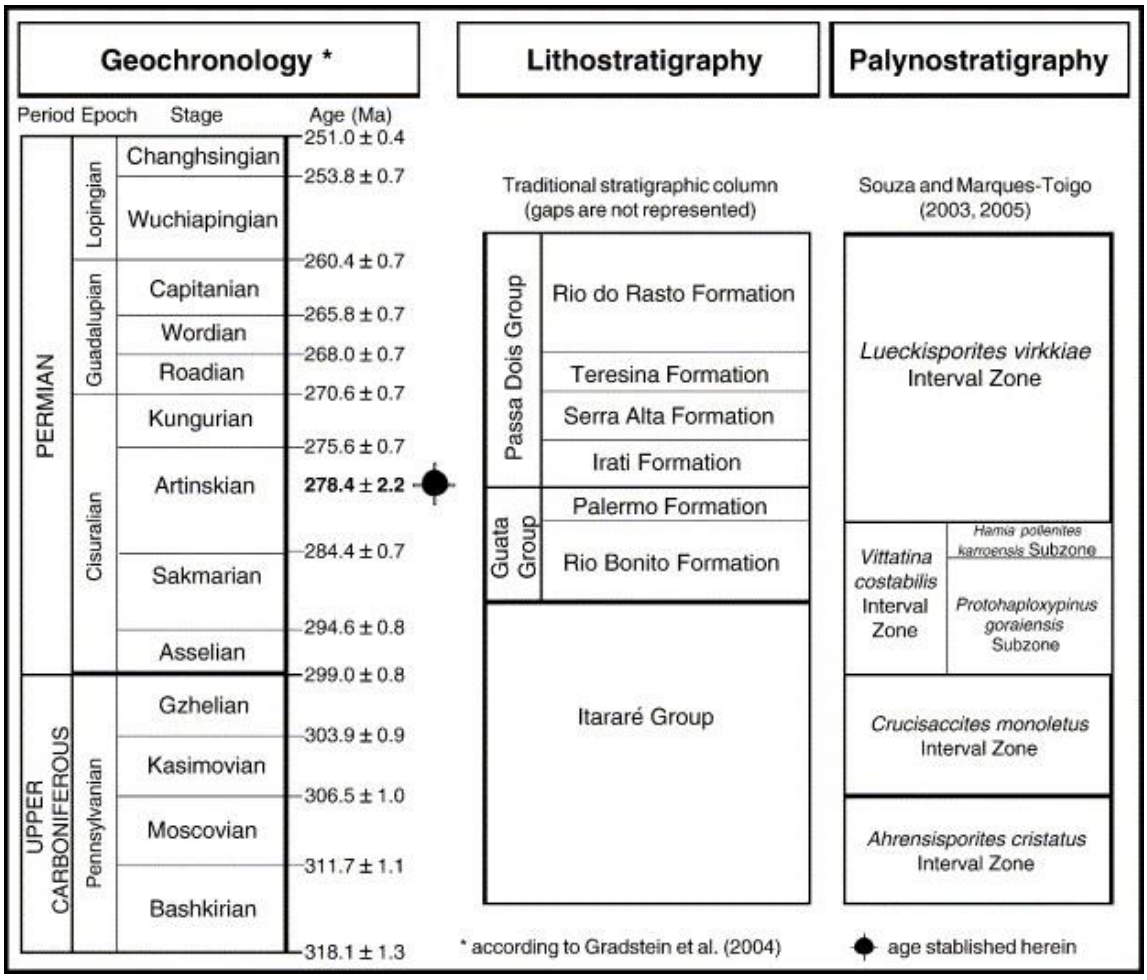


Figura 12 - Quadro cronoestratigráfico dos estratos superiores do Paleozoico da Bacia do Paraná, incluindo a nova idade obtida. A Geocronologia está de acordo com a escala de tempo geológico de GRADSTEIN et al. (2004) e palinostratigrafia está de acordo com SOUZA e MARQUES-TOIGO (2003). A idade da Fm. Rio do Rasto está baseada em dados paleontológicos (CISNEROS et al, 2005, p. 20; ROHN e RÖSLER, 2000).

1.3.2 Ambiente de formação, associação de litofácies e arquitetura estratigráfica da Formação Irati.

A geometria heterogênea da bacia na época de deposição propiciou o desenvolvimento de diferentes fácies sedimentares nessa unidade, favorencendo a deposição de rochas terrígenas ao sul e carbonáticas e evaporíticas ao norte.

