

# UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA INSTITUTO DE GEOCÊNCIAS CURSO DE GEOLOGIA

AYANA SOUZA DA SILVA

# GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, REGIÃO DO MUNICÍPIO DE DOM AQUINO, MATO GROSSO, BRASIL.

Salvador, 2019

# AYANA SOUZA DA SILVA

# GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, REGIÃO DE DOM AQUINO, MATO GROSSO, BRASIL.

Monografia apresentada ao Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Dra. Ilene Matanó Abreu Co-Orientador: Prof. MSc. Roberto Rosa da Silva

Salvador 2019 TERMO DE APROVAÇÃO

AYANA SOUZA DA SILVA

# GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, REGIÃO DE DOM AQUINO, MATO GROSSO, BRASIL.

Trabalho final de graduação aprovado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em geologia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinado:

> 1º Examinador – Prof (a). Dr (a). Ilene Matanó Abreu Universidade Federal da Bahia

2° Examinador – Prof. MSc. Roberto Rosa da Silva Universidade Federal da Bahia

3° Examinador – Prof. MSc. Diego Nery do Amaral Universidade Federal da Bahia

4° Examinador - MSc. Lauro Tiago Souza Santos Universidade Federal da Bahia

Salvador, 22 de novembro de 2019.

Souza da Silva, Ayana GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, REGIÃO DE DOM AQUINO (MT), BRASIL / Ayana Souza da Silva. -- Salvador, 2019. 47 f. : il Orientador: Ilene Matanó Abreu. Coorientador: Roberto Rosa da Silva. TCC (Graduação - Geologia) -- Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2019. 1. Geoquímica Orgânica. 2. Bacia do Paraná. 3. Formação Ponta Grossa. I. Matanó Abreu, Ilene. II. Rosa da Silva, Roberto. III. Título.

"Se quer ir rápido vá sozinho. Se quer ir longe vá em grupo." Provérbio Africano

# AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Supremo Deus por todas as conquistas e oportunidades que tive na vida, dentre elas a permissão de ter conseguido ingressar na UFBA e hoje poder estar concluindo esta etapa.

Agradeço à minha família, minha base e minha fortaleza, que me deu forças, apoio e amparo durante essa caminhada. Sou grata em especial aos meus pais, Elenildes e Sizenando, e à minha madrinha Elinalva, que são os grandes responsáveis pela minha criação e educação. Não teria chegado tão longe se não fosse por eles.

Imensa gratidão à Luís Gabriel, que se tornou meu ponto de segurança, sempre me ouvindo, me amparando, aguentando meus surtos e reclamações, me dando suporte, e tentando sempre me mostrar que nenhum problema é tão grande que eu não possa resolver, e que nenhuma jornada é tão longa que não possa ser cumprida.

Sou grata aos meus amigos da infância, em especial à Leticia, Yslas, Priscila e Vinicius, que foram os que mais reclamaram da minha ausência durante a correria da graduação, mas foram os que mais me salvaram dos "excessos" com divertidas noites de pizza, cinema em casa ou simplesmente encontro entre amigos.

Agradeço a todos os mestres, professores, e funcionários dos IGEO que contribuíram direta ou indiretamente com minha formação.

Dos presentes que a Universidade me deu, sou grata às minhas primeiras amigas de jornada, Vitória, Shaila, Ariana e Tuane, minhas companheiras, sempre dispostas a ouvir, e sempre prontas pra me proporcionar um ombro amigo ou uma divertida noite de resenhas, seja em casa, ou num bar caraoquê.

Agradeço a todos os amigos que conquistei ao longo desses anos, e que deixaram a rotina mais divertida, a carga mais leve e a graduação mais saborosa. À Tarcio, meu grande amigo, sempre disposto a me ajudar e a gastar horas ao telefone pra me ouvir desabafar. Ao meu grupo maravilho, Gabriela (minha musa fitness), Alessandra (Alê), Roberto (popozão, vamo se amar!) e Suellen (Sussuh, Suzerllen, Suerlen, Sueli). Vocês têm um espaço particular no meu coração. Ao meu filho Benito, que por muitas vezes testou minha paciência, mas sempre esteve ao meu lado desde as primeiras dificuldades, sendo sempre carinhoso em sua brutalidade e leal.

Sou imensamente grata as minhas vacas, Carmen e Cristine. Eu absolutamente não teria conseguido sem vocês. Vocês cuidaram de mim, me ampararam, inspiraram, acreditaram em

mim e me mostraram que eu tenho a capacidade de ir além, mesmo quando eu não acredito nisso. Agradeço também a Anderson (Bê Lindo de Carmen) por todo suporte com minhas dificuldades com cálculo, e a tia Julie, minha enfermeira EAD, que se preocupou comigo todas as vezes que adoeci em campo.

Agradeço aos orientadores, Ilene Matanó e Roberto Rosa, por dedicarem um pouco de tempo com correções e sugestões que para mim foram essenciais. Lembranças e gratidão aos meus "co-orientadores não oficiais" Cíntia e Lauro, que me tiraram duvidas, fizeram correções de trabalho, me orientaram, me defenderam e me ajudaram sempre que possível.

Minha gratidão a equipe do NEA/LEPETRO (professores e técnicos), que ao longo do último ano me transmitiram conhecimentos que são diferenciais para minha formação. Iguais agradecimentos devo aos amigos que conquistei no laboratório Flávia, Neila, Neiva, Larissa, e em especial a Diego, que no último ano foi amigo, "orientador", professor, mestre e anjo ao mesmo tempo. Meus agradecimentos ao projeto GEOQPETROL, a CNPQ e a UFBA pela concessão da bolsa.

E por fim, agradeço a todos os colegas e pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram nessa caminhada.

# **RESUMO**

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar a Formação Ponta Grossa através da geoquímica orgânica a partir de 18 amostras coletadas na Pedreira Dom Aquino, localizada na região do município de Dom Aquino, Estado de Mato Grosso. Os dados de carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel denotam que as amostras em estudo tratam-se de folhelhos com baixa quantidade de carbonato, baixa quantidade de matéria orgânica, depositados sob altas condições de oxidação, refletindo condições de baixa produção e/ou preservação da matéria orgânica. Os resultados da pirólise Rock-Eval revelam evidências de baixa geração de hidrocarbonetos e baixa potencialidade do afloramento em estudo. O reduzido potencial caracteriza-se pelos diminutos valores de COT, S2, além do parâmetro S1+S2 <2 em todas as amostras estudadas. Esses valores justificam a não geração de grandes volumes de hidrocarbonetos de forma natural. Plotando os valores de IH e IO no diagrama tipo Van Krevelen pode-se constatar que a matéria orgânica presente é do Tipo III/IV, estando degradada e oxidada. Os valores de isótopos de carbono indicam que a fonte da matéria orgânica varia, sendo a contribuição ora continental, ora marinha.

Palavras-Chave: Bacia do Paraná, Formação Ponta Grossa, Geoquímica orgânica.

# ABSTRACT

The present work aimed to characterize the Ponta Grossa Formation through organic geochemistry from 18 samples collected at the Dom Aquino Quarry, located in the region of Dom Aquino municipality, Mato Grosso State. The total organic carbon, total sulfur and insoluble residue data show that the samples under study are shales with low carbonate, low organic matter, deposited under high oxidation conditions, reflecting low production conditions and / or preservation of organic matter. Rock-Eval pyrolysis results reveal evidence of low hydrocarbon generation and low outcrop potentiality under study. The low potential is characterized by the small values of COT, S2, besides the parameter S1 + S2 <2 in all studied samples. These values justify not generating large volumes of hydrocarbons naturally. Plotting the IH and IO values on the Van Krevelen diagram shows that the organic matter present is Type III / IV, being degraded and oxidized. The carbon isotope values indicate that the source of organic matter varies, being the contribution sometimes continental, sometimes marine.

1

Keywords: Paraná Basin, Ponta Grossa Formation, Organic Geochemistry.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudo	14
Figura 2: Ciclo de análise e exemplo de pirograma obtido como resultado da Pirólise Rock-Eval	21
Figura 3: Diferentes processos de transformação da matéria orgânica em petróleo	23
Figura 4: Diagrama do tipo Van Krevelen	25
Figura 5: Mapa de Localização da Bacia do Paraná	29
Figura 6: Mapa de localização da área de estudo	30
Figura 7: Carta Estratigráfica simplificada da bacia do Paraná	31
Figura 8: Localização da Sequência Devoniana no Paraná, com as respectivas Formações	33
Figura 9: Fluxograma ilustrativo do processo analítico utilizado	37
Figura 10: Perfis representativos dos parâmetros geoquímicos dos pontos de coleta, destacando	OS
intervalos de classificação definidos por Peters & Cassa (1994)	38
Figura 11: Diagrama do tipo Van Krevelen com distribuição das amostras analisadas	40
Figura 12: Relação entre valores de Índice de Hidrogênio (IH) e Resíduo Insolúvel (RI) para amostr	ras
de folhelhos da Formação Ponta Grossa, com indicações das condições ambientais sugeridas	40
Figura 13: Relação entre o COT e isótopos de carbono	42

# LISTA DE FOTOGRAFIA

Fotografia 1: Coleta de amostras da seção DA01 na Região de Dom Aquino, Mato Grosso......35

# LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Potencial petrolífero de rochas geradoras em função do COT (%)	18
Quadro 2: Classificação dos valores de S1, S2 e S1+S2	22
Quadro 3: Classificação de maturação a partir do índice S1/(S1+S2)	22
Quadro 4: Classificação de maturação a partir dos valores de Tmax	23
Quadro 5: Potencial gerador da matéria orgânica em função do índice de hidrogênio	26

# LISTA DE TABELA

Tabela 1:Resultados das análises de COT, RI, Enxofre Total, Pirólise Rock-Eval e Isótopos de	
Carbono	37

# SUMÁRIO

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	12
CAPITULO 2 – ESTADO DA ARTE	15
2.1 GEOQUÍMICA ORGÂNICA	15
2.2 ROCHA GERADORA	15
2.3 MATÉRIA ORGÂNICA	16
2.4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL	17
2.5 RESÍDUO INSOLÚVEL	18
2.6 ENXOFRE TOTAL	19
2.7 PIRÓLISE ROCK-EVAL	19
2.7.1 APLICAÇÃO DOS PARAMETROS OBTIDOS NA PIRÓLISE	21
2.8 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO	26
CAPITULO 3 - ARTIGO	28
3.1 INTRODUÇÃO	29
3.1.1 EVOLUÇÃO TECTONO-ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ	31
3.1.2 FORMAÇÃO PONTA GROSSA	32
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
3.3.1 RESIDUO INSOLÚVEL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E ENXOFRE TOTAL	38
3.3.2 PIRÓLISE ROCK-EVAL	39
3.3.3 ISÓTOPOS DE CARBONO	41
3.4 CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
ANEXO A – REGRAS DE FORMATAÇÃO DA REVISTA ANUÁRIO DO IGEO - UFRJ	48

O petróleo é um combustível fóssil que constitui a principal fonte de energia consumida pela sociedade contemporânea, além de apresentar muitas utilidades e aplicações, caracterizando-se por ser matéria-prima e/ou constituinte de diversos produtos. Assim, o petróleo é o recurso energético responsável por boa parte das divisas que integram a economia nacional e internacional. As descobertas e atividades dos últimos anos relacionadas aos reservatórios do pré-sal tem atraído empresas de diversas partes do mundo interessadas em investir nesse segmento nas bacias sedimentares brasileiras (MARTINS et al., 2015).

