



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza

Instituto de Geociências

Departamento de Geologia

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA EM UMA
SEÇÃO DA FORMAÇÃO IRATI NA PORÇÃO
NORTE DA BACIA DO PARANÁ E AVALIAÇÃO
DO EFEITO TÉRMICO PROVOCADO PELA
INTRUSÃO DE ROCHAS ÍGNEAS.**

YGOR DOS SANTOS ROCHA

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Coorientador: Dr. Luiz Felipe Carvalho Coutinho

Rio de Janeiro
Dezembro de 2011

Caracterização geoquímica em uma seção da Formação Irati na porção norte da Bacia do Paraná e avaliação do efeito térmico provocado pela intrusão de rochas ígneas.

Ygor dos Santos Rocha¹, João Graciano Mendonça Filho¹ & Luiz Felipe Carvalho Coutinho²

Resumo

O presente trabalho foi realizado em uma sessão da Formação Irati no norte da bacia do Paraná. A Formação Irati é composta por intercalações de folhelhos e rochas carbonáticas, depositadas em um ambiente marinho restrito. Esta unidade litoestratigráfica é a mais propícia para gerar hidrocarbonetos na bacia, devido ao alto conteúdo orgânico. As amostras foram coletadas na Pedreira Sucal, no município de Perolândia – GO. Duas das três frentes de lavra existentes na pedreira estão intrudidas por uma soleira de diabásio com cerca de 13 metros de espessura. O objetivo principal deste trabalho é a caracterização geoquímica de rochas geradoras deste intervalo, assim como analisar a influência térmica das intrusivas ígneas nos parâmetros geoquímicos. Foram realizadas as análises de Carbono Orgânico Total (COT), Pirólise Rock-Eval, e análise geoquímica do extrato para a determinação do Isótopo de Carbono $\delta^{13}C$, e obtenção dos dados de biomarcadores e da cromatografia gasosa. O calor imposto pelas soleiras às rochas foi o suficiente para a geração tanto de hidrocarbonetos gasosos, onde grande parte da matéria orgânica foi exaurida, quanto de hidrocarbonetos líquidos. Os parâmetros de maturação analisados sejam moleculares (biomarcadores e isótopos) ou óticos (índice de coloração de esporos e refletâncias de vitrinitas) foram afetados de forma semelhante, aumentando de acordo com a proximidade da intrusiva.

Palavras-chave: Formação Irati, Intrusões ígneas, Geoquímica Orgânica, Maturação Térmica.

Abstract

This work was made in a session of Irati Formation in northern Paraná Basin. Irati Formation consists mainly in shales and carbonate rocks, deposited in a restricted marine environment. This lithostratigraphic unit is the principal for generating hydrocarbons in the basin due to the high organic content. Samples were collected in the Pedreira Sucal in the municipality of Perolândia - GO. Two of the three fronts of the mining quarry are intruded by a diabase sill about 13 meters thick. The objective is characterize the geochemistry of source rocks range as well analyze the thermal influence of the intrusive igneous in geochemical parameters. Were performed analyses as Total Organic Carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis, and geochemical analysis of the extract for the determination of carbon isotope $\delta^{13}C$, biomarker and gas chromatography. The heat imposed by the intrusive rocks was enough to generate of gaseous hydrocarbons and liquid hydrocarbons. The maturation parameters analyzed, molecular (biomarkers and isotopes) or optical (color index of spores and vitrinite reflectance) were similarly affected, increasing according to the proximity of the intrusive.

Keywords: Irati Formation, Igneous intrusion, Organic Geochemical, Thermal Maturation.

INTRODUÇÃO

A bacia do Paraná tem sido objeto de estudo durante várias décadas, devido ao seu potencial para geração de hidrocarbonetos. Dois sistemas petrolíferos principais na bacia são reconhecidos: Ponta Grossa-Itararé, associado à acumulação de gás e condensado e Irati-Piramboia, relacionados a acumulações de óleo (Araújo *et al.*, 2000).

A formação Irati é a mais propícia para gerar hidrocarbonetos, devido ao alto conteúdo orgânico, apresentando teores de carbono orgânico total entre 0,1 a 23%, tendo como média 2% (Padula, 1969). Entretanto, a formação Irati apresenta baixo grau de evolução térmica, salvo no depocentro da bacia, onde pode ter alcançado o início da janela de geração e nas regiões onde essa sequência sedimentar foi afetada pela presença de intrusões ígneas (Goulart & Jardim, 1982).

Apesar do impulso das pesquisas exploratórias relacionados à formação Irati, a mesma ainda carece de estudos mais conclusivos para a caracterização de sua evolução térmica e conseqüente geração de petróleo por influência de intrusivas ígneas. Esta carência de estudos se mostra mais crítica na porção setentrional da bacia do Paraná.

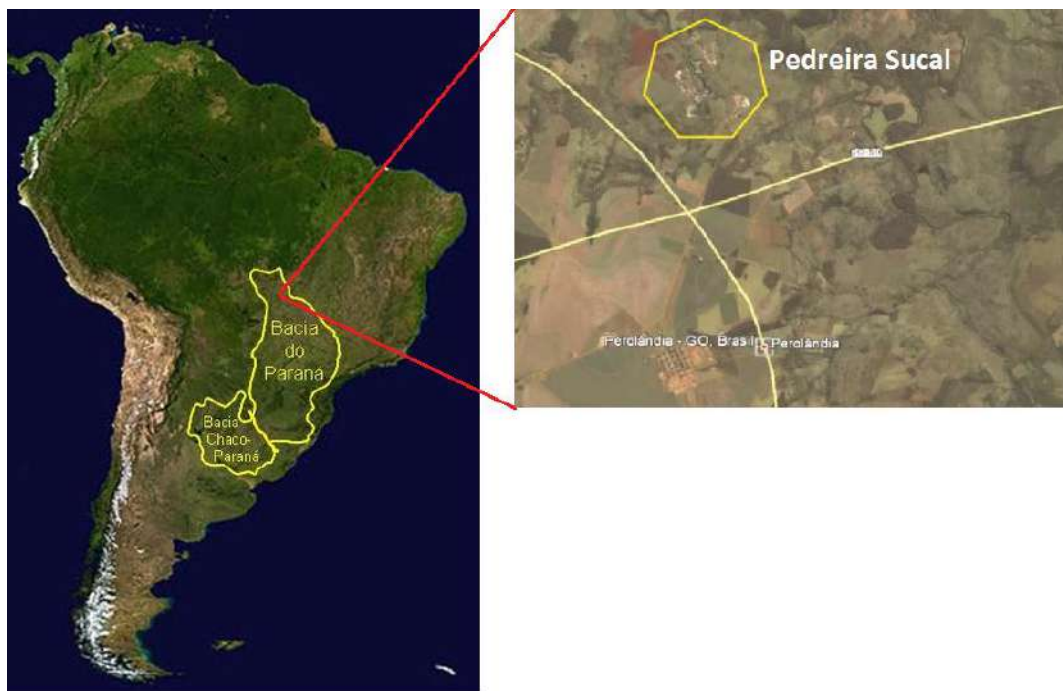


Figura 1 - Localização da Área de Estudo

O objetivo principal do presente trabalho é a caracterização geoquímica orgânica de rochas geradoras do intervalo estudado, assim como analisar a influência térmica das intrusivas ígneas nos parâmetros geoquímicos.

Para tal foi necessário analisar a quantidade, tipo e grau de evolução térmica da matéria orgânica através das análises de Carbono Orgânico Total – COT, Pirólise *Rock-Eval*, caracterização geoquímica dos estratos (cromatografia líquida, cromatografia gasosa e biomarcadores), poder refletor da vitrinita e índice de coloração de esporos – ICE. No total, foram analisadas 53 amostras da Formação Irati, retiradas de três frentes de lavra da Pedreira Sucal (Figura 1), localizada no município de Perolândia - GO.

O presente trabalho foi desenvolvido a partir da análise de sedimentos adquiridos através do Projeto CNPq/CTPETRO 2001/2002 – UnB/UFRJ, intitulado “Estudo da influência térmica das intrusões ígneas no principal horizonte potencialmente gerador da porção setentrional na bacia do Paraná: Formação Irati”.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A bacia do Paraná é uma bacia intracratônica de idade Paleozoica-Mesozoica que se estende pelo centro-leste da América do Sul, abrangendo territórios do Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai, onde passa a ser chamada de bacia do Chaco-Paraná, em um total de aproximadamente 1.500.000 km² (Milani *et al.*, 2007). Possui formato alongado na direção NNE-SSW (1.750 km de comprimento), largura média de 900 km (Zalán *et al.*, 1987) e espessura máxima superior a 7.000 metros na região central da bacia. Sua porção brasileira compreende os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, sul de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Goiás.

O registro sedimentar da Bacia do Paraná se estende de 450 a 65 milhões de anos (Ordoviciano a Neocretáceo). Durante parte desse tempo, no entanto, não houve sedimentação, sendo observados hiatos que separam seis supersequências datadas do Ordoviciano ao Cretáceo: Sequências: Rio Ivaí (Grupo Rio Ivaí, Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Grupo Paraná, Devoniano), Gondwana I (Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois, Carbonífero-Permiano), Gondwana II (unidades Triássicas), Gondwana III (Grupo São Bento, Jurássico-Cretáceo) e Bauru – Cretáceo (Milani *et al.*, 2007).

A Formação Irati é constituída pelo Membro Taquaral na base, e pelo Membro Assistência no topo (Schneider *et al.*, 1974; Hachiro, 1996), depositada em um ambiente marinho restrito (Santos Neto, 1993). Esta restrição gerou condições hipersalinas de deposição sendo responsáveis também pelas variações no conteúdo de matéria orgânica encontrada nestes sedimentos (Hachiro & Coimbra, 1991). Possui uma ritmicidade em que se alternam sedimentos carbonáticos e siliciclásticos, constituindo uma associação de fácies única dentro do registro da bacia. Araújo & Trigüis (1996) associam esta sedimentação a um ciclo de mar baixo de 3^a

ordem. Já a ciclicidade do Membro Assistência corresponde a variações de 4ª ordem do nível relativo do mar.

A idade da Formação Irati, é controversa segundo a literatura. Para Daemon e Quadros (1970), a formação possui idade Kazaniana. Entretanto, Santos *et. al.* (2006), utilizando o método SHRIMP em zircões extraídos de cinzas vulcânicas encontradas nesta unidade, revelaram idade Cisuraliana (Permiano Inferior) para esta formação.

Esta formação foi intrudida por soleiras de diabásio cretáceas com espessuras variando desde 2 metros a expressivos 200 metros (Araújo *et al.*, 2000; Corrêa & Pereira, 2005).