O ambiente de sedimentação da Formação Irati ainda é controverso entre os pesquisadores, não havendo um consenso a respeito do cenário de sedimentação. Por este motivo este assunto tornou-se tema comum entre os geocientistas, sendo abordado por autores como: Northfleet et al., 1969; Rodrigues e Quadros, 1976; Cerqueira e Santos Neto, 1986 e 1990, Hachiro, 1991 e 1996; Santos Neto, 1993; Santos Neto e Cerqueira, 1993; Mendonça Filho, 1994; Araújo et al., 1996, que propuseram para esta formação um *ambiente marinho restrito*, com salinidade variando entre normal (35.000 ppm de NaCl) a hipersalino, com base na análise faciológica, no conteúdo fossilífero e em parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica.

Outros como Felicíssimo (1940), Beurlen (1953), Padula (1968), Mezzalira (1971) e Tim (1996), também, inferiram o Irati como sendo *restrito transicional*, portador de águas salobras a salinas.

Já para Schneider et al., (1974) a deposição dos sedimentos do Membro Taquaral se deu em um *ambiente marinho de águas calmas*, abaixo do nível das ondas, e a deposição do Membro Assistência se deu em ambiente marinho de águas rasas em condições de restrição da bacia, o que propiciou a deposição dos folhelhos pirobetuminosos associados a calcários, preferencialmente em áreas de plataforma com restrições mais severas.

Há também aqueles que colocam a deposição da Formação Irati em um ambiente de águas doces ou salobras, com base na quase completa ausência de elementos diagnósticos marinhos, na análise faciológica, nos dados de palinologia, geoquímica orgânica e isótopos estáveis Mendes (1961), Mendes *et al.*,(1966), Amaral (1967 e 1971) Leipnitz, (1981), Petri e Coimbra, (1982), Burjack (1984), Da Silva e Cornford (1985), Marques-Toigo (1988) e Faure e Cole (1999).

Araújo (2001) com base em dados estratigráficos e geoquímicos (orgânicos e inorgânicos) sugere um ambiente salino de águas rasas com restrição de bacia. A concentração de salinidade foi originada pela subida lenta do nível do mar, propiciando a deposição de carbonatos. O material siliciclástico seria o resultado da rápida subida do nível relativo do mar. Segundo este autor durante o Eo e o Neopermiano a formação ocorreu em

resposta a três ciclos de quarta ordem de variação relativa do nível do mar, originando a acomodação de três seqüências deposicionais SI1, SI2 e SI3 (figura 13). Estas sequências são compostas por três associações regionais de litofácies, as quais estão relacionadas aos seus domínios deposicionais, a seguir: Rampa interna carbonática, rampa intermediária e rampa distal.

A Sequência Irati 1 (SI1) é caracterizada pelo desenvolvimento do sistema deposicional carbonático, no trato de sistema de mar alto. Os persistentes eventos de exposição subaérea e a acomodação de litofácies evaporíticas com uma área de 30000 Km^2, na porção setentrional da bacia acima do Arco de Ponta Grossa, constituem atributos sugestivos de que a progradação carbonática tenha ocorrido sob lenta subida relativa do nível do mar.

Nas fases transgressivas das sequencias Irati 1 (SI1) e 2 (SI2), a subida acelerada do nível relativo do mar fez com que ocorresse uma diminuição do sistema carbonático na porção meridional da bacia, sobrepondo assim, as litofácies siliciclásticas com fabrica laminada que indicam ambientes anóxicos. Já na região setentrional, por sua vez, perdura a sedimentação mista carbonática-siliciclástica, caracterizada por um padrão de empilhamento com tendência agradacional, principalmente na sequência Irati 3 (SI3), denotando menos espaço de acomodação em relação a área sul.