A aplicação da geologia à pesquisa do petróleo e gás natural visa explicar o porquê da ocorrência ou não de hidrocarbonetos em determinada localidade. Entre os ramos utilizados por essa ciência está a geoquímica do petróleo, definida como a aplicação de métodos químicos aos estudos de fenômenos da geologia (HUNT, 1995).

As técnicas de geoquímica orgânica têm sido utilizadas para caracterizar rochas geradoras objetivando descobrir novas jazidas de óleo e/ou gás. A caracterização de rochas geradoras de hidrocarbonetos é uma ferramenta fundamental para a avaliação dos riscos exploratórios, uma vez que a ocorrência de intervalos ricos em matéria orgânica é um prérequisito essencial para formação de acumulações de óleo ou gás (MENEZES et al., 2008).

Além disso, a utilização e a interpretação dos resultados analíticos de geoquímica orgânica compreende uma das etapas mais importantes para o sucesso da exploração petrolífera, uma vez que esses dados possibilitarão o conhecimento de sistemas deposicionais, da história de soterramento, do timing de geração e quantidade de hidrocarbonetos gerados, da composição do petróleo, do tipo de querogênio, da eficiência de expulsão de hidrocarbonetos, bem como a obtenção de informações sobre as propriedades da fração orgânica e sua interação com a fração mineral (MENEZES et al., 2008).

Vários trabalhos científicos vêm sendo realizados com o objetivo de caracterizar a Bacia do Paraná, utilizando parâmetros geoquímicos e/ou petrográficos para entender e explicar os processos de geração e migração de petróleo deste grande sistema deposicional (SILVA, 2007). A Bacia do Paraná possui uma grande variabilidade geológica e em alguns extratos já foram encontradas significativas quantidade de matéria orgânica capazes de gerar hidrocarbonetos, evidenciando um grande potencial petrolífero, caracterizando essa bacia como uma possível área de investimento para exploração e produção de petróleo (MILANI, 1992). Esta bacia se destaca pela sua localização em uma região altamente industrializada, possuindo assim vantagens exploratória em relação às demais, devido a sua logística e ao grande mercado consumidor próximo da região, não sendo necessário onerosos investimentos para a sua exploração e produção. Por outro lado, a grande cobertura basáltica e baixa densidade de estudos geológicos e sísmico são fatores limitantes a sua exploração, o que torna difícil capital internacional disposto a pagar os riscos (MORELATTO, 2017).

A Formação Ponta Grossa concentra uma das principais rochas geradoras da Bacia do Paraná e tem sido estudada desde do final do século XIX de maneira continua e abordando diversos aspectos como: paleontologia, sedimentologia, estratigrafia, geoquímica e hidrologia. Do ponto de vista geológico, foi comprovada a presença dos sistemas petrolíferos envolvendo a Formação Ponta Grossa e o Grupo Itararé, o qual combina folhelhos devonianos geradores do Ponta Grossa e acumulação de hidrocarbonetos nos arenitos do Grupo Itararé (MORELATTO, 2017).

Atualmente, folhelhos devonianos vêm ganhando uma grande atenção por desenvolverem sistemas petrolíferos não convencionais do tipo *shale gas* ou gás de folhelhos. A Formação Ponta Grossa apresenta grande potencial para acúmulos deste gás, sendo seu estudo e pesquisa de suma importância (MONTEIRO, 2013).

A melhor compreensão das características geoquímicas da Formação Ponta Grossa é o foco dessa pesquisa, estando essa inserida no projeto intitulado GEOQPETROL - Programa: Formação do Centro de Excelência em Geoquímica do Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA), financiado pela BG E&P Brasil, através do convênio BG E&P Brasil Ltda – UFBA – FAPEX, sendo o presente trabalho derivado do subprojeto "Geoqpetrol-BS Projeto Bacia do Paraná".

O objetivo geral dessa pesquisa é avaliar o potencial petrolífero e o palioambiente dos folhelhos da Bacia do Paraná, através da caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras da Formação Ponta Grossa, a partir de amostras coletadas na Pedreira Dom Aquino, na região do município de Dom Aquino, Mato Grosso (Figura 1).

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o potencial para geração de petróleo da Formação Ponta Grossa nos pontos coletados;
- mensurar o estágio de maturação térmica da Formação Ponta Grossa nos pontos de coleta;

 inferir condições do paleoambiente deposicional da formação utilizando isótopos estáveis de carbono.

Os resultados e conclusões serão apresentados sob a forma de artigo, desenvolvido no capitulo 3 do presente trabalho, a ser publicado no Anuário do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Figura 1: Localização da área de estudo



Fonte: Autoria própria, 2019.

## 2.1 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

A geoquímica orgânica é uma ferramenta que foi desenvolvida na década de 70, e que utiliza princípios da química para resolução de problemas de contaminação e poluições ambientais, bem como para o estudo da origem, migração, acumulação, exploração e produção de petróleo (HUNT, 1995).

A geoquímica orgânica pode ser dividida em não molecular e molecular. A não molecular caracteriza a fração de querogênio das rochas sedimentares, enquanto que a molecular restringe-se á fração betume, através da análise de biomarcadores, compostos aromáticos e compostos polares ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio (Fração NSO) (SILVA, 2007).

Na geologia, a geoquímica vem sendo utilizada para ajudar na interpretação do potencial das rochas geradoras de petróleo, trazendo informações como: determinação da quantidade, qualidade, grau de maturação e origem da matéria orgânica. Esses estudos envolvem um conjunto de análises integradas, entre elas: carbono orgânico total (COT), pirólise Rock Eval e petrografia orgânica. Essa metodologia é amplamente aplicada ao redor do mundo, e atua na diminuição de riscos de possíveis gastos durante a exploração de petróleo, ajudando na interpretação do paleoambiente e como instrumento para diagnosticar e monitorar o ambiente (SILVA, 2011).

#### 2.2 ROCHA GERADORA

Em um sistema petrolífero a rocha geradora é um dos elementos mais importantes para que possa haver a geração de hidrocarboneto. Segundo Triguis e Souza (2009), rocha geradora de petróleo é aquela que possui capacidade de gerar e expelir quantidade suficiente de hidrocarbonetos para formação e acumulação de petróleo, nas formas de óleo ou gás.

De acordo com PGT (2011) a rocha para ser considerada geradora deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequadas e ser submetida ao estágio de evolução térmica necessário para degradação do querogênio.

De forma geral, rocha geradora pode ser definida como qualquer rocha de granulação fina e rica em matéria orgânica capaz de gerar petróleo, dada a exposição suficiente ao calor e à pressão. Seu potencial de geração de petróleo está diretamente relacionado ao seu volume, riqueza orgânica e maturidade térmica. Volume refere-se a espessura e extensão lateral. Riqueza orgânica refere-se à quantidade e tipo de matéria orgânica contida na rocha. A maturidade térmica refere-se à exposição de uma rocha fonte ao calor ao longo do tempo. É a transformação térmica da matéria orgânica que faz com que uma geradora de rocha gere petróleo (MCCARTHY et al., 2011).

É aceito genericamente que uma rocha geradora deve conter um mínimo de 0,5 a 1,0% de teor de carbono orgânico total (COT). O tipo de petróleo gerado vai depender do tipo de matéria orgânica preservada nas rochas geradoras e do estágio de maturação térmica. (SILVA, 2007).

## 2.3 MATÉRIA ORGÂNICA

Matéria orgânica refere-se ao material presente nas rochas sedimentares, que é proveniente da parte orgânica dos seres vivos (PGT, 2011). Segundo Tissot & Welte (1984) matéria orgânica "refere-se apenas ao material composto de moléculas orgânicas na forma monomérica ou polimérica derivada direta ou indiretamente da parte orgânica dos organismos". Dessa forma, ainda segundo esses autores, são excluídos dessa definição peças esqueléticas minerais como conchas, ossos e dentes.

Uma série de fatores tais como a natureza da biomassa, o balanço entre produção e preservação de matéria orgânica, e as condições físicas e químicas do paleoambiente deposicional refletem na quantidade e qualidade da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares (TGP, 2011).

Quanto a composição química e natureza da biomassa, a matéria orgânica é composta basicamente por carboidratos, proteínas, lipídios e lignina, sendo essa última proveniente de tecido de plantas superiores (KILLOPS & KILLOPS, 1994).

Nos diversos grupos de organismos as abundâncias relativas desses compostos podem variar consideravelmente. A diferença na distribuição e proporção relativa entre os compostos também se reflete na composição elementar da matéria orgânica. Assim, a biomassa de origem continental é mais rica em oxigênio e mais pobre em hidrogênio do que a biomassa de origem marinha, uma vez que as plantas terrestres são constituídas principalmente por lignina e celulose, com alta proporção de compostos aromáticos e funções oxigenadas. Como conseqüência, a matéria orgânica terrestre possui uma razão elementar H/C entre 1,3 e 1,5, enquanto a matéria orgânica marinha apresenta valores na faixa de 1,7 a 1,9. A composição da matéria orgânica preservada nas rochas sedimentares, entretanto, não depende apenas da natureza da biomassa dominante no peleoambiente, já que a composição original pode ser modificada por uma série de processos sin- e pós deposicionais (PGT, 2011, p. 4).