MATERIAL

Para a realização do presente trabalho foram utilizadas 53 amostras, coletadas na Pedreira Sucal – GO (Figura 1).

As amostras foram coletadas nas três frentes (Figura 2) de lavra existentes na pedreira, sendo divididas de acordo com a Frente de Lavra da qual foram extraídas (Anexo I).

Nas frentes de Lavra I e II (sigla das amostras: SUC I e SUC II, respectivamente) a sequência sedimentar está intrudida por uma soleira de diabásio, que não ocorre na Frente de Lavra III (sigla das amostras: SUC III). Na Frente de Lavra I, onde estão expostos os contatos inferior e superior com as encaixantes, a intrusão tem 13 m de espessura. Essa soleira diminui de espessura para nordeste. Na Frente de Lavra II a intrusiva foi erodida e apresenta somente 3 m de espessura (dos Anjos & Guimarães, 2003), entretanto estima-se que a espessura original seja próxima da Frente de Lavra I, devido ao posicionamento estratigráfico das mesmas.

MÉTODO DE ESTUDO

A preparação e análises das amostras foram realizadas na Gerência de Geoquímica Orgânica do Centro de Pesquisas e Desenvolvidos Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS.

Os teores de carbono orgânico total (COT) foram determinados por combustão no analisador de carbono LECO. Posteriormente, as amostras que apresentaram valor de COT superior a 0,5% foram analisadas no equipamento de Pirólise Rock-Eval 6 Turbo – Vinci Technology, para a determinação da presença de hidrocarbonetos livres (S₁), potencial gerador residual (S₂) e temperatura máxima da pirólise (T_{máx}). Também foram calculados os índices de hidrogênio (IH) e índice de oxigênio (IO). Para a extração do betume foi utilizado o sistema *Accelerated Solvent Extraction* - ASE (com adição de diclorometano). A análise geoquímica do extrato envolveu a determinação do Isótopo de Carbono $\delta^{13}\text{C}$, por meio do analisador elementar Flash EA 1112 – Thermo Funnigan acoplado ao espectrômetro de massas para razão isotópica

Mat 252 – Termo Funnigan. Adicionalmente, a fração saturada foi analisada para a obtenção dos biomarcadores através dos equipamentos de cromatografia gasosa Agilent 6890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5973, e de cromatografia gasosa, utilizando o equipamento Agilent 6890.

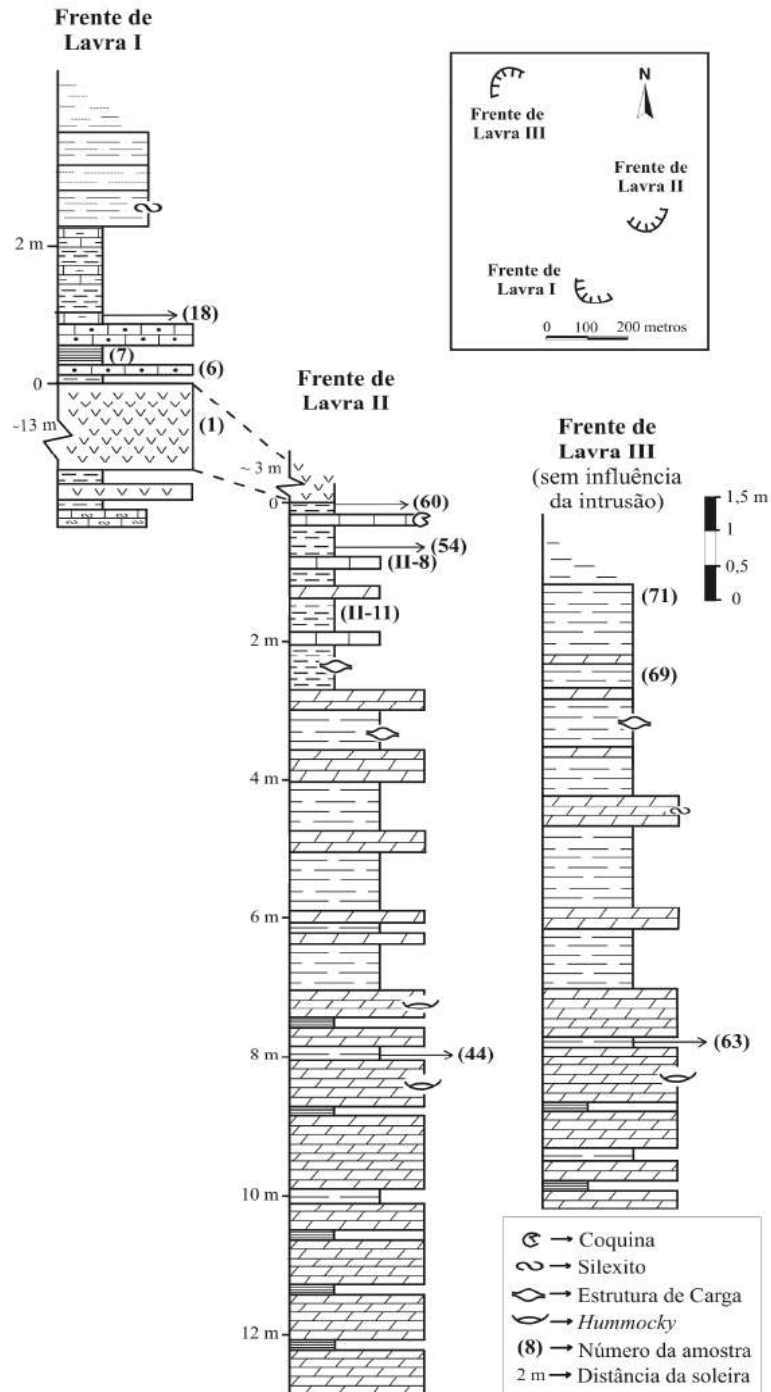


Figura 2 - Perfil sedimentológico das frentes de lavra da Pedreira Sucal (dos Anjos & Guimarães, 2003)

RESULTADOS

COT e Pirólise *Rock-Eval*

Os resultados obtidos nas análises encontram-se dispostos no Anexo I.

As amostras da Frente de Lavra I são as que apresentam menores valores de COT (%) com teores inferiores a 0,32%. (Figura 3).

Os baixos teores de COT deste afloramento provavelmente estão associados ao alto grau de evolução térmica da seção, devido à proximidade da intrusiva, e refletem a perda de massa de carbono para a geração de hidrocarbonetos.

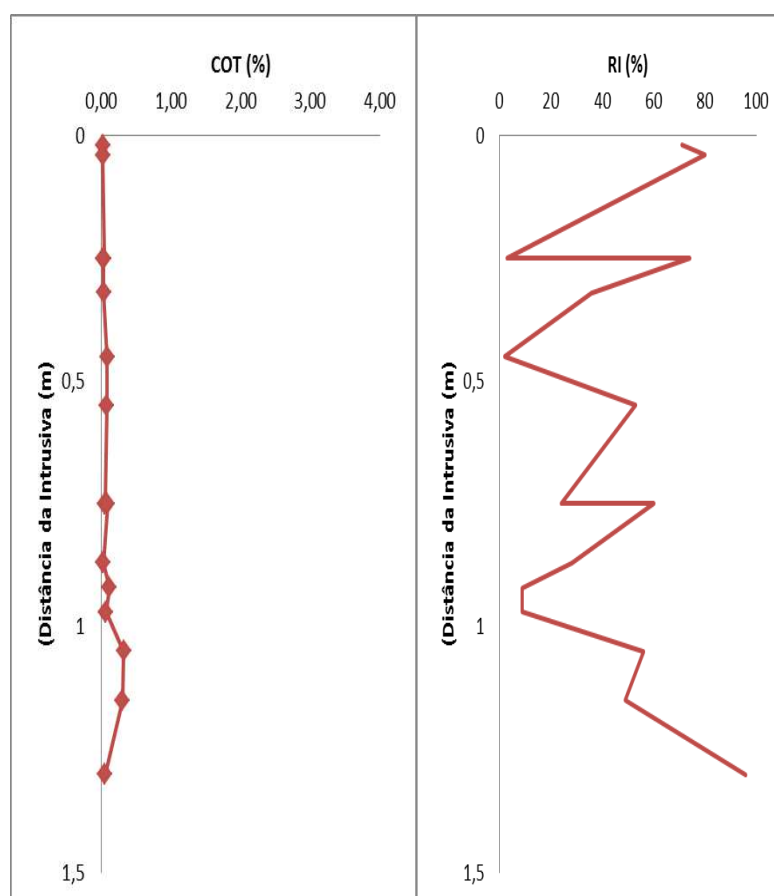


Figura 3 - Resultados da análise de COT - Amostras SUC I

Observam-se nas amostras da Frente de Lavra II (Figura 4) valores de COT (%) heterogêneo ao longo de toda seção, no entanto o intervalo mais próximo à soleira (entre 0-3 metros de distância) possui os valores mais elevados, que oscilam entre 0,08% até 1,5%. Os valores mais elevados próximo a soleira pode ser atribuído a resíduo orgânico, ou até mesmo a presença de betume migrado posteriormente, oriundo das porções mais distantes da soleira

através de fraturas existentes no afloramento. A partir de três metros de distância até 8 metros percebe-se uma amplitude de variação menor, com COT entre 0,28% até 0,47%. O segmento mais afastados, com distância da soleira superior a 10 metros apresenta um aumento no valor do COT, chegando a atingir de 1,04%.

Os resultados da análise de Pirólise *Rock-Eval* apresentam-se na Figura 4.

Foi possível separar dois grupos, descritos abaixo:

Grupo I: rochas com baixo potencial gerador; correspondem às amostras mais próximas da intrusão, sendo as mais afetadas termicamente (0-4 metros). Nesta zona, os resultados de S_1 variam de 0,03 a 0,48 mg HC/g rocha, os resultados de S_2 variam de 0,01 a 0,32 mg HC/g rocha e os resultados de IH variam de 0,67 a 52,17 mg HC/g de COT. Por apresentarem esses valores extremamente baixo, acredita-se que os mesmos estejam depletados devido a adição de calor fornecida pela soleira, responsável por craquear a matéria orgânica presente e converte-la em hidrocarboneto, exaurindo-a.

Grupo II: rochas de moderado a bom potencial gerador; correspondem as rochas menos afetadas pela da intrusão (8-13 metros). Nesta zona, os resultados do pico S_1 variam de 0,23 a 1,59 mg HC/g rocha, os resultados de S_2 variam de 3,16 a 5,30 mg HC/g rocha e os resultados de IH variam de 430,64 a 491,07 mg HC/g de COT.