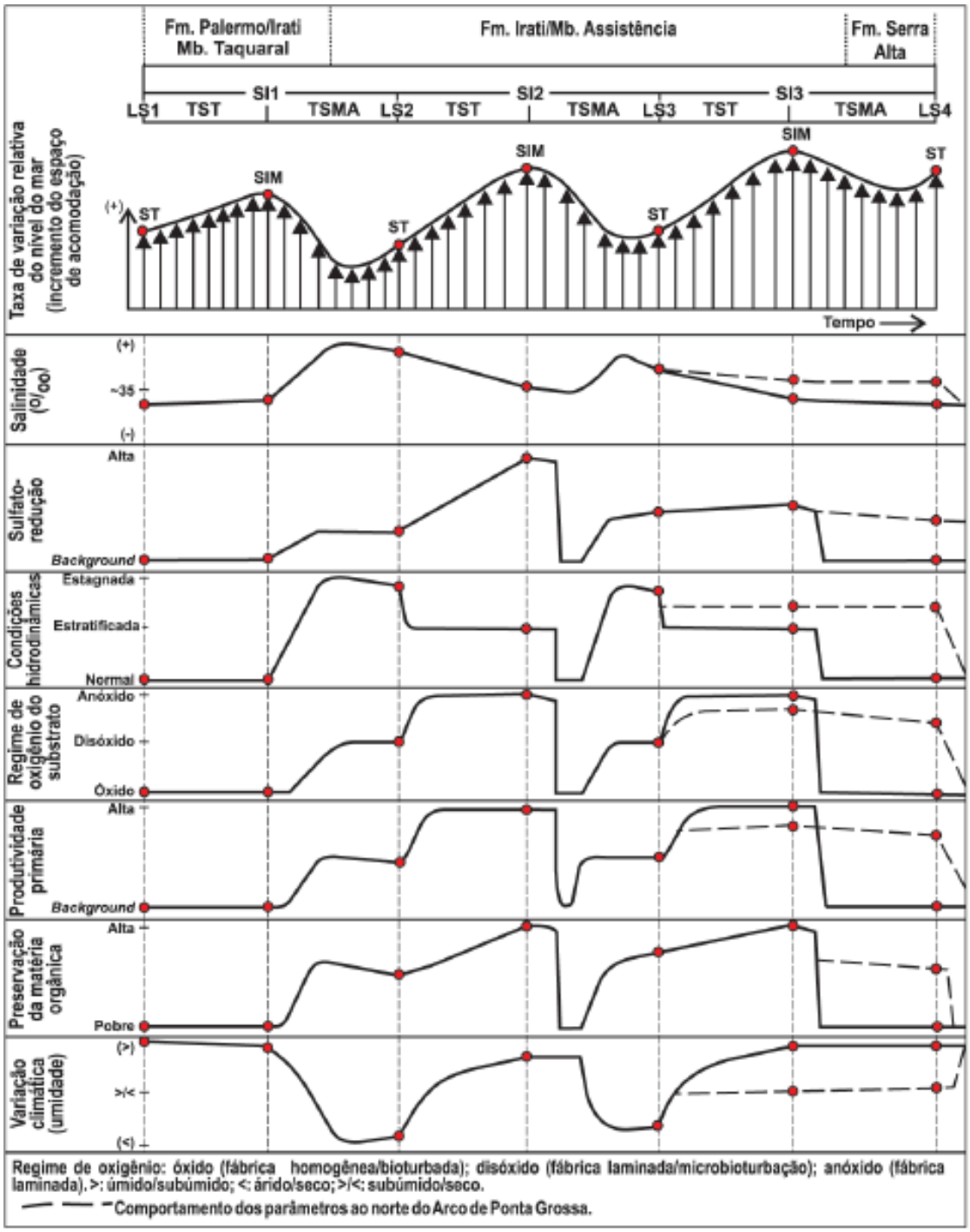


Figura 13 - Diagrama esquemático ilustrando a variação dos principais parâmetros ambientais durante a deposição da sequência Irati.
Fonte: ARAÚJO et al (2004).

2 ÁREA DE ESTUDO

O furo SC-20-RS está localizado à 6 Km da cidade de Pinheiro Machado, na região sul do Rio Grande do Sul. O furo foi realizado pelo projeto Borda Leste na Bacia do Paraná pela CPRM (1986), tendo coordenadas UTM (m) N: 6496.096,77/E: 232.067,79 e altitude de 176,57m (figura 14).

Tradicionalmente, a Formação irati tem sido usada como *datum* estratigráfico em analises da Bacia do Paraná, tanto seu topo (GAMA JR. et al., 1982; FRANÇA e CALDAS, 1983; ROHN, 1995; ARAÚJO e TRIGÜIS, 1996) quanto sua base (PERONOTTO, 1992) (figura 15).