O acúmulo de matéria orgânica no sedimento é controlado por várias condições geológicas, tais como: alta produção primária de orgânicos; ambiente deposicional favorável,

sendo praticamente restrito a ambientes aquáticos que recebem matéria orgânica dissolvida na coluna d'água, podendo essa matéria orgânica ser autóctone ou alóctone; a energia do ambiente deposicional deve ser relativamente baixa para favorecer a deposição da matéria orgânica. Uma vez satisfeitas essas condições geológicas, o acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos passa a depender do dualismo entre processos que conservam e concentram e aqueles que destroem e diluem a matéria orgânica (TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS, 1994).

Para que haja a preservação da matéria orgânica, algumas condições são necessárias. Segundo a PGT (2011, p. 12):

A exposição da matéria orgânica ao oxigênio (em superfície) resulta na sua degradação. Nos ambientes aquáticos, o grau de preservação da matéria orgânica depende da concentração de oxigênio e do tempo de trânsito da biomassa ao longo da coluna d'água e de exposição na interface água/sedimento. Assim em águas óxicas a matéria orgânica tende a ser degrada, enquanto em águas anóxicas, há melhores condições de preservação. Em bacias cuja toda a coluna d'àgua é óxica, altas taxas de sedimentação podem auxiliar na preservação da matéria orgânica, retirando-a da interface água/sedimento. A atividade de organismos heterotróficos também exerce importante um papel no processo de degradação da matéria orgânica. Sob condições óxicas, as bactérias aeróbicas e de organismos metazoários desempenham um importante papel na degradação da biomassa primária. Sob condições disóxicas/anóxicas, a ação desses organismos é limitada ou mesmo eliminada, e a alteração da matéria orgânica passa a ser realizada por bactérias anaeróbicas, que empregam nitratos e sulfatos como agentes oxidantes. Já na ausência desses agentes oxidantes, a matéria orgânica é decomposta por bactérias metanogênicas.

## 2.4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O primeiro critério utilizado para a avaliação das caraterísticas geoquímicas de uma rocha sedimentar e seu potencial gerador de hidrocarbonetos é a quantificação da matéria orgânica. A quantidade de matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico total (COT), que descreve a quantidade de carbono orgânico presente em uma amostra de rocha, incluindo nessa mensuração tanto o querogênio, como o betume (PETERS & CASSA, 1994; BALBINOT, 2012). O teor de COT é expresso na forma de percentual em relação ao extrato seco, que reflete as condições de produção e preservação no ambiente deposicional (ESPITALIÉ et al, 1977; PETERS & CASSA, 1994).

O procedimento experimental para a determinação do COT consiste inicialmente em tratar a amostra pulverizada com ácido clorídrico (HCl) a fim de se remover o carbono inorgânico (na forma de carbonato), e posteriormente medir a quantidade de  $CO_2$  gerada quando a amostra é submetida ao processo de combustão.

Uma rocha pode ser classificada como potencial geradora de hidrocarbonetos em função da porcentagem de COT presente. Os valores médios de COT para folhelhos geradores de hidrocarbonetos são de 2% (em massa), sendo que os valores mínimos aceitáveis são da ordem de 1% para folhelhos betuminosos e 0,5% para folhelhos carbonosos (KILLOPS; KILLOPS, 1994).

Peters e Cassa (1994) classificam o potencial petrolífero de rochas geradoras siliciclasticas em função do COT (%) de acordo com o quadro 1.

Potencial de Geração de Hidrocarbonetos	COT (%)
Baixo	0-0,5
Médio	0,5 - 1,0
Alto	1,0-2,0
Muito alto	2,0-4,0
Excelente	> 4,0

Quadro 1: Potencial petrolífero de rochas geradoras em função do COT (%)

Fonte: Peters e Cassa, 1994.

### 2.5 RESÍDUO INSOLÚVEL

A porcentagem de Resíduo Insolúvel (RI), fração residual após a eliminação dos carbonatos presentes na rocha, é usada para discorrer sobre as condições físicas na área em que a matéria orgânica foi depositada, além da mineralogia do sedimento (TRIGUIS; SOUZA, 2009).

O tipo de material orgânico que alcança os sedimentos é controlado, pelo menos em parte, pelo ambiente deposicional e pode estar relacionado às condições físicas da área de deposição e a mineralogia do sedimento. Rochas de granulação fina, derivadas de ambientes deposicionais com baixa energia, são as que contêm maior porcentagem de matéria orgânica. Nesses ambientes, dependendo de fatores como clima, variações do nível do mar, temperatura da coluna d'água, aporte de sedimentos terrígenos, dentre outros, há predominância de sedimentação siliciclástica, representada por folhelhos (com matéria orgânica proveniente de ambientes marinhos ou lagunares) ou carbonáticas (com matéria orgânica marinha associada). (AMARAL, 2017, p. 14).

Há também a ocorrência de sistemas deposicionais mistos (siliciclástico e carbonático), fruto de modificações temporais como mudanças relativas do nível do mar e/ou variações no suprimento de sedimentos pela alternância entre climas mais secos e mais úmidos e / ou causas tectônicas, causando uma mudança vertical na sucessão estratigráfica. (TAGLIARI, 2013).

Dessa forma, o RI é utilizado para distinguir os sistemas deposicionais (Siliciclásticos e Carbonáticos), e é determinado pela diferença dos pesos dos sedimentos antes e depois do ataque ácido para remoção dos carbonatos (descarbonatação), segundo as fórmulas:

# RI (%) = (massa do insolúvel x 100) / massa inicial da amostra Carbonatos (%) = 100- RI

Os baixos valores de RI indicam Carbonatos, enquanto que altos valores de RI (acima de 70%) representam folhelhos (SAMPAIO, 2005).

### 2.6 ENXOFRE TOTAL

A determinação do teor de enxofre total em análises geoquímicas é feita utilizando-se um analisador elementar com detector infravermelho, que determina a quantidade de enxofre total contido na amostra em valores % em peso, a partir de amostras de rocha pulverizadas. Esses teores são usados como indicativo do grau de preservação da matéria orgânica. (AMARAL, 2017).

A matéria orgânica pode ser preservada quando o ambiente é redutor, não sendo estável quando submetida a condições oxidantes. O enxofre é incorporado nos sedimentos devido a ação de bactérias redutoras de sulfato, presentes na coluna de água livre de oxigênio sobre a matéria orgânica. Dessa forma, os valores elevados de enxofre são sugestivos de deposição em ambientes com restrição de oxigênio (BERNER, 1984).

São considerados altos valores de enxofre total porcentagens acima de 5%, sendo usado como referência os folhelhos Devoniano de Oklahoma (Formação Monterey), segundo Hunt et al. (2013).

# 2.7 PIRÓLISE ROCK-EVAL

A pirólise Rock-Eval da rocha total é realizada para determinar o nível de maturação térmica e o tipo de querogênio presente nas rochas, indicando o potencial de geração de petróleo. A técnica consiste na simulação em laboratório do processo natural de craqueamento do querogênio envolvendo temperaturas experimentais, superiores às que ocorrem normalmente na natureza. As altas taxas de aquecimento (25°C/min até 600°C) são utilizadas para compensar o pouco tempo da análise (cerca de 30 min), visto que naturalmente esse processo lavaria milhões de anos para acontecer (SILVA, 2007).

A técnica da pirólise de Rock-Eval consiste em submeter pequenas amostras de rocha pulverizada (cerca de 100 mg) a aquecimento em um micro-forno com atmosfera inerte de hélio de alta pureza. Essa atmosfera inerte permite que a amostra seja aquecida sem entrar em combustão. A temperatura no equipamento varia inicialmente de  $300^{\circ}$ C até  $600^{\circ}$ C e, à medida que a amostra é queimada, os hidrocarbonetos e o CO<sub>2</sub> são volatilizados e medidos por detectores de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica. (ESPITALIÉ ET AL, 1977). Os resultados são expressos em mg HC (hidrocarboneto)/g de rocha ou mg CO2/ g de rocha. Estes gases são registrados sob a forma de um pirograma, no qual podem ser observados três picos, denominados de S1, S2 e S3, conforme a figura 2.

O pico S1 representa a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na amostra de rocha, que foram gerados naturalmente e não sofreram migração. São expressos em mg HC/ g Rocha. O pico S2 corresponde a quantidade de hidrocarbonetos resultantes do craqueamento térmico do querogênio. Esse pico é também expresso em mg HC/ g Rocha e é chamado de potencial gerador, pois corresponde a quantidade de hidrocarboneto que a rocha seria capaz de produzir através da diagênese, caso fosse submetida as condições de temperatura e soterramentos adequadas. O pico S3 corresponde a quantidade de  $CO_2$  (mg  $CO_2$ / g Rocha) liberado durante o craqueamento térmico do querogênio.





Fonte: Peters e Cassa, 1994.

#### 2.7.1 APLICAÇÃO DOS PARAMETROS OBTIDOS NA PIRÓLISE

Os picos (S1, S2 e S3) relacionam-se entre si e com o teor de Carbono Orgânico Total (COT), o que possibilita a obtenção de parâmetros importantes que permitem caracterizar a matéria orgânica presente na amostra, definir o estado de maturação da amostra analisada, bem como avaliar o seu potencial gerador de hidrocarbonetos. São esses parâmetros o Indicie de Oxigênio (IO), Indicie de Hidrogênio (IH), Indicie de Produção (IP) e  $T_{max}$ .

O potencial gerador de uma rocha pode ser definido como a quantidade de petróleo (óleo ou gás) que o querogênio é capaz de gerar. É verificado através da relação entre os valores dos picos S1 e S2 através de uma soma simples (S1 + S2), e expressos em mg de HC/ g de Rocha (TISSOT; WELTE, 1984). Peters e Cassa (1994) definem faixas para avaliação dos valores de S1, S2 e S1+S2, conforme o quadro abaixo.

Resultados de S2 (mg HC/g de rocha)	Potencial de geração de hidrocarbonetos				
< 2,0	Baixo				
2,0-5,0	Moderado				
5,0 - 10,0	Bom				
> 10,0	Excelente				
Resultados de S1 (mg HC/g de rocha)	Potencial de geração natural de hidrocarbonetos				
< 0,5	Pouca Geração Natural				
0,5 - 1,0	Moderada Geração Natural				
1,0-2,0	Boa Geração Natural				
> 2,0	Excelente Geração Natural				
Resultados de S1+S2 (mg HC/g de rocha)	Potencial de geração de hidrocarbonetos				
< 2,0	Não Considera Rocha Geradora				
2,0-6,0	Moderado Potencial Gerador				
>6,0	Bom Potencial Gerador				

Quadro 2: Classificação dos valores de S1, S2 e S1+S2

Fonte: Peters e Cassa, 1994.