O último conjunto de amostras analisado foi o da Frente de Lavra III (Figura 5), que não possui registro de nenhuma soleira intrudindo a sequência sedimentar, sendo representativa das condições de imaturidade térmica para a geradora. Os valores de COT obtidos nas análises foram os maiores registrados dentre todas as amostras analisadas, com um mínimo de 0,56%, máximo de 3,22%, e uma média em 1,78%, o que a define como rocha geradora de petróleo com bom potencial segundo a definição de Espitalié *et. al.* (1986).

Estas amostras foram aquelas que apresentaram os maiores valores de S_2 e IH caracterizando o intervalo com um bom potencial gerador. Apresentam valores de T_{max} inferiores a 435°C, característico de rochas imaturas. Nesta zona, os resultados do pico S_1 variam de 0,04 a 5,69 mg HC/g rocha, os resultados do pico S_2 variam de 0,61 a 12,48 mg HC/g rocha e os resultados do IH variam de 109 a 450 mg HC/g de COT (média de 315 mg HC/g de COT).

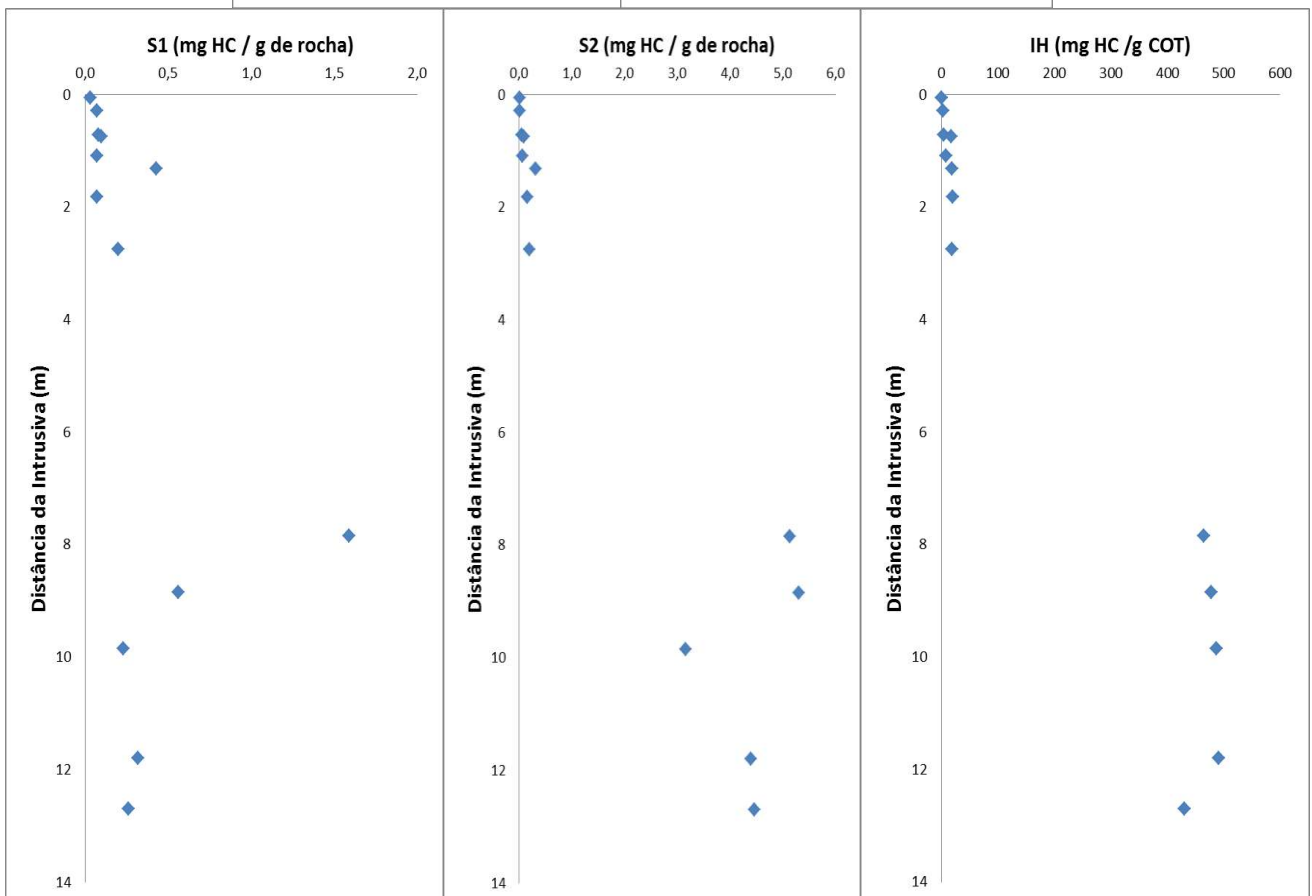
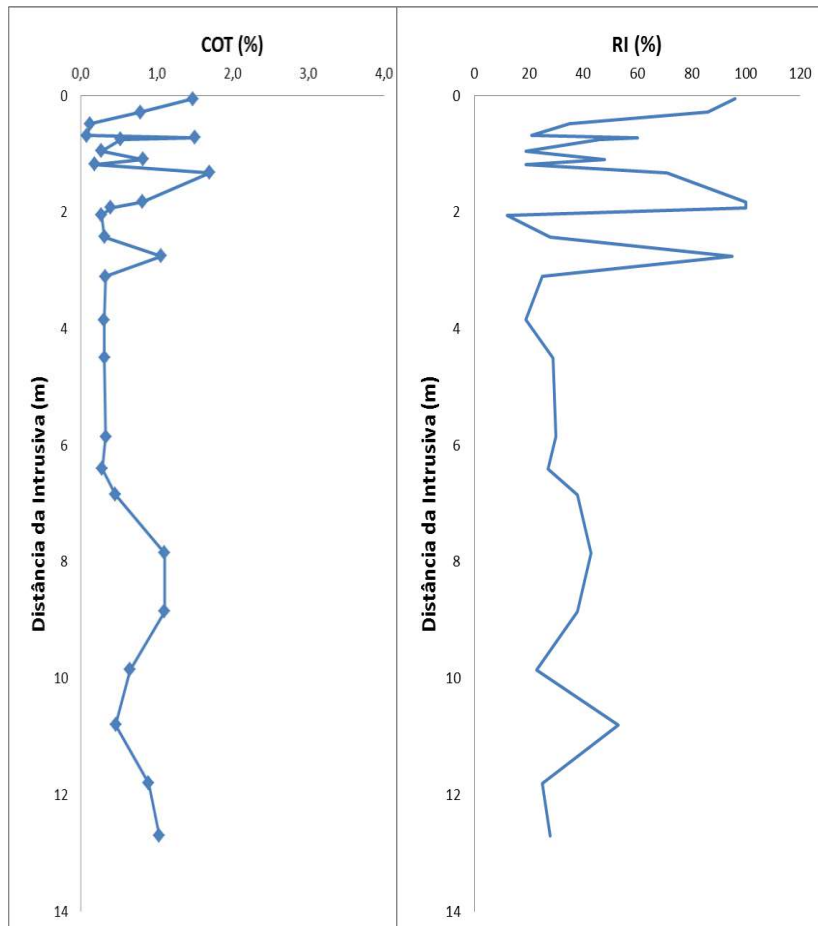


Figura 4 - Resultados obtidos a partir das análises geoquímicas – Amostras SUC II

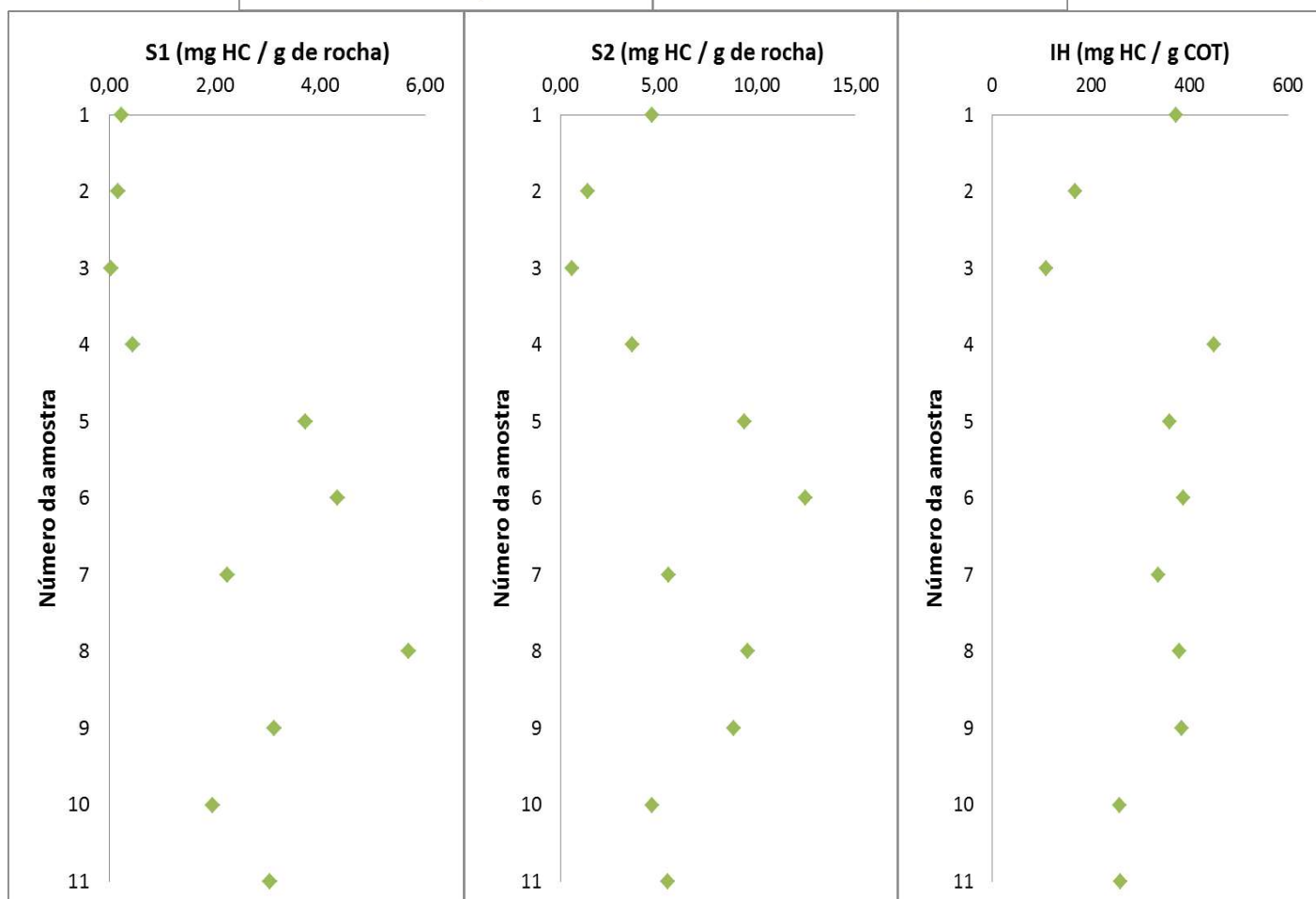
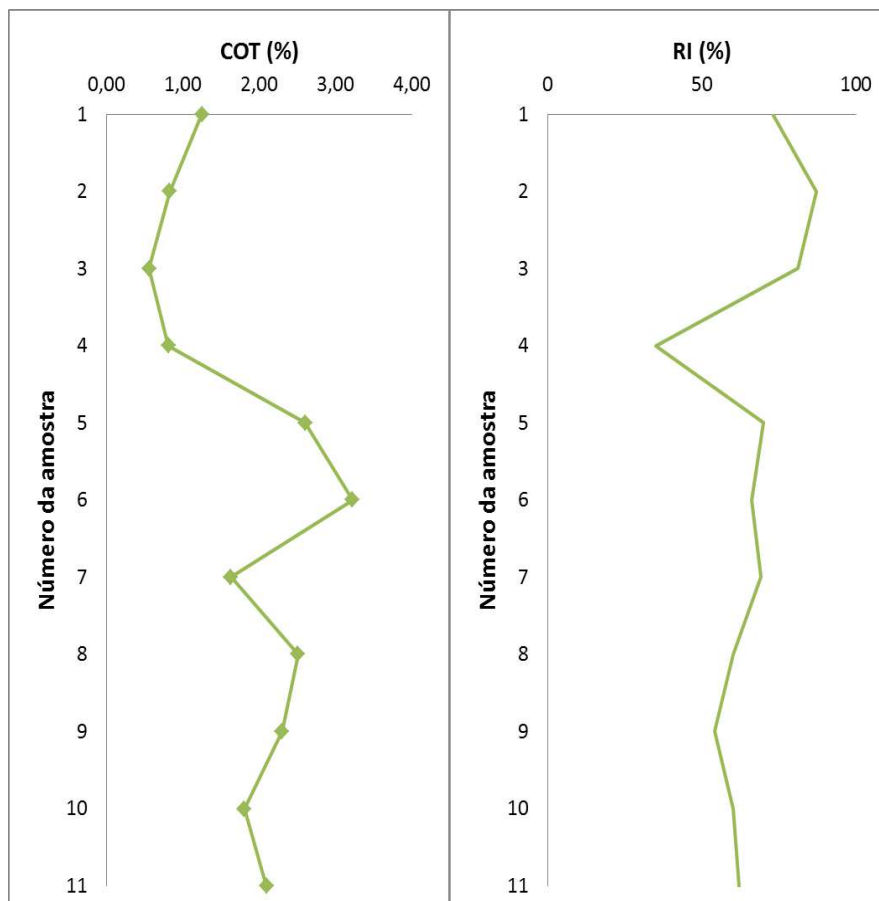