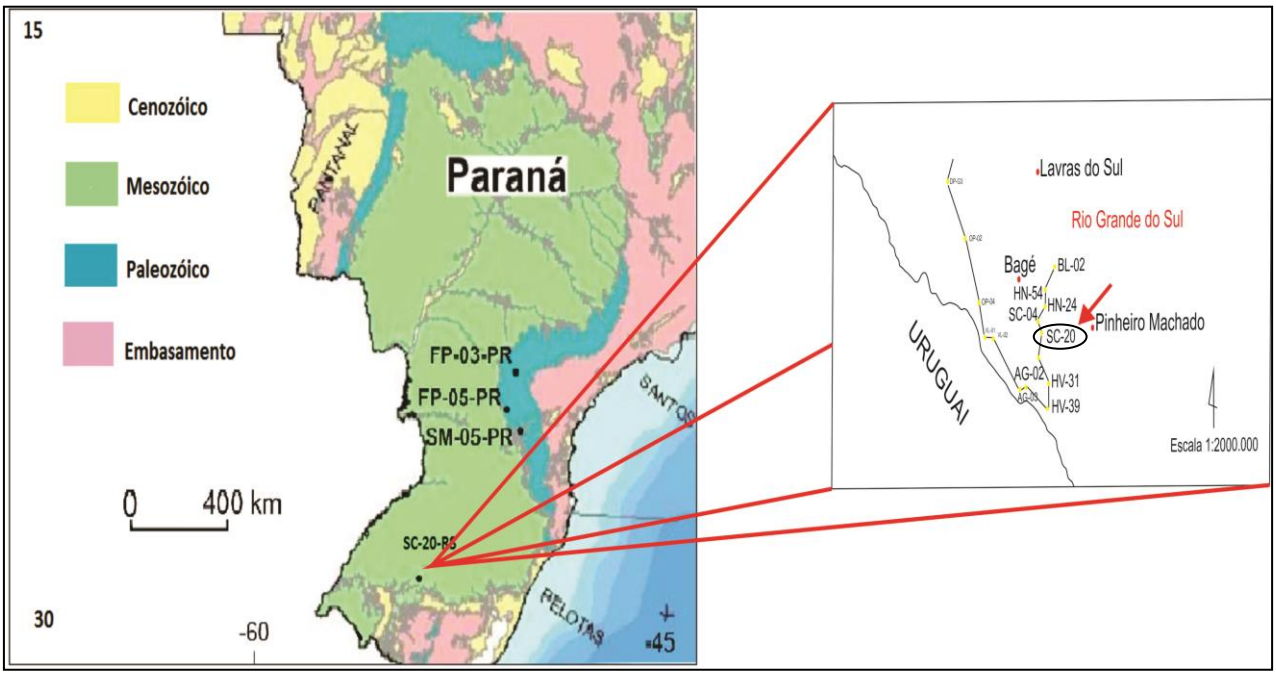


Figura 14 – Mapa de localização do poço SC-20-RS, extremo sul da Bacia do Paraná.
Fonte: Modificada de MILANI, 1997.