À medida que o querogênio é convertido em petróleo, ocorre uma redução progressiva do potencial gerador (S2), e simultaneamente ocorre o aumento da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1). Dessa forma, é possível calcular o Indicie de Produção (IP), utilizado para indicar o avanço do processo de geração e do nível de maturação da rocha. O IP aumenta com a maturidade da rocha e é afetado pela matriz mineral. Os processos de intemperismo removem hidrogênio e adicionam oxigênio ao querogênio, o que pode resultar em valores de IP alterados. O IP é calculado através da relação S1/(S1+S2). Dessa forma, segundo Peters e Cassa (1994), é possível classificar rochas geradoras:

Quadro 3: Classificação de maturação a partir do índice S1/(S1+S2)

Maturação - S1/(S1+S2)							
< 0,10	Imaturo						
0,10-0,40	Maturo						
> 0,40	Senil						

Fonte: Peters e Cassa, 1994.

Para avaliação da maturidade termal da rocha utiliza-se principalmente o parâmetro de Tmax, que corresponde temperatura na qual ocorre a máxima liberação de hidrocarbonetos durante o craqueamento querogênio, ou seja, a temperatura onde ocorre a altura máxima do pico S2 (TISSOT; WELTE, 1984). A classificação de maturação, levando em conta os valores e Tmáx, está ilustrada no quadro 4 a seguir.

Quadro 4: Classificação de maturação a partir dos valores de Tmax

$Maturação - T_{max}(C^{\circ})$						
< 440	Imaturo					
440 - 470	Maturo					
> 470	Senil					

Fonte: Tissot; Welte, 1984.

Existe uma relação entre o estado de maturação termal e a geração de petróleo. A geração de petróleo está ligada à interação da matéria orgânica com a maturação térmica, sendo que esta maturação está dividida em três etapas: diagênese, catagênese e metagênese (Figura 3).

Figura 3: Diferentes processos de transformação da matéria orgânica em petróleo



Fonte: modificado Tissot; Welte, 1984.

A diagênese relaciona-se ao estado imaturo da matéria orgânica. Refere-se ao estado inicial da geração de petróleo, onde a matéria orgânica começa a ser degradada por microrganismos. Essa atividade é responsável pela transformação dos biopolímeros em geopolímeros percussores do querogênio.

A catagênese é o processo intermediário e está relacionado ao estado maturo da matéria orgânica, sendo que esse estágio também é conhecido como janela de geração. Nessa fase, ocorre aumento de temperatura e pressão devido ao progressivo soterramento da matéria orgânica e dos sedimentos. Iniciam-se então as primeiras mudanças estruturais na matéria orgânica com a quebra das ligações heteroatômicas, onde os compostos polares nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) são eliminados. Nesta etapa, a degradação termal do querogênio é responsável pela geração da maioria dos hidrocarbonetos que irão compor o petróleo.

A metagênese corresponde ao estágio senil, última etapa de evolução da matéria orgânica e só alcançada a grandes profundidades, na presença de elevadas temperaturas e pressões. Neste estágio, o querogênio e os hidrocarbonetos são craqueados principalmente em metano e em resíduo de carbono. (TRIGUIS E SOUZA, 2009; BALBINOT, 2012).

Os dados de pirólise, conjuntamente com os dados de COT, permitem ainda calcular os valores dos índices de hidrogênio (IH) e de oxigênio (IO), que correspondem, aproximadamente, às relações H/C e O/C da análise elementar do querogênio. Pode-se, a partir desses índices, inferir de forma indireta a natureza da matéria orgânica (tipo de querogênio) e seu grau de preservação (SILVA, 2007; COELHO et al., 2014). Os quatro tipos de querogênio podem ser identificados com a interação dos dados de IO e IH, e a diferenciação entre eles pode ser representada de forma gráfica através do diagrama do tipo Van Krevelen (Figura 4).

Figura 4: Diagrama do tipo Van Krevelen



Fonte: modificado Tissot et al., 1974.

O tipo de querogênio depende diretamente do tipo de matéria orgânica de origem (restos de vegetais, plâncton, algas etc.) e do ambiente da qual essa matéria orgânica é proveniente. De um modo geral, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto a matéria orgânica de origem algáica é rica em hidrogênio. Quando submetidas a condições oxidantes durante ou logo após a deposição, a biomassa pode ser alterada, empobrecendo a matéria orgânica em hidrogênio (SILVA, 2007; MABECUA, 2018.)

Assim sendo, de acordo com Tissot e Welte (1984) e Mabecua (2018), os tipos de querogênio são:

- Tipo I: É proveniente da matéria orgânica do tipo algáica de origem lacustre. Apresentam altos valores de IH (>600-700 mgHC/gCOT) e relação H/C, normalmente superior a 1,5, e baixos valores de IO (<100-200 mgC02/gCOT).</li>
- Tipo II: É predominantemente proveniente de biomassa marinha (algas, acritarcas, dinoflagelados e etc). Apresentam valores de IH entre 400-700 mgHC/gCOT, e H/C ao redor de 1,0 a 1,5, e baixos valores de IO (<100-200 mgC02/gCOT).</li>

- Tipo III: Possui origem essencialmente terrestre (fragmentos lenhosos), caracterizam-se geralmente por baixos valores de IH (<300 mgHC/gCOT) e altos de IO (>100-200 mgC02/gCOT), além da relação H/C quase nula.
- Tipo IV: Denominado querogênio residual, é proveniente de matéria orgânica origem variada, retrabalhada e altamente oxidada, sem nenhum potencial para geração de hidrocarbonetos. Normalmente apresenta baixos valores de hidrogênio e altos valores de oxigênio.

O avanço do processo de maturação tende a diminuir os valores de IH e IO, aproximando-os a zero, logo a posição relativa dos pontos plotados no gráfico de Van Krevelen permite também verificar o seu estágio de maturação térmica (PETERS; CASSA, 1994).

Além disso, visto que a qualidade da matéria orgânica é definida essencialmente pelo índice de hidrogênio, é possível avaliar o potencial gerador da matéria orgânica presente na rocha a partir desse índice, conforme quadro abaixo (EUZÉBIO et al., 2016).

Quadro 5: Potencial gerador da matéria orgânica em função do índice de hidrogênio

Índice de Hidrogênio – IH (mgHC/ gCOT)						
IH < 200	Potencial para Gás					
200 < IH < 300	Potencial para Gás e Condensado					
IH > 300	Potencial para Óleo					

Fonte: Euzébio, 2006.

### 2.8 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico, cujo núcleo contém o mesmo número de prótons (número atômico Z) e diferente massa atômica (A = Z + N). Isso se dá devido ao fato de os isótopos possuírem diferentes números de nêutrons (N). Os isótopos podem ser classificados como estáveis ou instáveis (radioativo). Os isótopos estáveis se caracterizam por apresentarem configurações nucleares estáveis, não alterando a sua massa ao longo da sua existência. Já os instáveis ou radioativos decaem (mudam suas massas) por emissão de energia ou partículas subatômicas. Os isótopos subdividem-se ainda em leves (menor massa atômica), sendo os mais abundantes, e pesados (com maior massa atômica) (MARTINELLI et al. 2009). O Carbono é um dos principais elementos da Terra, sendo o elemento básico na constituição dos seres vivos, estando totalmente integrado a natureza e constituindo um ciclo próprio. O carbono possui três isótopos mais conhecidos, com diferentes abundâncias naturais, sendo eles o C<sup>12</sup> (98,88%), C<sup>13</sup> (1,12%) e C<sup>14</sup> ~ 1 ppt (parte por trilhão), sendo o C<sup>14</sup> o único radioativo. (WHO & HOWE, 2010).

A composição isotópica de qualquer substância é dada em termos da variação das razões entre os isótopos ( $\delta$ ; delta) em comparação com uma substância de composição conhecida, ficando adotado como padrão mundial para  $\delta$ 13C o dióxido de carbono originário da concha (carbonato cálcio) proveniente da formação cretácica Pee Dee Belemnite, na Carolina do Sul (PDB). Sendo assim, todos os valores da composição isotópica de carbono de uma matriz passam a ser relacionados, ou relativos, ao padrão PDB, cujo valor passa a ser o zero (MACHADO, 2013).

A razão isotópica de carbono ( $\delta$ 13C) do extrato das rochas junto com outros parâmetros geoquímicos pode fornecer informação sobre a origem da matéria orgânica e paleoambiente deposional (OLIVEIRA et al., 2006; FREIRE et al., 2013). A composição do isótopo estável do carbono ( $\delta$ 13C) da matéria orgânica produzida por organismos fotossintéticos reflete a dinâmica da assimilação de carbono e a composição isotópica da fonte de carbono inorgânico. A diferença no  $\delta$ 13C entre matéria orgânica produzida por plantas terrestres e algas tem sido sucessivamente utilizada para traçar as fontes de distribuição da matéria orgânica no sedimento (GARCETTE-LEPECQ et al., 2000).

Segundo Meyers e Ishiwatari (1993), valores de razão isotópica menores que -20‰ podem indicar a formação da matéria orgânica por algas planctônicas tanto em ambiente lacustre quanto marinho, sendo que as lacustres apresentam valores mais negativos. Na análise do carbono inorgânico, como os valores de  $\delta$ 13C são mais altos nas águas marinhas do que em relação às continentais, os valores registrados em carbonatos de cálcio podem ser utilizados como indicadores do grau das influências marinhas e continentais sobre um determinado ambiente ou paleoambiente. Para este caso, os valores distribuem-se, entre -13‰ (água doce) e 0‰ (água marinha) (MACHADO, 2013).

# **GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, REGIÃO DE DOM AQUINO, MATO GROSSO, BRASIL.** ORGANIC GEOCHEMISTRY OF THE PONTA GROSSA FORMATION'S SHALES, DOM AQUINO REGION, MATO GROSSO, BRAZIL

Ayana Souza da Silva<sup>1</sup> & Ilene Matanó Abreu<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, 40270-290, Salvador, BA, Brasil. Emails: ayana\_ss\_15@hotmail.com; ileneabreu@yahoo.com.br.