Figura 5 - Resultados obtidos a partir das análises geoquímicas – Amostras SUC III

Foram confeccionados diagramas binários IH x IO – tipo “*Van Krevelen*” (Espitalié *et al.* 1986; Peters, 1986) , a fim de determinar o tipo de querogênio de acordo com sua composição química.

As observar o diagrama para as amostras da Frente de Lavra II (Figura 6), percebe-se a existência de duas populações distintas, correspondente à divisão realizada acima. A variação observada ocorre devido à influência da soleira que impõe uma elevada maturação térmica as rochas e não está relacionada à origem da matéria orgânica.

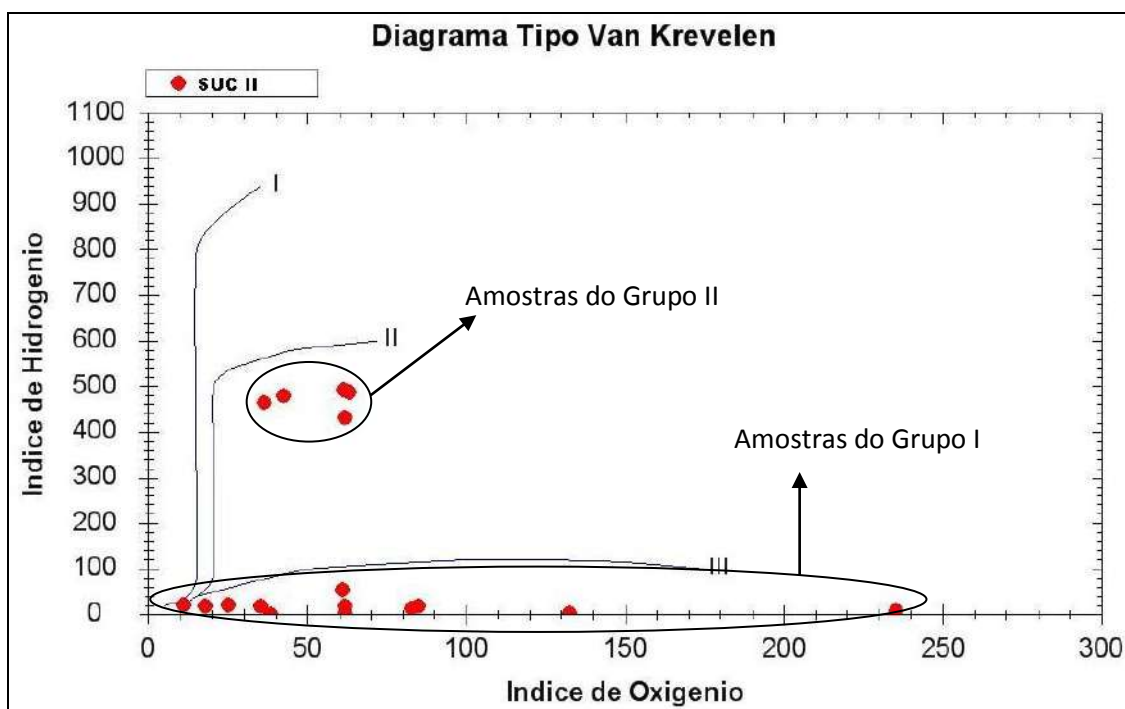


Figura 6 - Diagrama "tipo Van Krevelen" - Amostras SUC II

O resultado obtido para Frente de Lavra III (Figura 7) corrobora o fato de que as amostras possuem um único tipo de matéria orgânica, do tipo II, característico da formação Irati (Figura 6).

A dispersão encontrada na quantidade de oxigênio de cada amostra deve-se a variação faciológica e a presença de possíveis carbonatos reativos que liberariam mais oxigênio em relação às demais.

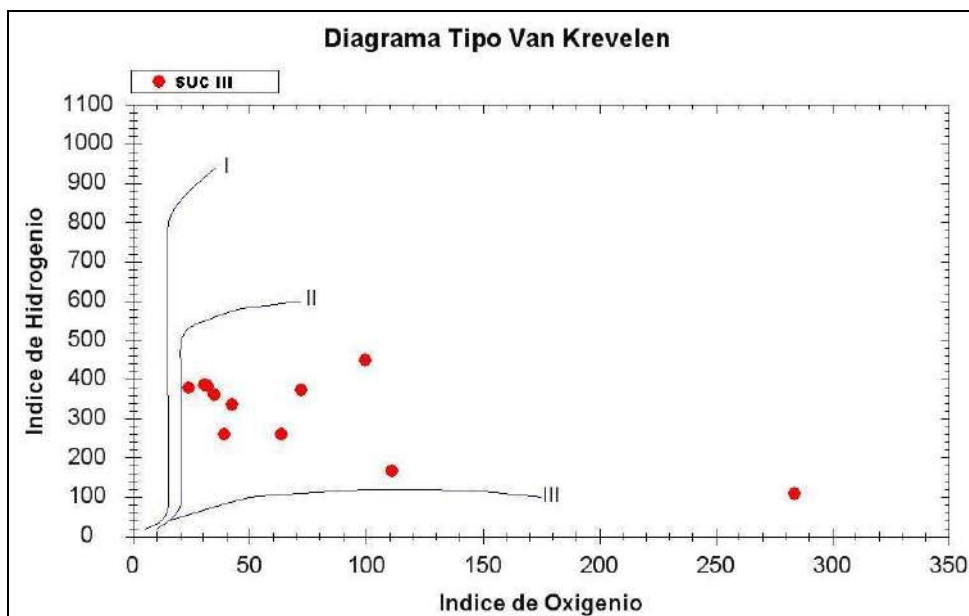


Figura 7 - Diagrama "tipo Van Krevelen" - Amostras SUC III

Segundo Langford & Blanc-Valleron (1990), uma maneira melhor para separar os tipos de matéria orgânica é correlacionar os parâmetros S_2 e COT (Figura 8), apresentando os mesmos resultados dos gráficos anteriores.

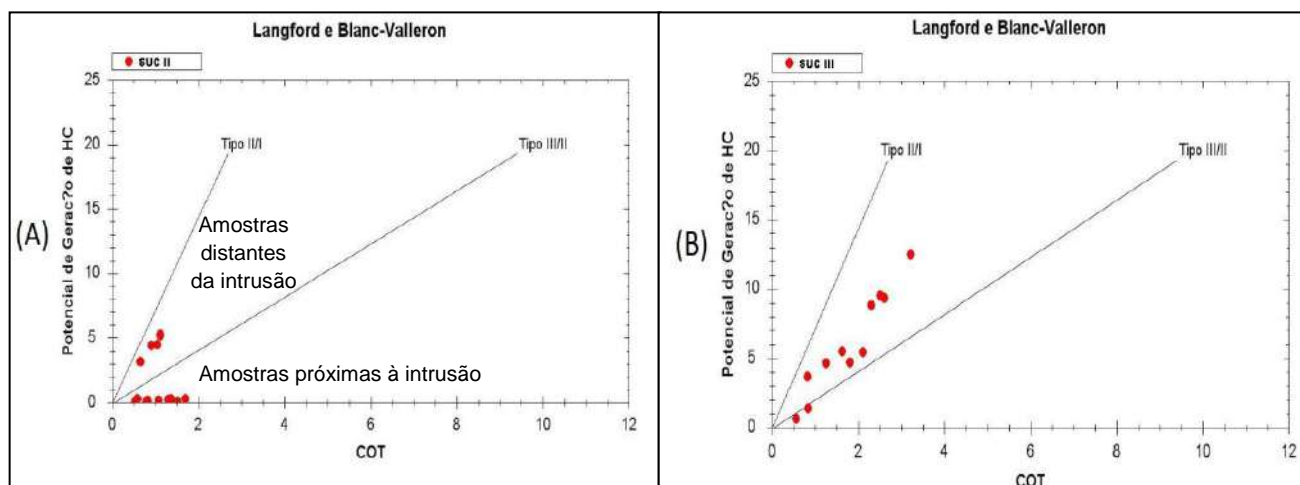


Figura 8 - Diagrama Langford & Blanc-Valleron –
(a) Amostras SUC II (b) Amostras SUC III

O perfil de temperatura máxima (T_{max}) com a distância da intrusiva foi obtido a partir dos dados de folhelhos (Figura 9). Observa-se o aumento brusco de sua maturação térmica com a proximidade do corpo de diabásio. A forma da curva, com exceção de dois possíveis “outliers” – os quais ocorrem devido a variação faciológica encontrada no local – indica o comportamento cinético da matéria orgânica submetida ao “stress” térmico do evento magmático intrusivo.