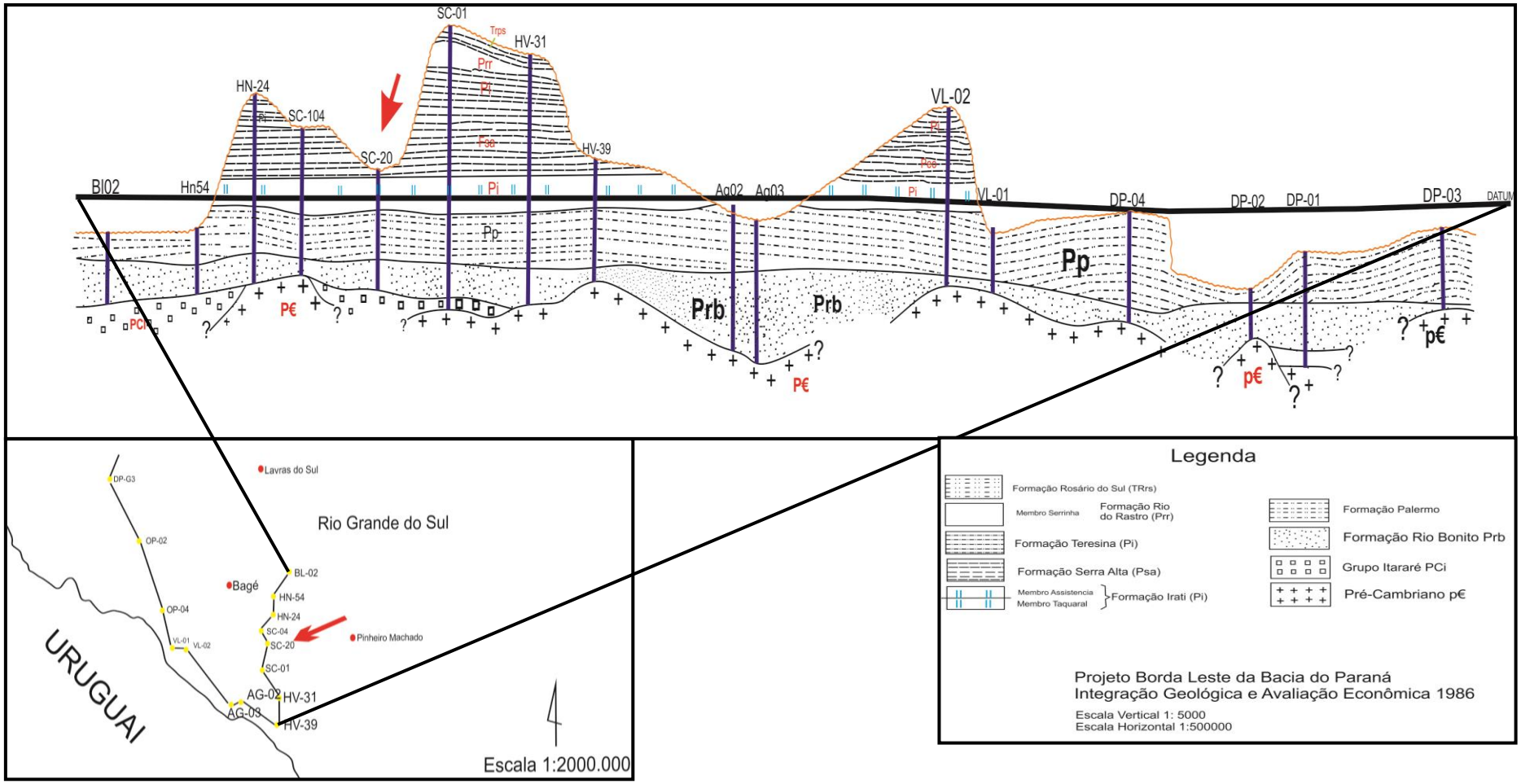


Figura 15 – Seção geológica com os poços realizados pelo projeto Borda Leste, da Bacia do Paraná (1986), seta indica o poço SC-20-RS.
Fonte: Borda Leste, da Bacia do Paraná, 1986.

2.1 **PROCEDIMENTO ANALÍTICO**

Neste ítem serão discutidas, separadamente, as diferentes técnicas analíticas empregadas, não sendo objetivo descrever em detalhes cada um dos procedimentos e equipamentos utilizados, mas apenas deixar registrado, resumidamente, como os dados foram obtidos.

2.2 **Seleção das Amostras**

Utilizou-se neste trabalho, os resultados das análises de perfil de raios gama e resistividade, realizados no furo SC-20-RS, além dos dados geoquímicos de carbono orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre de 199 amostras.

As análises de biomarcadores e pirolise "Rock Eval", realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Faculdade de Geologia da UERJ, em 37 e 73 amostras, respectivamente, as quais foram selecionadas de acordo com seu teor de carbono orgânico (figura 16).

Figura 16 – Fluxograma com as etapas desenvolvidas no trabalho.

2.2.1 Determinação do carbono orgânico total (COT), enxofre total e resíduo insolúvel.

Foram separados 5g, previamente secos, de cada amostra em banho de luz, sendo posteriormente pulverizados em gral e peneirados com peneira de 80 mesh. Deste, aproximadamente, 250mg foram pesados em barquinha filtrante. Estas barquinhas foram acondicionadas em bandejas para o ataque com solução de ácido clorídrico a 50% (v/v), por um período de 24 horas com o objetivo de eliminar o carbono inorgânico ($CaCO_3$ da calcita e da dolomita) das amostras.