#### **RESUMO**

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar a Formação Ponta Grossa através da geoquímica orgânica a partir de 18 amostras coletadas na Pedreira Dom Aquino, localizada na região do município de Dom Aquino, Estado de Mato Grosso. Os dados de carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel denotam que as amostras em estudo tratam-se de folhelhos com baixa quantidade de carbonato, baixa quantidade de matéria orgânica, depositados sob altas condições de oxidação, refletindo condições de baixa produção e/ou preservação da matéria orgânica. Os resultados da pirólise Rock-Eval revelam evidências de baixa geração de hidrocarbonetos e baixa potencialidade do afloramento em estudo. O reduzido potencial caracteriza-se pelos diminutos valores de COT, S2, além do parâmetro S1+S2 <2 em todas as amostras estudadas. Esses valores justificam a não geração de grandes volumes de hidrocarbonetos de forma natural. Plotando os valores de IH e IO no diagrama tipo Van Krevelen pode-se constatar que a matéria orgânica presente é do Tipo III/IV, estando degradada e oxidada. Os valores de isótopos de carbono indicam que a fonte da matéria orgânica varia, sendo a contribuição ora continental, ora marinha.

Palavras-Chave: Bacia do Paraná, Formação Ponta Grossa, Geoquímica orgânica.

### ABSTRACT

The present work aimed to characterize the Ponta Grossa Formation through organic geochemistry from 18 samples collected at the Dom Aquino Quarry, located in the region of Dom Aquino municipality, Mato Grosso State. The total organic carbon, total sulfur and insoluble residue data show that the samples under study are shales with low carbonate, low organic matter, deposited under high oxidation conditions, reflecting low production conditions and / or preservation of organic matter. Rock-Eval pyrolysis results reveal evidence of low hydrocarbon generation and low outcrop potentiality under study. The low potential is characterized by the small values of COT, S2, besides the parameter S1 + S2 <2 in all studied samples. These values justify not generating large volumes of hydrocarbons naturally. Plotting the IH and IO values on the Van Krevelen diagram shows that the organic matter varies, being the contribution sometimes continental, sometimes marine.

Keywords: Paraná Basin, Ponta Grossa Formation, Organic Geochemistry.

## 3.1 INTRODUÇÃO

A bacia intracratônica do Paraná se localiza na porção centro-leste da América do Sul (Figura 5) e abrange área de aproximadamente 1.500.000 km<sup>2</sup>. A porção situada em território brasileiro apresenta cerca de 1.100.000 Km<sup>2</sup>, compreendendo os estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, e parte dos estados de Minas Gerais e Goiás. O restante está distribuído pelo Paraguai, Uruguai e Argentina. Possui forma ovalada, com semi-eixo maior na direção NNE-SSW, com uma largura média de 900 km, sendo seu contorno atual definido por limites erosivos, e abriga em seu depocentro um pacote sedimentar-magmático da ordem de 7.000 metros de espessura. (MILANI & RAMOS, 1998; ZALÁN et al., 1990; MILANI et al., 2007).

Figura 5: Mapa de Localização da Bacia do Paraná



Fonte: Modificada de Zalán, 1990.

Os folhelhos da Bacia do Paraná constituem a maior reservar de folhelhos betuminosos do Brasil, sendo também considerada uma das maiores reservas do mundo. Dentre

eles, inclui-se os folhelhos devonianos da Formação Ponta Grossa, que abrangem quase 2/3 da bacia, e fazem parte do Sistema Petrolífero conhecido Ponta Grossa-Itararé, possuindo potencial para geração de gás e condensado. (MILANI et al., 2017). Atualmente, folhelhos devonianos vêm ganhando uma grande atenção por desenvolverem sistemas petrolíferos não convencional chamado *Shale Gas* ou gás de folhelhos. Dessa forma, é de grande importância a pesquisa e avaliação dessas rochas afim de se comprovar o real potencial petrolífero e diminuir riscos exploratórios.

Sendo assim, faz-se necessário a utilização de técnicas da geoquímica do petróleo, definida como a aplicação de métodos químicos aos estudos de fenômenos da geologia, especialmente para a identificação de rochas geradoras em bacias sedimentares, visando avaliar potencial gerador desses folhelhos, bem como obter informações fundamentais que dizem respeito a sua origem, quantidade e qualidade da matéria orgânica presente, paleoambiente deposicional e o grau de maturação térmica (SILVA, 2007).

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é avaliar o potencial petrolífero e o palioambiente dos folhelhos da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná, coletados na Região de Dom Aquino (Figura 6), através da caracterização geoquímica orgânica.



Figura 6: Mapa de localização da área de estudo

Fonte: Autoria própria, 2019.

## 3.1.1 EVOLUÇÃO TECTONO-ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná é uma grande bacia intracratônica, desenvolvida completamente sobre crosta continental. Várias classificações litoestratigráficas têm sido propostas para essa Bacia tentando descrever e representar o empilhamento de suas rochas e a sua evolução. A primeira coluna estratigráfica foi proposta em 1908 por WHITE, e partir daí foram realizados diversos trabalhos que abordaram a estratigrafia da bacia sob diferentes pontos de vistas (e.g. SCHENEIDER, 1974; ZÁLAN, 1990; e MILANI, 1997).

A Bacia do Paraná é definida como uma superposição de, no mínimo, três bacias diferentes. Tais bacias apresentam geometrias e limites distintos e variáveis, em decorrência do movimento das placas, que conduziu a evolução do Gondwana no tempo geológico. A primeira bacia, correspondente às sequências siluriana e devoniana, teria sido depositada em um golfo aberto para o Paleo-Oceano Pacífico. A segunda, que corresponde à sequência permocarbonífera, típica de sinéclise intracontinental, desenvolveu-se em mar interior. A fase de erupção das lavas corresponderia à terceira bacia. (ZALÁN et al., 1990)

Milani (1997) definiu seis supersequências tectonossedimentares para a bacia do Paraná, sendo as três primeiras correspondentes a ciclos transgressivos-regressivos paleozóicos (rio Ivaí, Paraná e Gondwana I). As demais incluem os pacotes de sedimentos continentais e rochas ígneas, presentes na bacia (Gondwana II, Gondwana III e Bauru). Cada supersequência corresponde a uma diferente fase da evolução tectônica da bacia e elas são limitadas entre si por expressivas superfícies discordantes (Figura 7).



Figura 7: Carta Estratigráfica simplificada da bacia do Paraná

Fonte: Modificada de Milani et al. (2007).

A supersequência Rio Ivaí, de idade Ordoviaciana a Siluriana, representa o primeiro ciclo transgressivo-regressivo da bacia e compreende as Formações Alto Garças na base, composta por arenitos basais, Iapó, composta por diamictitos que registram a glaciação Ordovício-Siluriana do Gondwana, compreendendo também folhelhos fossilíferos, e Vila Maria no topo, composta por siltitos. Ocorre em grande parte da bacia, assentando-se discordantemente sobre as rochas do embasamento cristalino Pré-Cambriano.

A Supersequência Paraná representa o segundo ciclo transgressivo-regressivo da bacia, assentada sobre os estratos da Supersequência Rio Ivaí, podendo também encontrar-se diretamente sobre o embasamento. Sua sedimentação se inicia com sedimentos arenosos continentais a transicionais eodevonianos da Formação Furnas, passando gradualmente para sedimentos marinhos da Formação Ponta Grossa.

As unidades que compõem a Supersequência Gondwana I comportam uma porção basal transgressiva, correspondente ao grupo Itararé, constituído por depósitos sedimentares glaciomarinhos, e ao Grupo Guatá, formado por rochas de ambiente deltaico, marinho e litorâneo da Formação Rio Bonito e marinho da Formação Palermo. Acima, uma seção regressiva acomodase por um ciclo de subsidência correspondendo ao Grupo Passa Dois, constituído pelas Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto.

A Supersequência Gondwana II insere-se numa bacia do tipo gráben. Compõem-se pelas rochas do Grupo Rosário do Sul e se caracteriza por arenitos e pelitos avermelhados, provenientes de depósitos fluviais e lacustres.

A Supersequência Gondwana III corresponde ao Grupo São Bento, composto pela Formação Botucatu e a Formação Serra Geral. Essa Supersequência exibe espesso pacote arenítico, indicativo da ocorrência de uma grande desertificação do Gondwana, além do registro de magmatismo básico (basaltos), fruto do extravasamento da maior manifestação de vulcanismo conhecida no planeta.

A Supersequência Bauru depositou-se no Cretáceo Superior e é constituída por depósitos de arenitos e conglomerados alúviofluviais, caracterizando a deposição numa depressão originada por soerguimentos marginais nas bordas da bacia, criada pela subsidência flexural por carga dos quase 2000 metros de basaltos.

## 3.1.2 FORMAÇÃO PONTA GROSSA

A Formação Ponta Grossa (figura 8), na maior parte da bacia, assenta-se sobre os estratos ordovício-silurianos do Grupo Rio Ivaí. Essa formação é composta por folhelhos,

folhelhos síltosos e siltitos localmente carbonosos, fossilíferos e micáceos, com intercalações de arenitos cinza claro. (HUNT, 1995). Quando alterada, apresenta cores variadas, predominando a coloração amarela arroxeada e castanha. A estrutura sedimentar predominante é a laminação plano-paralela. Em certos intervalos observam-se estratificações do tipo *hummocky cross stratification* de pequeno porte, laminação *flazer*, marcas onduladas, bioturbação e estruturas de escorregamento. A sua espessura maior é numa seção de 654 m de rochas que vão do Lockoviano ao Frasniano (BOSETTI et al, 2007).

Figura 8: Localização da Sequência Devoniana no Paraná, com as respectivas Formações



Fonte: Modificado de Bosetti et al., 2007.

A Formação Ponta Grossa é representada por três membros: Jaguariaíva, Tibagi e São Domingos. O membro inferior, de idade Emsiana, refere-se a Jaguariaíva, e é representado, na base, por folhelhos contendo lentes de arenito fino com estratificações retrabalhadas por onda, e, no topo, ocorre folhelho preto laminado e carbonoso. Esse membro reflete um evento de inundação máxima dentro do ciclo de sedimentação devoniana. (MILANI,1997).

O membro Tibagi, de idade Eifeliana, é representado por uma seção de arenitos que reflete o contexto regressivo de progradação de sistema deltaico. O membro São Domingos, de idade Givetiana a Frasniana, compreende um pacote sedimentar de folhelhos, e demonstra uma nova inundação que fecha o registro devoniano (MILANI, 19977; MILANI et al., 2007).

A Formação Ponta Grossa caracteriza-se por abundância de restos fossilíferos. A idade devoniana é atestada por abundante fauna de trilobitas, braquiópodes e quitinozoários. Estudos recentes, baseados principalmente em quitinozoários e esporomorfos permitiram o zoneamento bioestratigráfico dessa unidade, cuja deposição se estende do Emsiano ao Frasniano.