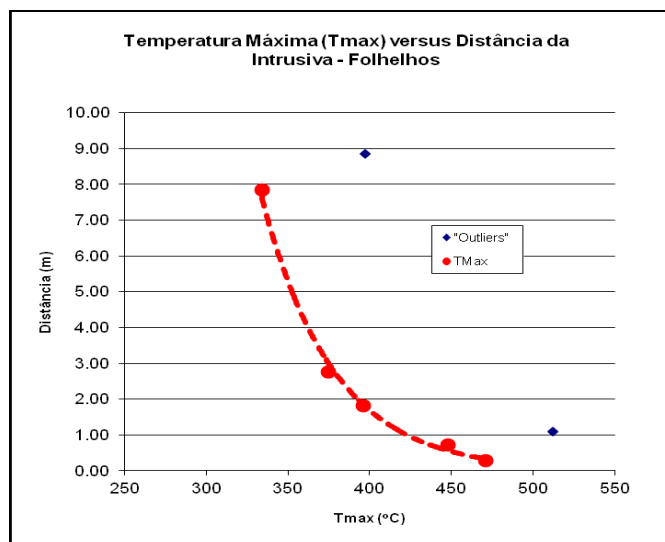


Figura 9 - Perfil de variação dos dados de Temperatura Máxima (Tmax) em folhelhos em função da distância da intrusiva - Frente de Lavra II

Reflectância da Vitrinita e Índice de Coloração de Esporos

Amostrou-se e analisou-se os dados de reflectância de vitrinitas em todas frentes de lavra por apresentarem condições de maturidade térmica distintas tendo sido analisadas um total de 11 amostras (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores de Reflectância de Vitrinita Medidos

Amostra	Dist. Intrusiva (m)	Ro (%)	OBS
SUC I 10	0,55		Sem Vitrinita
SUC I 15	1,15	1,67	
SUC II 30	12,7		Sem Vitrinita
SUC II 32	10,8		Sem Vitrinita
SUC II 33	9,85		Sem Vitrinita; Baixa Recuperação
SUC II 34	8,85		Sem Vitrinita; Baixa Recuperação
SUC II 35	7,85		Sem Vitrinita; Muito Betume
SUC III 11	-		Sem Vitrinita
SUC III 2	-		Sem Vitrinita
SUC III 7	-	0,26	Vitrodetrinita
SUC III 8	-	0,27	

Devido à ausência de vitrinita na maioria das amostras analisadas, esses resultados não são conclusivos, pois não há dados suficientes para determinar a influência da soleira na reflectância de vitrinita.

Entretanto, é possível observar que as amostras da Frente de Lavra III, com dados de vitrinita, apresentaram os menores resultados obtidos, caracterizando este intervalo como imaturo. Já a única amostra da Frente de Lavra I, com a reflectância de vitrinita medida, mostra

o aumento da reflectância com a proximidade da intrusiva, um valor elevado, correspondente a geração de gás úmido.

As amostras desse afloramento apresentam um ICE que varia de 4,0 a 10,0, sendo que os maiores valores estão relacionados à proximidade da intrusiva ígnea, diminuindo à medida que ocorre o distanciamento da mesma (Figura 10). Deve-se esperar o mesmo comportamento com relação aos dados de reflectância de vitrinitas.

Barnard *et al.* (1981) propuseram uma correlação dos dados de ICE com as temperaturas e paleotemperaturas calculadas através da refletividade da vitrinita. Na Tabela 1 pode-se observar os valores de reflectância de vitrinita equivalentes obtidos através do método de Barnard *et al.* (op. cit.) contra o medido.

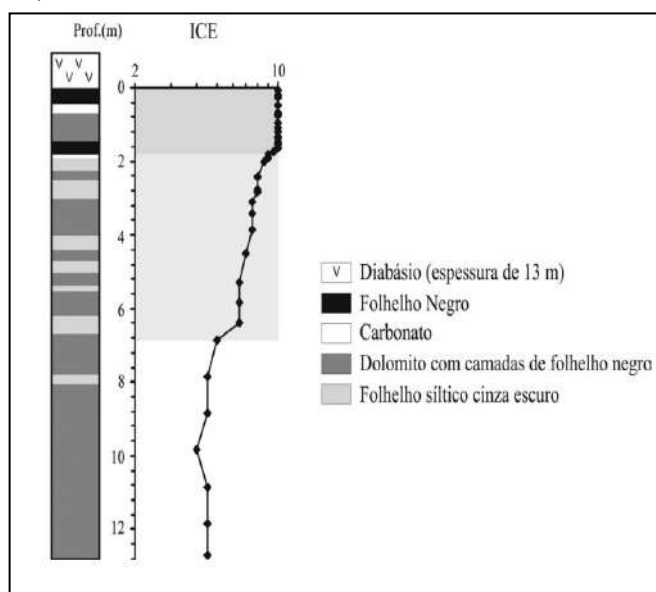


Figura 10 - Perfil de Evolução térmica da Frente de Lavra II. Souza *et al.* (2008).

Cromatografia a Gás

A análise da Cromatografia a Gás foi realizada na fração de saturados obtida através da Cromatografia Líquida.

Segundo alguns autores (Trigiis, 1986; Mello, 1992) os alcanos normais tem sua quantidade relativa modificada de acordo com a maturidade da rocha geradora, uma vez que, com o aumento da evolução térmica, ocorre o craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular, aumentando, portanto, a abundância relativa dos *n*-alcanos na faixa C₁₅ a C₁₇. (Figura 11).

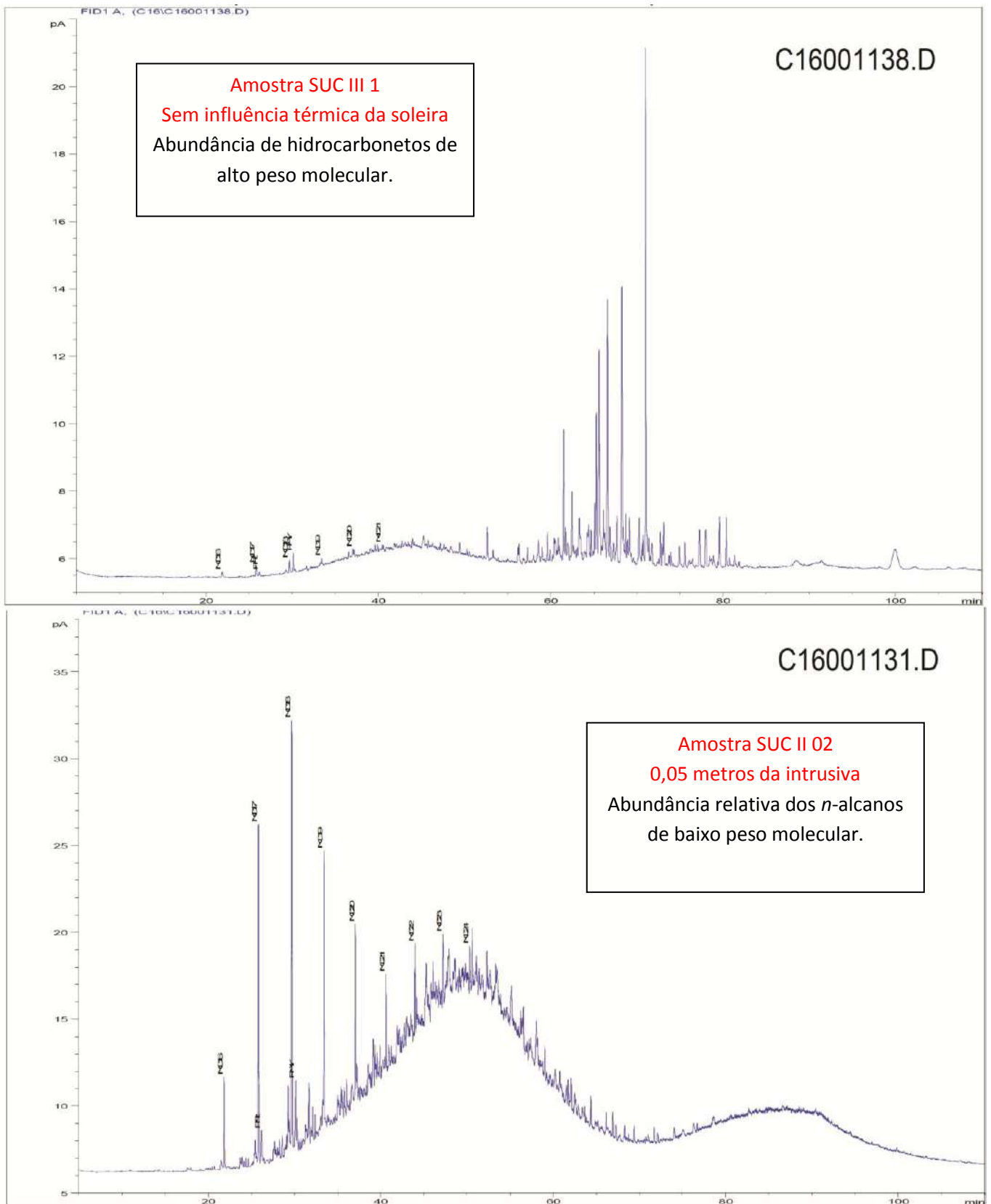


Figura 11 – Efeito térmico sobre os alcanos normais.

Biomarcadores

Os parâmetros moleculares obtidos pela análise por cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (biomarcadores), têm sido amplamente utilizados como indicadores de maturidade térmica (Peters *et al.*, 2005).

Mackenzie (1984) resumiu os diversos tipos de parâmetros orgânicos moleculares aplicados à caracterização da evolução térmica das rochas geradoras e utilizados em diversos trabalhos (e.g. Brosse & Huc, 1986; Triguíis, 1986; Goossens *et al.* 1988; Mackenzie *et al.* 1988, Mendonça Filho, 1994).

Para este trabalho foram selecionadas 3 razões escolhidas de biomarcadores para avaliação da maturação térmica.