O resíduo do ácido utilizado na eliminação do carbono inorgânico foi retirado da amostra, com água destilada, lavando-se quatro vezes, a primeira com água quente e as outras com água fria. Posteriormente, foram secas em banho de luz a uma temperatura em redor de 80ºC. As amostras, novamente pesadas, obtendo-se a massa de carbonatos eliminados, pela diferença entre a massa da amostra inicial e final, expressando-se assim o resíduo insolúvel (R.I%).

Para a determinação do carbono orgânico total (COT) e o enxofre (S), foi utilizado o analisador LECO SC-444. A quantificação do carbono orgânico e do enxofre total são realizados neste equipamento pela combustão da amostra descarbonatada em um forno a temperatura de 1350ºC. O carbono orgânico presente na amostra é transformado em CO_2, sendo detectado no aparelho em uma célula de infravermelho. Os resultados são obtidos em porcentagens de COT% e S% em relação ao total da amostra analisada.

As amostras para as análises de pirólise e extração de betume, foram selecionadas de acordo com os dados de COT.

2.2.2 Análise de pirólise Rock-Eval.

Esta técnica simula o processo natural de aquecimento da matéria orgânica (querogênio) usando-se a taxa de aquecimento em várias ordens de grandeza superior a observada na natureza (Araújo, 2001).

Os passos seguidos nesta dissertação estão de acordo com os procedimentos adotados por Espitalié et al. (1977). Foram utilizados de 10 a 100mg de amostra pulverizada e peneirada (peneira com 80 mesh) em seguida foram levados ao aparelho Rock Eval 6, onde cada amostra foi aquecida a temperaturas da ordem de 300º a 650ºC, utilizando hélio como gás carreador. Neste processo os gases provenientes do aquecimento são divididos em duas partes, uma parte passa pelo detector de ionização de chama, enquanto outra, por um detector de condutividade térmica.

O detector de ionização de chama é responsável pela quantificação dos hidrocarbonetos gerados pela amostra. Neste são medidos dois picos, o primeiro a uma temperatura inferior a 350ºC, denominado de pico S_1, correspondente a fração de hidrocarbonetos livres na rocha, sendo expresso em mg HC/g rocha.

O segundo pico, denominado pico S_2, corresponde aos hidrocarbonetos gerados pelo craqueamento do querogênio presente na amostra durante o aquecimento, registrado entre 300º e 650ºC, determinado também pelas unidades mg HC/g rocha. A temperatura do pico S_2 em que houve maior liberação de HC é denominada de Tmax.

O detector de condutividade térmica identifica o CO_2 liberado durante o aquecimento (300º- 400ºC), e corresponde ao pico S_3. Este pico representa a quantidade de oxigênio presente na amostra medido em mg CO_2/g rocha (Figura 17).

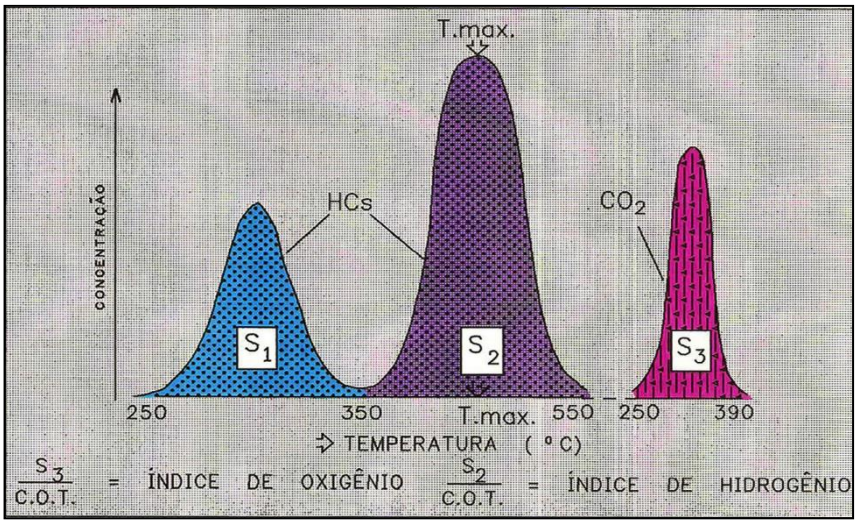


Figura 17 - Picos correspondentes aos hidrocarbonetos livres (S_1), aos produzidos pelo craqueamento do hidrogênio (S_2) e pelo CO_2 liberado pela matéria orgânica.
Fonte: EPITALIÉ, 1977.