Os folhelhos devonianos da Formação Ponta Grossa apresentam COT variando entre 1% e 3%, com média de 0,5%, com picos de até 4,6%, sendo a matéria orgânica do tipo II, com potencial para geração de gás e condensado. O valor do potencial gerador de hidrocarboneto (S<sub>2</sub>), alcança um máximo de 6,6 mg/g de rocha, e baixos valores de indicie de hidrogênio (IH) são registrados decorrente do elevado nível de maturação térmica (ZALÁN, 1990; MILANI, 2017).

Modelagens geoquímicas indicam que os folhelhos dessa formação alcançaram a janela de óleo no Eojurássico, com intervalo de maior geração entre o Eocretáceo e o Recente, e entraram na janela de gás entre o Eoterciário e o Recente. A maturação dos geradores da Formação Ponta foi influenciada pelo calor advindo das soleiras e diques de diabásio que os intrudiram. (MILANNI, 2017).

### **3.2 MATERIAIS E MÉTODOS**

Os dados utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho foram obtidos através de análises laboratoriais realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) e no Laboratório de Isótopos Estáveis (LAISE), localizados na Universidade Federal da Bahia (UFBA), após a coleta das amostras. A coleta correu durante excursão de campo de 14 dias realizada nos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás, no período entre os dias 11 e 25 de fevereiro de 2019, com visita aos afloramentos previamente selecionados durante o levantamento bibliográfico e por imagens de satélites. Foram coletadas nesses afloramentos 136 amostras para o projeto GEOQPETROL BS – BACIA DO PARANÁ, objetivando estudos petrográficos e geoquímicos, sendo feito também o registro fotográfico da bacia em questão.

As amostras foram pesadas (em torno de 1kg), identificadas e acondicionadas em sacos de algodão para evitar a contaminação durante o transporte.

Do total de amostras coletadas, foram selecionadas 18 amostras para o desenvolvimento deste trabalho, referentes a seção DA-01, coletadas na frente de lavra da cerâmica Dom Aquino, na região do município de Dom Aquino, Estado do Mato Grosso, porção noroeste da Bacia do Paraná. A coleta dessas amostras (Fotografia 01) foi feita de forma sistemática, da base para o topo do afloramento, em intervalos verticais variando de 0,4 m a 1,0 m, e intervalos horizontais variando de 1,0 m a 17,0 m.

Fotografia 1: Coleta de amostras da seção DA01 na Região de Dom Aquino, Mato Grosso



Fonte: Autoria própria, 2019.

As amostras foram analisadas inicialmente no LEPETRO, localizado no Instituto de Geociências da UFBA (IGEO/UFBA). Neste laboratório, os exemplares coletados passaram por análises de Carbono Orgânico Total (COT), componentes siliciclásticos/resíduo insolúvel (RI), Enxofre Total e pirólise Rock-Eval.

Antes do início do processo analítico, foi executada a etapa de preparação das amostras coletadas, que foram limpas para retirada do excesso de impurezas, tais como resquícios de raízes e camadas oxidadas, e em seguida foram trituradas, congeladas e secas em liofilizador

para retirar toda umidade aderida. Posteriormente, foram pulverizadas no moinho planetário de bolas, utilizando-se vasos de moagem e esferas de ágata, e peneiradas a 80 *mesh*.

Para a determinação do Carbono Orgânico Total (COT) e Resíduo Insolúvel (RI), foram pesadas alíquotas de aproximadamente 1 g de amostra, que em seguida foram submetidas a ataque ácido de HCl 1M, afim de remover a fração carbonática (descarbonatação). Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada quente, e secas em estufa à aproximadamente 80° C, até obter peso constante. Após esse processo, tem-se o resultado de RI, definido como a fração da amostra não eliminada pelo tratamento ácido (fração siliciclástica). As amostras descarbonatadas foram inseridas no Analisador Elementar LECO 628CN, para quantificação de COT. Posteriormente, foi feita determinação do teor de Enxofre Total (ST), utilizando uma alíquota de 100 mg da amostra não descarbonatada. As determinações de enxofre foram feitas no módulo LECO 628S do analisador elementar de carbono.

Para a pirólise Rock-Eval, uma alíquota de cerca de 100 mg de rocha pulverizada e peneirada a 80 *mesh* foi submetida a uma simulação laboratorial de craqueamento do querogênio através do equipamento Rock-Eval 6, seguindo procedimento proposto por Espitaliè et al. (1997). Este equipamento possui um detector infravermelho e um Detector por Ionização de Chama (DIC) e emprega uma chama que oxida os compostos orgânicos presentes na amostra, gerando íons que provocam um sinal elétrico que ao serem detectados são mensurados. Na pirólise Rock-Eval, foram determinados os seguintes parâmetros:  $T_{max}$  (°C), índice de oxigênio (IO), índice de hidrogênio (IH), os picos S1 (Hidrocarbonetos Livres), S2 (Potencial Gerador) e S3 (CO<sub>2</sub> liberado pelo craqueamento térmico do querogênio).

Para a determinação de isótopos de carbono orgânico (razão  $\delta$ 13C da fração orgânica), foram armazenadas em pequenas capsulas de estanho cerca de 35 mg das amostras previamente descarbonatadas e, posteriormente, essas amostras foram analisadas em Sistema de Espectrometria de Massas de Razão Isotópica (IRMS). Essa etapa analítica foi realizada no LAISE, localizado no Instituto de Física da UFBA. O esquema ilustrativo e simplificado da sequência analítica das análises realizadas encontra-se na Figura 9. Figura 9: Fluxograma ilustrativo do processo analítico utilizado



Fonte: Autoria própria, 2019.

## **3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados de RI, COT, enxofre total, parâmetros obtidos na pirólise Rock-Eval e isótopos de Carbono estão contidos na tabela e gráfico a seguir, com discussões nos subtópicos a diante.

Tabela 1:Resultados das análises de COT, RI, Enxofre Total, Pirólise Rock-Eval e Isótopos de Carbono

AMOSTRA	COT (%)	RI (%)	ST (%)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	T <sub>MAX</sub> (°C)	IH	IO	d13C	S1+S2	IP
DA 01 – 44	0,11	95,94	<0,05	0,01	0,11	0,39	446	100	355	-25,91	0,12	0,08
DA 01 – 45	0,23	95,86	<0,05	0,01	0,22	0,44	442	96	191	-26,71	0,23	0,04
DA 01 - 46	0,54	96,53	<0,05	0,01	0,60	0,34	437	111	63	-27,76	0,61	0,02
DA 01 – 47	0,13	96,33	<0,05	0,01	0,14	0,28	445	108	215	-27,64	0,15	0,07
DA 01 – 48	0,48	91,90	<0,05	0,01	0,57	0,38	437	119	79	-30,27	0,58	0,02
DA 01 – 49	0,21	95,13	<0,05	0,01	0,21	0,43	444	100	205	-31,30	0,22	0,05
DA 01 - 50	0,66	96,38	<0,05	0,03	1,88	0,13	437	285	20	-33,40	1,91	0,02
DA 01 – 51	0,62	91,73	<0,05	0,02	0,98	0,19	435	158	31	-33,86	1,00	0,02
DA 01 – 52	0,48	98,60	<0,05	0,02	0,79	0,29	436	165	60	-34,11	0,81	0,02
DA 01 - 51 B	0,50	95,74	<0,05	0,02	0,76	0,35	436	152	70	- 27,14	0,78	0,03
DA 01 – 53	0,65	92,38	< 0,05	0,02	2,11	0,07	435	325	11	-33,27	2,13	0,01
DA 01 - 54	0,04	95,75	< 0,05	0,01	0,04	0,23	441	100	575	-30,11	0,05	0,20
DA 01 – 55	0,01	96,90	< 0,05	0,01	0,02	0,19	499	200	1900	-23,79	0,03	0,33
DA 01 – 56	0,12	95,97	<0,05	0,01	0,08	0,34	439	67	283	-27,86	0,09	0,11
DA 01 – 57	0,04	96,66	<0,05	0,01	0,05	0,25	440	125	625	-26,52	0,06	0,17
DA 01 – 58	0,15	96,33	<0,05	0,01	0,15	0,27	441	100	180	-26,80	0,16	0,06
DA 01 – 59	0,21	95,67	< 0,05	0,01	0,21	0,40	442	100	190	-26,67	0,22	0,05
DA 01 - 60	0,04	97,61	<0,05	0,01	0,04	0,17	440	100	425	-25,26	0,05	0,20

Fonte: Autoria própria.



**Figura 10**: Perfis representativos dos parâmetros geoquímicos dos pontos de coleta, destacando os intervalos de classificação definidos por Peters & Cassa (1994).

Fonte: Autoria própria, 2019.

#### 3.3.1 RESIDUO INSOLÚVEL, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E ENXOFRE TOTAL

A porcentagem de Resíduo Insolúvel (RI) é usada para discorrer sobre as condições físicas na área em que a matéria orgânica foi depositada. Os valores de RI das amostras analisadas variaram entre 91,74% e 98,61%, denotando não haver variações no paleoambiente deposicional, sendo a sedimentação totalmente siliciclástica, evidenciada pelos valores de RI acima de 70% que representam rochas do tipo folhelho.

Os teores de Carbono Orgânico Total (COT) encontrados nas amostras coletadas variam entre 0,01% e 0,66%, configurando assim pouca mudança nas condições de produção e preservação da matéria orgânica. Estes valores permitem enquadrar as amostras como variando entre baixo a médio potencial para geração de hidrocarbonetos, de acordo com as faixas definidas por Peters e Cassa (1994). Entretanto, para que folhelhos sejam considerados rochas geradoras de petróleo, os valores de COT devem ultrapassar 1%, o que não acontece com amostras analisadas (TISSOT; WELTE, 1984; PETERS & CASSA, 1994).

A matéria orgânica pode ser preservada quando o ambiente é redutor, não sendo estável quando submetida a condições oxidantes (BERNER, 1984). Dessa forma, os baixos teores de enxofre (<0,05) são indicativos de deposição da M.O. sob altíssimas condições de oxidação. Assim sendo, os valores baixos de COT podem estar relacionados a matéria orgânica ter sido depositada num ambiente óxico, não ficando, por tanto, preservada.

#### **3.3.2 PIRÓLISE ROCK-EVAL**

Os resultados dos parâmetros geoquímicos obtidos pela pirólise Rock-Eval consistem em teor de hidrocarbonetos livres presentes na rocha (S1), potencial gerador de hidrocarbonetos (S2), teor de oxigênio (S3) e a temperatura máxima ( $T_{max}$ ) em que ocorre craqueamento do querogênio, além dos índices de hidrogênio (IH), e de oxigênio (IO) (Tabela 1).