- Razão $T_s/(T_s+T_m)$ – Segundo Seifert & Moldowan (1978), o trisnorneohopano (T_s) é mais resistente à degradação termal do que o trisnorhopano (T_m), com isso, espera-se aumentar os valores da razão $T_s/(T_s+T_m)$ com a evolução térmica.
- Razão $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ – A isomerização no C_{14} e C_{17} nos esteranos regulares C_{29} 20S e 20R ocasionam o incremento da razão $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ de acordo com o aumento da maturação térmica (Peters *et al.*, 2005).
- Razão $20S/(20S+20R)$ – A proporção da dessa razão eleva-se a 60% (valor aproximado do equilíbrio) com o aumento do grau de evolução térmica (Seifert & Moldowan, 1980), alcançando esta porcentagem antes do pico de geração de óleo. As medidas de isomerização dessas amostras foram realizadas no esterano C_{29} .

Os parâmetros obtidos com essa análise estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados ds parâmetros de maturação térmica a partir da quantificação dos biomarcadores

Amostra	Dist. Intrusiva	$\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$	$20S/(20S+20R)$	$TS/(TS+TM)$
SUC II 02	0.05	0.57	0.44	0.58
SUC II 04	0.28	0.53	0.38	0.52
SUC II 06	0.72	0.53	0.4	0.56
SUC II 10	1.32	0.4	0.34	0.54
SUC II 35	7.85	0.33	0.26	-
SUC II 34	8.85	0.27	0.3	0.21

Segundo Seifert & Moldowan (1986) o diagrama para o esterano C_{29} com as razões $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ contra $20S/20S+20R$ é particularmente efetivo na descrição da maturidade térmica de rochas geradoras e óleos. (Figura 12).

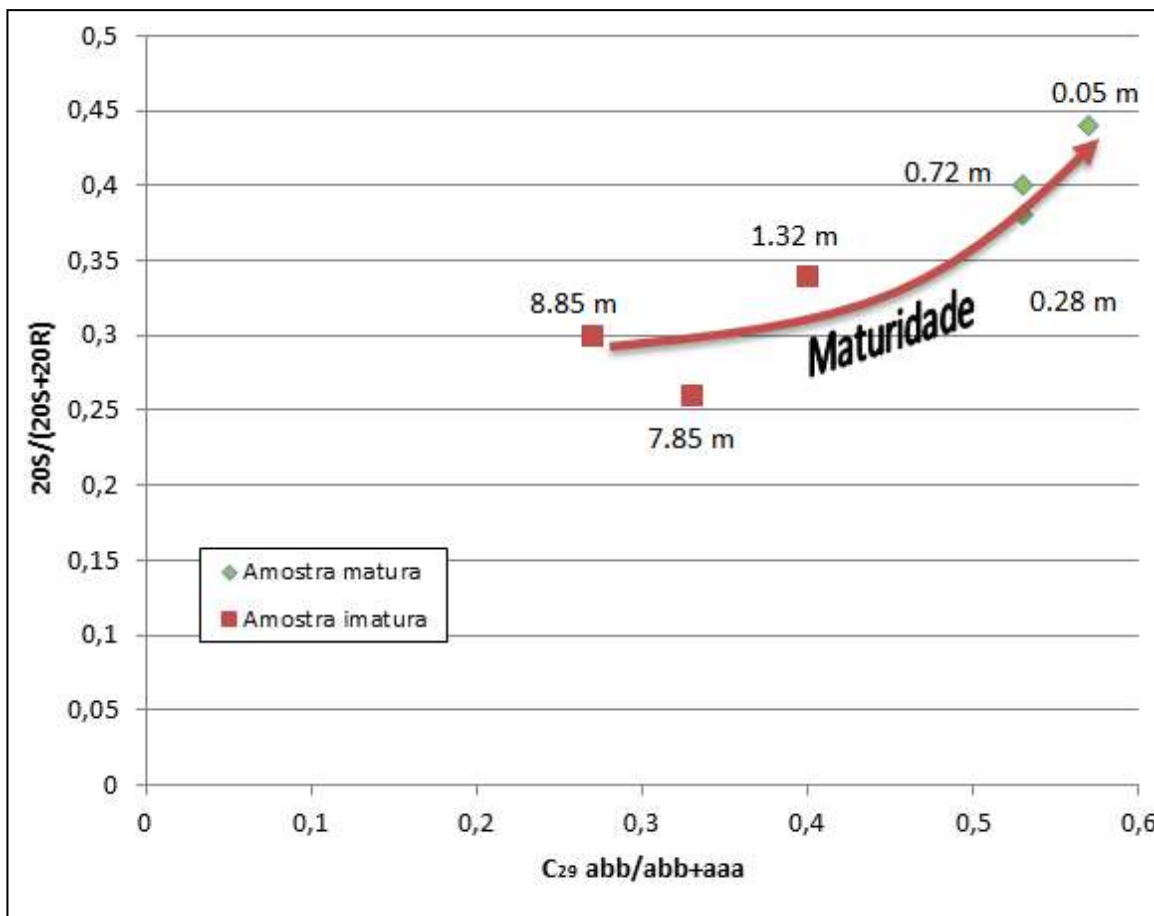


Figura 12 - Gráfico das razões $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ em relação à razão $20S/(20S + 20R)$, indicando o incremento na maturação térmica das rochas geradoras nas proximidades da intrusiva – Frente de Lavra II

De acordo com o gráfico acima, a influência térmica da soleira atingiu no máximo os sedimentos posicionados em uma distância máxima de 1,30 metros, pois as amostras mais distantes já apresentam características de imaturidade.

O comportamento dos parâmetros de maturidade relacionados à biomarcadores com a distância da intrusiva pode ser descrito pelo incremento dos valores das razões utilizadas próximos à soleira (Figura 13), reproduzindo em cerca de 12 m as variações que são esperadas em milhares de metros associadas à bacias sedimentares.

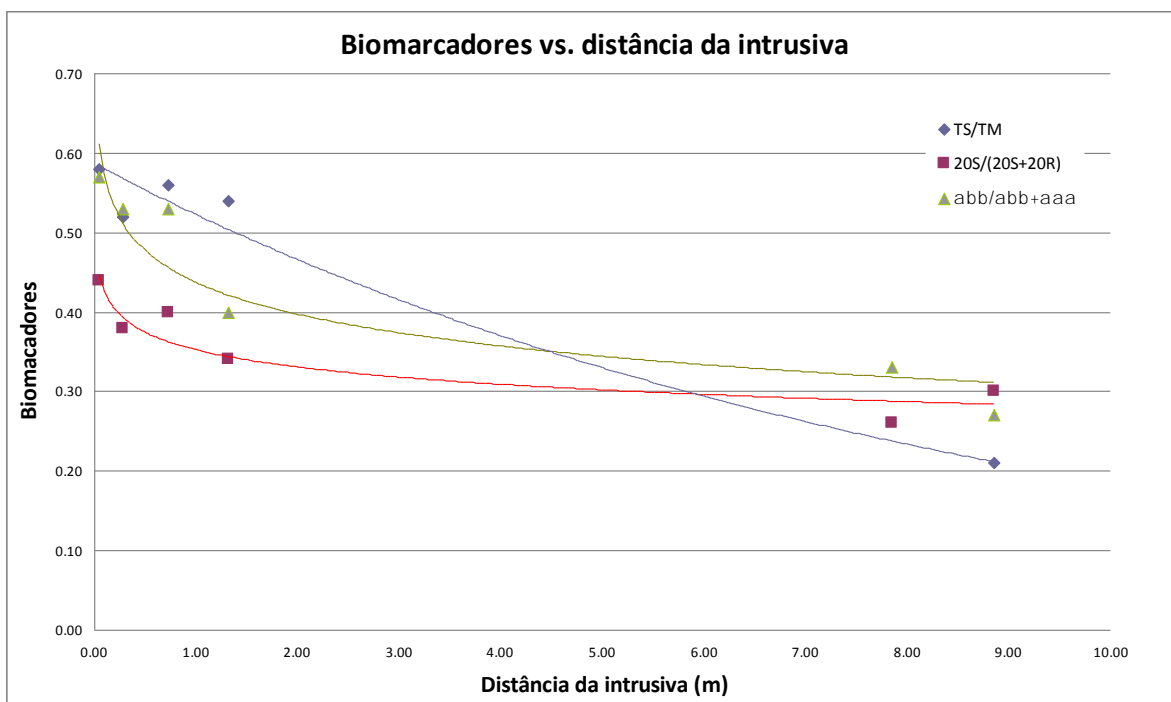


Figura 13 – Relação entre os biomarcadores e a distância da intrusão, mostrando o comportamento de acordo com o aumento da maturação térmica.

Para suprir a ausência de informações referentes a dados de reflectância de vitrinitas, utilizou-se como forma de correlação, além da vitrinita equivalente obtida através do ICE, os parâmetros de maturação moleculares presentes nos extratos de rochas geradoras (biomarcadores) indicados por Peters *et al.* (2005).

Estes dados foram correlacionados com o ICE e os valores deduzidos de reflectância de vitrinitas equivalentes. Por ser de natureza descontínua estes valores não se prestam a uma correlação precisa, em função da limitação desta ferramenta e não são condizentes com os dados de vitrinitas medidos para este cenário de evolução térmica (compare tabelas 1 e 3).

Tabela 3 - Correlação dos dados de Vitrinita Equivalente obtidos através do ICE e razão: 20S/(20S+20R)

Amostra	Distância	ICE	20S/(20S+20R)	Ro eq. (ICE)	Ro eq. (20S/(20S+20R))
SUC II 02	0.05	10	0.44	≥ 1.3	0.70
SUC II 04	0.28	10	0.38	≥ 1.3	0.65
SUC II 06	0.72	10	0.40	≥ 1.3	0.66
SUC II 10	1.32	10	0.34	≥ 1.3	0.58
SUC II 35	7.85	4.5	0.26	0.55	0.55
SUC II 34	8.85	4.5	0.30	0.55	0.56

Isótopos de Carbono

Os dados analisados correspondem às amostras submetidas à extração e são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado de Isótopos de Carbono

Amostra	Dist. Intrusiva (m)	$\delta^{13}\text{C}$
SUC II 02	0,05	-27,67
SUC II 04B	0,28	-27,06
SUC II 06A	0,72	-27,1
SUC II 10D	1,32	-27,46
SUC II 35	7,85	-26,56
SUC II 34	8,85	-25,76
SUC III 1	-	-26,1
SUC III 2	-	-25,69
SUC III 3	-	-24,21
SUC III 4	-	-25,89
SUC III 5	-	-25,36
SUC III 6	-	-24,14
SUC III 7	-	-24,47

As variações obtidas do $\delta^{13}\text{C}$ para os betumes extraídos nos experimentos de hidropirólise realizados nas amostras da Frente de Lavra II mostram um enriquecimento do isótopo mais leve (^{13}C) com a aproximação da soleira. Este comportamento é anômalo, pois geralmente ocorre a quebra preferencial das ligações ^{12}C - ^{12}C sobre ^{13}C - ^{12}C durante o aumento da evolução térmica (Franco *et al.*, 2003).