2.2.3 Fracionamento da amostra por cromatografia liquida.

O objetivo desta etapa é separação do extrato orgânico em três frações: compostos orgânicos saturados, aromáticos e NSO.

Assim como o procedimento descrito por Obermarjer (1998) o extrato orgânico obtido por extração com soxhlet foi fracionado por cromatografia líquida, utilizando uma coluna de vidro de 15mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. A fase sólida composta por uma mistura de sílica gel/alumina (1/3, 2/3), ativada por aquecimento a 120-150ºC por 12 horas.

Para cada amostra foi utilizada a proporção de 1g de fase sólida para cada 10mg de extrato orgânico. Os compostos saturados foram separados por eluição com hexano (3,5ml/g de

fase sólida), enquanto os aromáticos foram extraídos por uma mistura de 1:1 de hexano/diclorometano (4ml/g de fase sólida). Não foram extraídas as frações NOS e asfaltenos, ficando adsorvidas na fase sólida.

A fração dos alcanos aromáticos foi recolhida em um frasco e concentrada por evaporação a temperatura ambiente e transferida para uma cápsula, retomando-se o volume de 1,5mL com hexano para a injeção em cromatógrafo a gás com detector de massas. Foi adotado o mesmo procedimento para a fração dos hidrocarbonetos aromáticos, substituindo-se o hexano por uma mistura de hexano/diclorometano (1:1).

2.2.4 Análise por cromatografia gasosa com detector de massas (GCMS)

A cromatografia gasosa ***(GC)*** é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária, e a fase móvel. Esta técnica foi utilizada acoplada a espectrometria de massas ***(MS)***, que se baseia na utilização dos movimentos dos íons em campos elétricos e magnéticos para classificá-los de acordo com sua relação massa-carga em um sistema "on-line" de separação e aquisição de espectros de massas dos componentes individuais contidos da fração saturada.

A espectrometria de massas é uma técnica microanalítica que requer somente poucos picomols de amostras para se obter as características sobre a massa molecular, e as vezes sobre a estrutura do analito. Nesta técnica se transfere energia para a molécula do analito, com o objetivo de produzir sua ionização, resultando num padrão de fragmentação, junto com os íons moleculares residuais, que constituem o espectro de massa do composto. A princípio, o espectro de massas de cada composto é único, podendo assim ser usado como uma "impressão digital" para caracterizar a substância (Watson, 1997).

O aparelho utilizado para a produção dos dados aqui analisados foram cromatógrafo com detector de massa seletivo de modelos GC 6890 / MSD 5973 respectivamente, fabricados por *Agilent.* A coluna capilar foi HP-5MS da J&W Scientific, com as seguintes dimensões: 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme de fase estacionária. Composição da fase estacionária: 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (característica apolar).

Cerca de 1μL da amostra foi injetada no cromatógrafo no modo "splitless" e vaporizada na câmara de injetor à temperatura de 270^{o}C, sendo arrastada para uma coluna capilar por um fluxo de gás hélio na vazão 63,9 Psi. Na coluna cromatográfica a amostra foi submetida a uma

rampa de aquecimento de 70 a 290ºC, à taxa de 6ºC/min, mantida a uma temperatura final por 20 minutos.

A amostra ao sair da coluna, já fracionada, passou por uma interface com temperatura de 280ºC até chegar ao detector de massas. No detector cada composto proveniente da amostra sofreu um bombardeamento de elétrons com energia de 70 eV, produzindo a fragmentação das moléculas em forma de íons. Estes foram monitorados pela técnica de varredura do tipo "fullscan", onde todos os íons produzidos com relação a massa/carga (m/z) na faixa de 50 a 570 foram registrados.

As amostras onde os compostos de interesse que estavam em concentração muito baixa, dificultando sua análise, foram reinjetadas mudando o método de detecção para SIM (Selective ion monitoring) de maior sensibilidade. Neste método monitorou-se para cada amostra os íons dos compostos saturados, m/z: 85, 177, 183, 191, 217, 218 e 231 e para a fração dos compostos aromáticos foram, m/z: 178, 192, 206, 220, 184, 212, 231 e 253.

A identificação dos picos foi realizada por comparação dos espectros de massa obtidos por um sistema de bibliotecas e espectros já publicados. As relações de abundância relativa foram calculadas semi-quantitativamente a partir das alturas dos picos nos fragmentogramas.