Segundo os parâmetros de Peters & Cassa (1994), os baixos valores de S1 apresentados indicam que houve pouca geração natural de hidrocarbonetos. Os Valores de S2 variam entre 0,02 e 2,11 mg de HC/ g de rocha, o que indica amostras com baixo potencial para geração de hidrocarboneto, com apenas uma apresentando moderado potencial. O potencial total para geração de hidrocarboneto de uma amostra pode ainda ser avaliado segundo a soma do S1+S2 (TISSOT; WELTE, 1984). Dessa forma, segundo esses parâmetros, as amostras não são consideradas rochas geradoras, com apenas uma delas apresentando um moderado potencial gerador.

Para avaliação da maturidade termal da rocha utiliza-se principalmente o parâmetro de  $T_{max}$ , que corresponde temperatura na qual ocorre a máxima liberação de hidrocarbonetos durante o craqueamento querogênio (TISSOT; WELTE, 1984). Das amostras analisadas, oito apresentam-se imaturas, nove apresentam-se maturas e uma encontra-se em zona senil, sendo que a faixas de temperatura variaram de 435°C a 499°C.

Ainda para avaliar o estágio de maturação das amostras, foi feito o cálculo do indicie de produção (IP). O IP é utilizado para indicar o avanço do processo de geração e do nível de maturação, e é calculado através da relação S1/(S1+S2). Considerando os valores determinados por Peters & Cassa (1994), 13 amostras apresentam IP <0,10, sendo assim determinadas como imaturas e cinco amostras encontra-se na faixa de IP variando entre 0,10 e 0,40, sendo classificadas, portanto, como maturas.

Os índices IH e IO podem ser usados para inferir de forma indireta a natureza da matéria orgânica (tipo de querogênio) e seu grau de preservação (SILVA, 2007; COELHO et al., 2014). Os quatro tipos de querogênio podem ser identificados através da interação dos dados de IO e IH, e a diferenciação entre eles pode ser representada de forma gráfica através do diagrama tipo Van Krevelen (Figura 11).



Figura 11: Diagrama do tipo Van Krevelen com distribuição das amostras analisadas

Fonte: Autoria própria, modificado de Euzébio, et al. (2016).

De acordo com o diagrama (Figura 11), o querogênio das amostras pode ser classificado como tipos III ou IV. A matéria orgânica do tipo III indica uma origem terrestre, advinda principalmente de plantas superiores, com alto teor de grupos funcionais oxigenados e proporção baixa de cadeias acíclicas (TISSOT; WELTE, 1978). Já a matéria orgânica do tipo IV remete a um material retrabalhado, ou mesmo, altamente oxidado ou degradado termicamente, que possui muito baixo ou nenhum potencial para geral de hidrocarbonetos.

É possível também relacionar os valores de IH com os valores de RI a fim de se obter um indicativo das condições do ambiente deposicional da matéria orgânica. Dessa forma, através do diagrama (Figura 12) sugere-se que o ambiente deposicional referente as amostras analisadas variam de óxidos a disóxido (sub-óxido).





Fonte: Autoria própria, modificado de Euzébio, et al. (2016).

#### **3.3.3 ISÓTOPOS DE CARBONO**

A razão isotópica  $\delta$ 13C do carbono orgânico das amostras de rocha pode ser utilizada como um registro histórico das contribuições de diferentes fontes de matéria orgânica (PEREIRA, 2007). De Acordo com Meyers e Ishiwatari (1993), valores de razão isotópica menores que -20‰ são indicativos de matéria orgânica formada por algas planctônicas, tanto em ambiente lacustre quanto marinho, sendo que as lacustres apresentam valores mais negativos. Mello et al. (1988) definem que matéria orgânica de origem lacustre doce apresentam valores fortemente negativos de  $\delta$ 13C (<-28‰). Dessa forma, conclui-se que valores maiores que -28% refletem uma origem marinha da matéria orgânica.

Essa diferença de valores se dá porque no continente a matéria orgânica é depletada no  $C^{13}$  e enriquecida no  $C^{12}$ , já que há uma maior disponibilidade de isótopos leves em ambientes continentais de água doce, enquanto que a matéria orgânica de origem marinha apresenta maior enriquecimento de  $C^{13}$ , devido ao fato da água salina ser mais densa, não havendo assim a mesma facilidade de troca com a atmosfera (PEREIRA, 2007).

Os resultados da razão  $\delta 13$ C para as amostras em estudo estão ilustrados na tabela 1, e a partir deles é possível sugerir que há uma variação na fonte da matéria orgânica, que ora se mostra como sendo menos salina, de água doce, evidenciada por valores mais negativos de  $\delta 13$ C.

Essa variação pode ser justificada pelo fato de que estratigraficamente o ambiente deposicional de rochas do Devoniano na Bacia do Paraná é plataformal raso, ficando sujeito as variações de nível do mar, o que levaria a uma variação da fonte de matéria orgânica.

Ao compara-se os valores de COT com os isótopos de carbono das amostras analisadas (Figura 13), não é possível identificar uma clara relação entre a abundância da matéria orgânica com sua fonte. Porém, os valores de isótopos, se avaliados em relação a posição das amostras no afloramento, demonstram que as primeiras amostras da base tiveram uma fonte marinha de matéria orgânica marinha, migram para um fonte continental (água doce) à medida que se grada no afloramento, voltando posteriormente a tornar-se marinha, evidenciando a oscilação do nível do mar.

Figura 13: Relação entre o COT e isótopos de carbono



Fonte: Autoria própria, 2019.

#### **3.4 CONCLUSÕES**

Com base nos dados geoquímicos das amostras da Formação Ponta Grossa, coletadas na Pedreira Dom Aquino, na região do município de Dom Aquino, Estado do Mato Grosso, pode-se afirmar que nesse afloramento, essa formação é representada por folhelhos com baixos valores de carbono orgânico total (COT). Os baixos valores de COT refletem as condições deposicionais óxicas/sub-óxicas, evidenciadas pelos baixos valores de enxofre (<0,05) e corroborado pela relação dos valores de RI com os de IH, que não são favoráveis à produção e à preservação da matéria orgânica.

Os resultados revelam evidências de baixa geração de hidrocarbonetos e baixa potencialidade do afloramento em estudo. O baixo potencial caracteriza-se pelos baixos valores de COT e de S2 (<2 mg de HC/ g de rocha em quase todas as amostras), além do parâmetro S1+S2<2 em todas as amostras estudadas. A não geração de hidrocarbonetos de forma natural pode estar relacionada com a não preservação/degradação da matéria orgânica, além do fato de algumas das amostras ainda não terem atingido a janela de geração, evidenciada pelos baixos valores de T<sub>máx</sub> e baixos valores de IP (<0,10). A matéria orgânica presente é classificada pelo diagrama do tipo Van Krevelen como sendo do tipo III/IV, apresentando-se retrabalhadas e oxidadas, devido às condições de deposição em ambiente provavelmente sub-óxico/óxico. Os

valores de isótopos evidenciam uma variação das fontes de matéria orgânica, ora continental, ora marinha, devido a oscilação do nível do mar, compatível com a estratigrafia da Bacia do Paraná.

AMARAL, D. N. Caracterização geoquímica orgânica e análise de palinofácies dos folhelhos da Formação Irati, região de São Matheus do Sul (PR), Brasil. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Trabalho de conclusão de curso. 49 p., 2017.

BALBINOT, M. Caracterização geoquímica de rochas geradoras do intervalo Cretáceo-Terciário da Bacia de Santos, Brasil, Tese de mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Porto Alegre, 152 p., 2012.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. Geochimica et Cosmochimica **Acta**, v. 48, p. 602-615, 1984.

BOSETTI, E. P.; PEYERL, D.; HORODYSKI, R. S.; ZABINI, C. Formação Ponta Grossa: História, fáceis e fósseis. I Simpósio de Pesquisa em Ensino e História de Ciências da Terra. 2007. p. 353 – 360.

COELHO, A.C.M.Q. et al. Avaliação do potencial gerador de petróleo da seção Apitiana-Albiana da Bacia de Sergipe, integrando análises palinofaciólogicas e dados de geoquímica orgânica. **Brazilian Journal of Geology**, São Paulo, v. 44, n. 04, 2014.

ESPITALIÉ, J. DEROO, G. MARQUIS, F. Revue Inst. Fr. Du Petróle, 1985.

ESPITALIÉ, J., et al., Méthod rapide de caractérization des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. **Rev. Inst. Français Pétrol**., v. 32, p. 23-43, 1977.

EUZÉBIO, R.S., et al., Oil generation potential assessment and paleoenvironmental interpretation of Irati Formation (Lower Permian) in northwestern of Paraná Basin (Brazil). **Journal of Sedimentary Environments**, 1(2): 261-274, 2016.

FREIRE, A. F. M.; MONTEIRO, M. C. A Novel approach for inferring the proportion of terrestrial organic matter input to marine sediments on the basis of TOC: TN and  $\delta$  13 C org signatures. **Scientific Research**, v. 3, n. 2, p. 19, 2013.

GARCETTE-LEPECQ, A.; DERENNE, S.; LARGEAU C.; BOULOUBASSI, I.; SALIOT A. Origin and formation pathway of kerogen-like organic matter in recent sediments off the Danube delta (northwestern Black Sea). **Organic Geochemistry**, 31: 1663-1683. 2000.

HUNT, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology. Ed. Freeman, 2 ed., 1995, 743p.

HUNT, J. M.; HENNET, R. J. C. Modeling petroleum generation in sedimentary basins. In: WHELAN, J. K.; FARRINGTON, J. W. **Organic matter: productivity, accumulation and preservation in recent and ancient sediments**. 1 ed. New York: Columbia University Press, cap 3, p. 20-52. 2013.

KILLOPS, S.D: KILLOPS, V.J. An Introduction to Organic Geochemiste. Longman, Scientific & Technical. New York, 265 p, 1994.

MABECUA, F. J. Avaliação do potencial para *shale gas* e *shale óleo* dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil. Instituto de energia e Ambiente, Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado. 178 p., 2018.

MACCARTHY, K., ROJAS, K., NIEMANN, N., PALMOWSKI, D., PETERS, K., STANKIEWICZ, A. **Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation**. Oilfield Review, 2011.