Todavia, observou-se que a razão GAM/H30 é diretamente proporcional ao $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 14). Esse fato explica o comportamento anômalo apresentado para essas amostras, tendo em vista que o gamacerano deriva de bactérias ciliadas, conhecidas como *green sulphur bacteria*, que fixa CO_2 através de um ciclo de Krebs invertido, gerando uma biomassa anormalmente enriquecida em ^{13}C (Quandt *et al.*, 1977, *apud* Damsté *et al.*, 1995).

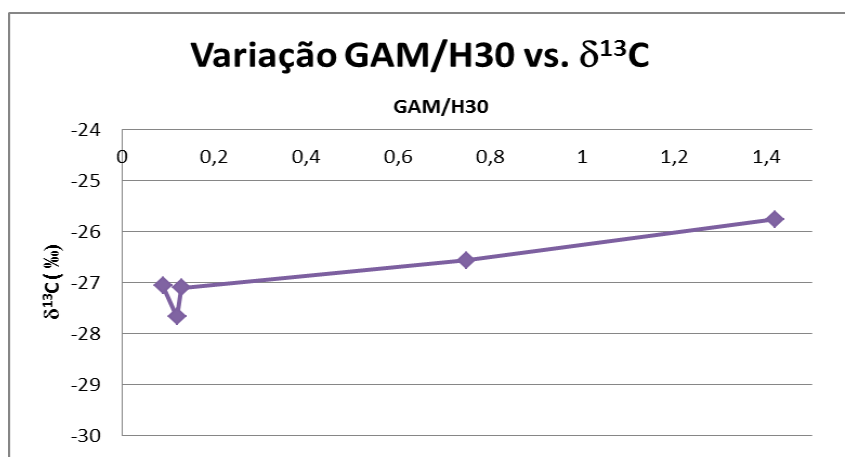


Figura 14 – Relação entre a razão GAM/H30 e $\delta^{13}\text{C}$, evidenciando a relação de direta proporcionalidade.

DISCUSSÃO

Para as amostras da Frente de Lavra I foi realizada apenas a análise de carbono orgânico total. Ao comparar os valores obtidos dessa frente com as da Frente de Lavra III, adotado no presente trabalho como os valores de *background* para área, a soleira afeta toda a seção exposta, convertendo a matéria orgânica em hidrocarbonetos gasosos, devido à temperatura elevada próximo ao contato com a intrusiva, depletando a quantidade da massa de carbono.

O afloramento da Frente de Lavra II é onde ocorre uma intrusiva com 13 metros de espessura, que afetou termicamente cerca de 6,85 m da seção analisada, segundo os resultados de ICE (Souza *et al.*, 2008), fato corroborado pelos dados obtidos com a Pirólise Rock-Eval.

Segundo Dos Anjos & Guimarães (2003) o metamorfismo de contato promovido pela intrusiva ígnea modificou a mineralogia preexistente nas rochas da Formação Irati até 6,5 m de distância da intrusiva. Esta constatação se deve à formação do talco e da calcita, através da reação da dolomita com quartzo ($3\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{CaCO}_3 + 3\text{CO}_2$).

A análise dos resultados de Potencial Gerador Residual (S_2) e Carbono Orgânico Total (COT) em função da distância da soleira na Frente de Lavra II aparentemente poderia sugerir fácies com comportamentos cinéticos ou propriedades térmicas distintas o que propiciaria a grande dispersão dos dados (Figura 4). Ao classificarmos estes dados de acordo com o tipo litológico predominante estas suposições são mais fáceis de visualizar (Figura 15). Em termos de valores absolutos, ocorre o aumento dos valores de S_2 residual com a distância da soleira segundo um aspecto aparentemente exponencial, individualizando-se uma curva distinta para cada litotipo. O mesmo parece ocorrer com os dados de COT, muito embora a sua variação não siga claramente um comportamento exponencial.

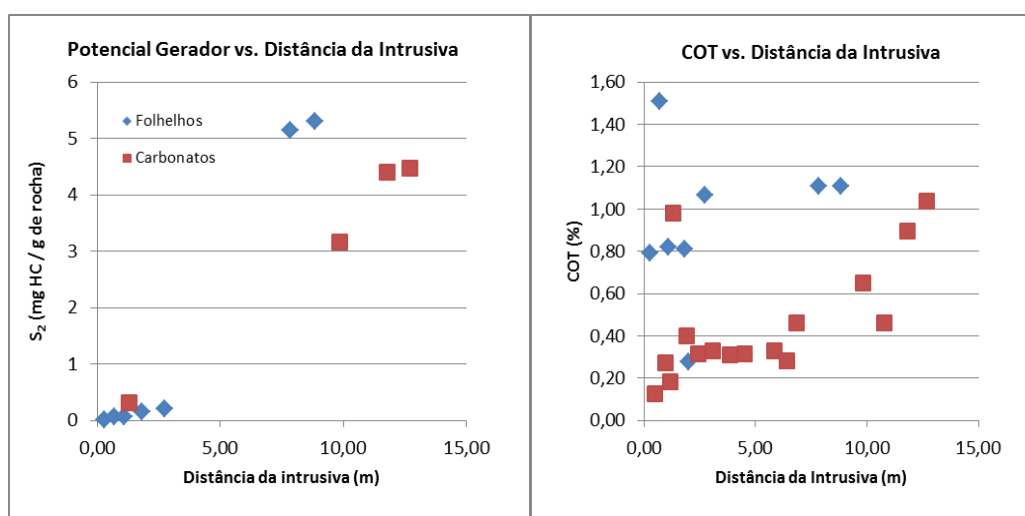


Figura 15 - Variação dos dados de Potencial Gerador Residual (S_2) e Carbono Orgânico Total (COT) segundo a distância da intrusiva, com a classificação segundo o tipo litológico hospedeiro da matéria orgânica predominante - Frente de Lavra II.

Contudo essa dispersão não foi constatada nos dados de Índice de Hidrogênio, que exibiram em conjunto uma única tendência segundo uma forma exponencial, com exceção do dado mais distal relativamente à soleira (Figura 16). Esta informação nos permite deduzir que as variações das razões entre S_2 e COT residuais nas duas fácies predominantes são idênticas, o que pode significar que a matéria orgânica contida nas mesmas apresenta mesmo comportamento cinético, porém com níveis de diluição sedimentar diferente.

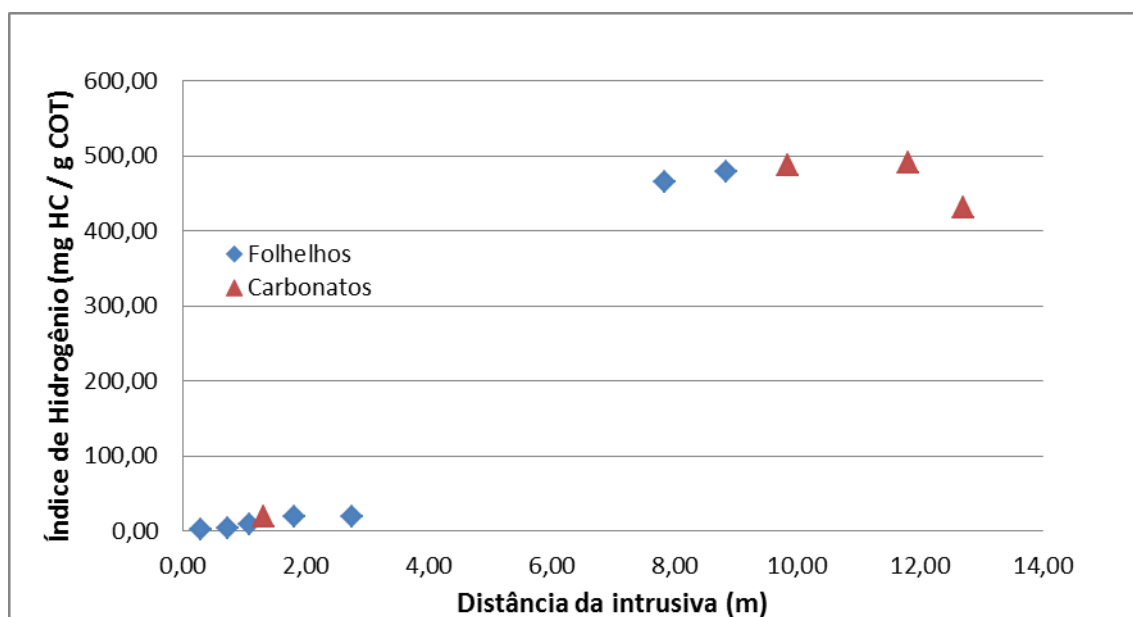


Figura 16 - Variação dos dados de Índice de Hidrogênio (IH) segundo a distância da intrusiva, com a classificação segundo o tipo litológico hospedeiro da matéria orgânica predominante - Frente de Lavra II.

CONCLUSÕES

O estudo realizado permitiu precisar os efeitos da maturação térmica nas rochas geradoras através de seus parâmetros geoquímicos, de suma importância para o entendimento do processo de geração do petróleo nas bacias sedimentares. Na região estudada, a bacia do Paraná, o fator condicionante no processo natural de geração nas rochas geradoras da formação Irati foi o efeito térmico, fornecido em parte pelas intrusivas ígneas (diques e/ou soleiras).

Observou-se que o calor imposto pelas soleiras às rochas foi o suficiente para a geração tanto de hidrocarbonetos gasosos, onde grande parte da matéria orgânica foi exaurida, quanto de hidrocarbonetos líquidos (Frente de Lavra II). Verificou-se em que grau esse calor adicional foi responsável pela diminuição do potencial gerador residual e carbono orgânico total com a proximidade da soleira. A aparente dispersão dos dados de S_2 e COT pode ser explicada pelos diferentes graus de diluição da matéria orgânica nos folhelhos e carbonatos hospedeiros, o que pode ser indicado pela pouca dispersão dos dados de índice de hidrogênio, sendo possível

admitir-se um comportamento cinético homogêneo para a rocha geradora submetida ao stress térmico da soleira.

Os parâmetros de maturação analisados sejam moleculares (biomarcadores e isótopos) ou óticos (índice de coloração de esporos e refletâncias de vitrinitas) foram afetados de forma semelhante aumentando nas proximidades da intrusiva. Esse cenário muda na região da Frente de Lavra III, onde todas as amostras de rochas geradoras foram consideradas imaturas, através das análises realizadas, corroborando o fato de que é necessária a presença desses corpos para que haja a geração do petróleo.

RECOMENDAÇÕES

Para trabalhos futuros, propõe-se a aquisição de novos dados de reflectância das vitrinitas, principalmente na região da Frente de Lavra II, que ficou pobremente amostrada. A realização de uma modelagem térmica deverá propiciar a calibração destes parâmetros e fornecer histórias de térmica compatíveis. Estas histórias podem ser utilizadas em inversões matemáticas de parâmetros cinéticos, sejam para as rochas geradoras, ou mesmo, para os parâmetros de maturação investigados.

Agradecimentos

Agradeço ao Projeto CNPq/CTPETRO 2001/2002 – UnB/UFRJ pela liberação das amostras. Ao meu orientador João Graciano Mendonça Filho por uma orientação clara e exata; ao meu coorientador Luiz Felipe Carvalho Coutinho pela orientação dedicada e paciente. Ao corpo técnico e ao gerente Mário Duncan Rangel da Gerência de Geoquímica Orgânica do CENPES/PETROBRAS por todas as análises efetuadas e pela oportunidade de estágio na área de geoquímica orgânica, respectivamente. Ao geólogo Igor Viegas A.F. de Souza pelas discussões e apoio referentes à pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Aquino Neto F. R., Trendel J. M., Restle A., Connan J., Albrecht P. A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum”. In: Bjoroy, M. *et al.* (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. New York: J. Wiley and Sons, pp. 125-134.
- Araújo L. M.; Trigüis J. A. 1996. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas nas rochas geradoras da Formação Irati/Membro Assistência. Curitiba: Petrobras. E&P. NEXPAR. GEINT. 2 v.il. Relatório técnico.
- Araújo L.M., Trigüis J.A., Cerqueira J.R., Freitas C.S. 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello M.R. & Kats B.J. (eds.) *Petroleum system of South Atlantic margins*. AAPG Memoir 73:377-402.
- Barnard P.C., Collins A.G., Cooper B.S. 1981. Generation of hydrocarbons – time, temperature and source rock quality. In: Brooks J. (eds.) *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. London, Academic Press, 337-342.
- Brosse E., Huc A. Y. 1986. Organic Parameters as Indicators of Thermal Evolution in the Viking Graben. *Col. Seminaire*, 44:517-530.
- Corrêa L.M.S.A. & Pereira E. 2005. Estudo da distribuição das intrusões mesozóicas e sua relação com os sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná. In: *Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, 3, Cabo Frio, Anais, p. 21-26.
- Daemon R.F. & Quadros L.P. 1970. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 24., 1970, Brasília. Anais...Brasília, Sociedade Brasileira de Geologia, 1970. p. 359-412.
- Dos Anjos C.W.D. & Guimarães E.M. 2003. Evidências de Metamorfismo de Contato nas Rochas da Formação Irati, em Goiás. In: *SBGeoq., Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 9, Belém, PA, Anais, p.587-589.
- Espitalié J., Deroo G., and Marquis F. 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 41:73-89
- Goossens H., Due A., Leeuw J. W., Van Der Graaf B., Schenck P. A.1988. The pristane formation index, a new molecular maturity parameter. A simple method to assess maturity by pyrolysis / evaporation - gas chromatography of unextracted samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:1189-1193.
- Goulart E.P., Jardim N.S. 1982. Avaliação geoquímica das formações Ponta Grossa e Irati-Bacia do Paraná. In: *Paulipetro, Geologia da Bacia do Paraná: reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos*. São Paulo, p.41-74.
- Hachiro J. & Coimbra A.M. 1991. Sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. In: *SBG, Simpósio de Geologia do Sudeste*, 2, Atas, p. 405-413.
- Hachiro J. 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. São Paulo, 196 p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- Langford F. F. and Blanc-Valleron M.-M. 1990 Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 74, 799–804.
- Mackenzie A. S., Leythaeuser D., Altebäumer F. J., Disko, U., Rullkötter J. 1988. Molecular Measurements of Maturity for Lias “g” shales. In N. W. Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52:1145-1154.
- Milani E.J., França A.B., Schneider R.L. 1994 Bacia do Paraná. *Boi. Geoc. Petrobrás*, 8(1):69-82.
- Milani E.J.; Melo, J.H.G.; Souza, P.A.; Fernandes L.A.; França, A.B. 2007. Bacia do Paraná, *Boletim de geociências da Petrobras* v.15, n.2, p. 265-287, maio/nov.
- Mello, M. R. (1992). *Workshop on Practical Applications of Biological Markers in Petroleum Exploration*. Rio de Janeiro : Cenpes/Divex/Segeq Petrobrás
- Mendonça Filho J.G. 1994. Estudo Petrográfico e Organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 248 p.
- Padula V. T. 1969. Oil-Shale of Permian Irati Formation, Brazil. *AAPG Bull.* 53(3):591-602.
- Peters K. E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *Amer.Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 70, 318–32
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M., 2005, *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1155 p
- Santos R.V., Souza P.A., Alvarenga C.J.S., Dantas E.L., Pimentel M.M., Oliveira C.G., Araújo L.M. 2006. Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, 9:456-463.
- Santos Neto E.V. 1993. Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da seqüência carbonatopelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná. *MsC Thesis, Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 203 p.
- Schneider R.L., Muhlmann H., Tommasi E., Medeiros R.A., Daemon R., Nogueira A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: *Congr.Bras.Geol.*, 28, Porto Alegre, 1974. *Anais...* Porto Alegre, SBG, V.1, p.41-65.
- Seifert W.M. & Moldowan J.M. 1978, Application of steranes, terpanes, and non aromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42:79-95.
- Seifert W. K., Moldowan J. M. 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas A. G.; Maxwell J. R. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. Oxford: Pergamon. p. 229-237

- Seifert W. K., Moldowan J. M. 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. In: R.B. Johns (Ed). Biological Markers in Sedimentary Record. Methods in Geochemistry and Geophysics, Elsevier. p. 261-290.
- Souza I.V.A.F., Mendonça Filho J.G., Menezes T.R. 2008. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v.38, n.2, p.11.
- Tissot B.P. & Welte D.H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2 ed., Berlin: Springer-Verlag, 699p.
- Trigüis J. A. 1986. An Organic Geochemistry Investigation of Heat – Effectuated Sediments in the Paraná Basin (Brazil). NewCastle: Organic Chemistry Unit. Department of Geology. University of NewCastle. (Ph. D. Thesis). 203p.
- Zalán P.V, Wolff S., Conceição J.C.J., Astolfi M.A.M., Vieira I.S., Appi V.T., Zanotto O.A.1987. Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná. III Simp.Sul-Bras.Geol., v.1,p.441-473.

Anexo I

Sigla	Dist. Intru (m)	COT	RI	S1	S2	S3	TMax	IH	IO	IP
SUC I 01A	0,25	0,04	3,00							
SUC I 01B	0,75	0,06	24,00							
SUC I 04	0,02	0,03	71,00							
SUC I 05	0,04	0,02	80,00							
SUC I 07	0,25	0,03	74,00							
SUC I 08	0,32	0,03	36,00							
SUC I 09	0,45	0,09	2,00							
SUC I 10	0,55	0,08	53,00							
SUC I 12	0,75	0,10	60,00							
SUC I 13A	0,87	0,03	28,00							
SUC I 13B	0,92	0,12	9,00							
SUC I 13C	0,97	0,07	9,00							
SUC I 14	1,05	0,32	56,00							
SUC I 15	1,15	0,31	49,00							
SUC I 16A	1,3	0,06	96,00							
SUC II 02	0,05	1,48	96,00	0,03	0,01	0,57	325	1	38	0,75
SUC II 04B	0,28	0,79	86,00	0,07	0,02	0,49	471	3	62	0,78
SUC II 05A	0,48	0,13	35,00							
SUC II 05B	0,68	0,08	21,00							
SUC II 06A	0,72	1,51	60,00	0,08	0,06	2,00	448	4	132	0,57
SUC II 06B	0,75	0,53	46,00	0,10	0,09	0,45	386	17	85	0,53
SUC II 07	0,95	0,27	19,00							
SUC II 08	1,09	0,82	48,00	0,07	0,07	1,93	512	9	235	0,50
SUC II 09	1,18	0,19	19,00							
SUC II 10D	1,32	1,70	71,00	0,43	0,32	1,05	421	19	62	0,57
SUC II 11	1,82	0,81	100,00	0,07	0,16	0,09	396	20	11	0,30
SUC II 12	1,92	0,40	100,00							
SUC II 13	2,05	0,28	12,00							
SUC II 14	2,42	0,31	28,00							
SUC II 15A	2,75	1,06	95,00	0,20	0,20	0,19	375	19	18	0,50
SUC II 16	3,1	0,33	25,00							
SUC II 17	3,85	0,31	19,00							
SUC II 18	4,5	0,32	29,00							
SUC II 19	5,85	0,33	30,00							
SUC II 20	6,4	0,28	27,00							
SUC II 30	12,7	1,04	28,00	0,26	4,47	0,64	410	431	62	0,05
SUC II 31	11,8	0,90	25,00	0,32	4,40	0,55	409	491	61	0,07
SUC II 32	10,8	0,46	53,00							
SUC II 33	9,85	0,65	23,00	0,23	3,16	0,41	399	487	63	0,07
SUC II 34	8,85	1,11	38,00	0,56	5,30	0,47	397	479	42	0,10
SUC II 35	7,85	1,11	43,00	1,59	5,14	0,40	334	465	36	0,24
SUC II 36	6,85	0,46	38,00							
SUC PIII 61	-	1,25	73,00	0,24	4,66	0,90	418	373	72	0,05
SUC PIII 62	-	0,83	87,00	0,17	1,39	0,92	425	168	111	0,11
SUC PIII 63	-	0,56	81,00	0,04	0,61	1,58	421	110	284	0,06
SUC PIII 64	-	0,81	35,00	0,44	3,66	0,81	408	450	100	0,11
SUC PIII 65	-	2,60	70,00	3,73	9,37	0,90	314	360	35	0,28
SUC PIII 66	-	3,22	66,00	4,34	12,48	0,98	325	387	30	0,26
SUC PIII 67	-	1,63	69,00	2,24	5,48	0,69	320	337	42	0,29
SUC PIII 68	-	2,51	60,00	5,69	9,53	0,60	309	379	24	0,37
SUC PIII 69	-	2,30	54,00	3,13	8,82	0,73	322	384	32	0,26
SUC PIII 70	-	1,81	60,00	1,96	4,68	1,15	314	259	64	0,30
SUC PIII 71	-	2,10	62,00	3,06	5,44	0,82	309	259	39	0,36