MACHADO, M.C. Metodologias isotópicas sr87 /sr86, δc13 e δo18 em estudos geológicos e arqueológicos. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS 2013.

MARTINELLI L.A., OMETTO J.P., FERRAZ E.S., VICTORIA R.L., CAMARGO P.B., MOREIRA M.Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis.** São Paulo: Oficina de Textos. 144 p. 2009.

MARTINS, S.S.S., SILVA, M.P., AZEVEDO, M.O., SILVA, V.P. 2015. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **Holos**, Rio Grande do Norte, v. 6, p. 54-76.

MELLO, M.R., GAGLIANONE, P.C., BRASSELL, S.C., MAXWELL, J.R. Marine and Petroleum Geology, 5, 1988, pp. 205-223.

MENEZES, T.R., MENDONÇA FILHO, J.G., ARAÚJO, C.V., SOUZA, I.V.A.F., MENDONÇA, J.O. 2008. Fácies orgânica: conceitos, métodos estudos de caso na indústria do petróleo. **Revista Brasileira de Geociências**, 38(2- suplemento), p. 80-96.

MEYERS, P.; ISHIWATARY R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**. 20(7): 867-900. 1993.

MILANI, E.J. 1992, Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná basin, SE Brazil, In: DE WIT & RANSOME (Eds.), **Inverion tectonics of the Cape Fold Bet, Karoo and Cretaceous basins of Southern Africa**. Rotterdam, Balkema, p, 101-108.

MILANI, E. J., 1997, **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental.** Tese D.Sc. em Geociências. v. 1 e 2, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MILANI, E. J.; RAMOS, V. A. 1998 Orogenias paleozóicas no domínio sulocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 527-544.

MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; MEDEIROS, R. A. 2007. Rochas geradoras e rochasreservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 15, n.1, p. 135-162. MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. 2007. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 15, n.2, p. 265-287.

MONTEIRO, G.C. Estudo de gás de folhelho na Formação Ponta Grossa, Bacia do **Paraná**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2013.

MORELATTO, R. (Comp.). Bacia do Paraná: Sumário Geológico e Setores em Oferta. **Paraná: Superintendência de Definição de Blocos - Sdb**, 2017. 18 p.

OLIVEIRA, L.; C. RODRIGUES, R.; DUARTE, L. V.; LEMOS, V. B. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 2, p. 207-234, 2006.

PEREIRA, A.L. "Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas", **Rev. Biociências**, v.13, n.1-2 (jan/jun), pp.16-27. 2007.

PETERS, K. E. CASSA, M. R. **Applied source rock geochemistry**. In: Magoon, L. B. & Dow, W. G. (eds.). The Petroleum System – from Source to Trap. Memoirs-American Association of Petroleum Geologists, p. 93-120, 1994.

PGT. Petroleum Geoscience Technology. **Geologia do petróleo**. Disponível em: <.https://pt.slideshare.net/RicardoRochaRicardo/geologia-do-petroleo>. Acesso em: 06/11/2019.

SAMPAIO, R.P.C., Geoquímica orgânica e estratigrafia química de detalhe da Formação Irati na parte sul da Bacia do Paraná, trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Rio de Janeiro, 59 p, 2005.

SCHENEIDER, R.L., MUHLMANN, H., TOMMAS, I., MEDEIROS, R.A., DEAMON, R. F., NOGUEIRA., 1974, "Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná." **Congresso Brasileiro de Geologia**, 28. v. 1, pp: 41-65.

SILVA, C.G.A. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 114p, 2007.

SILVA, D.R.A. **Geoquímica e geocronologia sedimentar no estudo das sequências paleozoica e pré-rifte de bacias do nordeste brasileiro**. 2011. 146f. Tese (Doutorado) -Curso de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

TAGLIARI, C. V. Ambientes de sedimentação mista (siliciclástica e carbonática), cicloestratigrafia e halocinese durante o albiano, Plataforma de Regência, Bacia do Espírito Santo. Tese de doutorado. Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, São Leopoldo – RS 2013. TISSOT, B.; DURAND, B.; ESPITALOÉ, J.; COMBAZ, A. 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. **AAPG Bulletin 58**, n.3, p. 499-506. TISSOT, B; WELTE, D H. **Petroleum Formation and Ocurrence.** Heidelberg: Springer Verlang, 2 ed. 699 p, 1984.

TRIGUIS, J. A.; SOUZA, E. S. Geoquímica do petróleo utilizada na exploração, produção e meio ambiente impactado por petróleo. Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

WHO, P. W.; HOWE, P. Concise International Chemical Assessment Document 77: Strontium and Strontium Compounds. 2010.

ZÁLAN, P.V., et al., American Association of Petroleum Geologists Memoir. 681 – 708 p, 1990.

#### Normas para Publicação

1. O Anuário do Instituto de Geociências é uma publicação oficial da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Geociências, destinando-se à divulgação da produção científica de interesse amplo, caráter original e inédito, relacionada com as Geociências. Ao submeter um artigo, o(s) autor(es) do mesmo está realizando de maneira automática a transferência de direitos autorais ao Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ.

2. Não há pagamento de taxas para a submissão ou para a publicação de artigos no Anuário do Instituto de Geociências.

Os textos podem ser redigidos em línguas portuguesa, inglesa, espanhola ou francesa.
O resumo (em português), e em inglês (abstract) sempre devem ser apresentados, independente do idioma utilizado, contendo até 25 linhas e em apenas um parágrafo.

4. Os artigos podem conter até 15 páginas (tamanho A4) digitadas em espaço um e meio, incluindo ilustrações e referências bibliográficas. Textos maiores poderão ser publicados mediante pagamento dos custos de produção. Preparação para Encaminhamento a) Textos

5. Artigos Em sequência: i) Título em português e em negrito; ii) Título em inglês; iii) Nome completo do(s) autor(es), separados por ponto-e-vírgula, incluindo números sobrescritos para vínculo com endereços dos autores. Entre o penúltimo e último autor utilizar &; iv) Endereço completo de cada autor (obrigatoriamente na sequência a seguir: Universidade, Instituto, Departamento, logradouro, número, número do CEP, cidade, Sigla do Estado, país), vinculados aos números de conexão com os nomes dos autores; v) Lista de e-mails dos autores, separados por ponto-e-vírgula; vi) Resumo; vii) Palavras-chave (três), separadas por ponto-evírgula; viii) Abstract; ix) Keywords (três), separadas por ponto-e-vírgula; x) Legendas das figuras no corpo do texto, na posição aproximada onde deverão aparecer; xi) Os títulos das seções (Exemplo: Introdução, Metodologia e Dados, Resultados, Conclusões, Agradecimentos, Referências), devem estar em negrito e alinhados à esquerda. Hierarquizar os títulos e subtítulos em 1, 1.1, 2, 2.1, 2.2 etc. (todos em negrito). Não colocar ponto, traço ou dois pontos após o número de item, subitem, figura ou tabela. - Editar o texto e tabelas em Word for Windows, página tamanho A4, fonte Times New Roman, tamanho 12. As linhas de texto alinhadas à esquerda e em espaço 1,5. Todas as margens devem ter 2,5 cm. Digitar as tabelas no modo "Tabela" do Word. Digitar legenda abaixo da Tabela. - Equações devem ser digitadas no texto ou coladas como figuras e numeradas sequencialmente. - Enviar o arquivo digital ".doc" ou ".docx" para anuarioigeoufrj@gmail.com

6. No corpo do e-mail de encaminhamento da submissão, indicar até três pesquisadores (nome completo e endereço de e-mail para contato) com expertise no tema de pesquisa que possam atuar como revisores ad hoc. Caberá ao Conselho Editorial do Anuário do Instituto de Geociências a escolha dos revisores, podendo incluir ou não algum(ns) dos nomes indicados.

#### b) Ilustrações

7. As ilustrações gráficas, fotográficas e fotomicrográficas serão numeradas sequencialmente, na ordem de sua citação no texto (Figura 1, Figura 2, Figura 3 ...), e consideradas, mesmo pranchas ou quadros, indiscriminadamente como Figuras. Não serão aceitos encartes. Figuras compostas por várias ilustrações devem ser agrupadas em apenas 1 arquivo, rotuladas com letras: Figura 1A.---; B.----;C---. Todas as ilustrações deverão ser preparadas de forma digitalizada em formato .jpg com resolução de 255 dpi. As figuras devem ser preparadas de modo a otimizar o espaço disponível.

8. Legendas e símbolos das ilustrações devem ter dimensões adequadas para permitir legibilidade em eventuais reduções. Explicar todos os símbolos. Colocar escalas gráficas dentro da área das ilustrações.

#### c) Referências

9. Citações no corpo do texto, seguir os formatos do seguinte exemplo: Lima (1999), Lima & Silva (1992a, 1992b) e para três autores ou mais, Lima et al. (2002). No caso de várias referências, organizar por ordem de ano de publicação, separadas por ponto-e-vírgula. Exemplo: ... (Karl et al., 1997; Easterling et al., 2000; Meehl et al., 2000; Frich et al., 2002).

10. Ao final do texto, ordenar as referências na ordem alfabética do sobrenome do primeiro autor, empregando os seguintes formatos: Artigos de Periódicos: Pereira, R.; Guimarães Jr., J.A. & Silva Jr., G.C. 2002. Avaliação do Impacto da Captação de Água na Lagoa do Bomfim, RN - Brasil. Revista Águas Subterrâneas, 16(1): 61-68. Souza, M.L. 1997. Algumas Notas Sobre a Importância do Espaço para o Desenvolvimento Social. Território, 3: 13-35. Artigos de Publicações Seriadas: Vicalvi, M.A.; Kotzian, S.C.B. & Forti-Esteves, I.R. 1977. A Ocorrência de Microfauna Estuarina no Quaternário da Plataforma Continental de São Paulo. In: Evolução Sedimentar Holocênica da Plataforma Continental e do Talude do Sul do Brasil, Rio de Janeiro, CENPES/DINTEP, p. 77-97. (Série Projeto REMAC 2). Dissertações e

Teses: Caita, M.B.F. 2000. Angola: Estado-Nação, Movimentos Sociais e Disputas Territoriais. O Caso da Província de Ngagela. Programa de Pós-graduação em Geografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 67p. Artigos Publicados em Eventos: Dias-Brito, D. 1992. Ocorrências de Calcisferas em Depósitos carbonáticos do Atlântico Sul: Impacto na Configuração Paleoceanográfica do Tétis Cretácico. In: SIMPÓSIO SOBRE AS BACIAS CRETÁCICAS BRASILEIRAS, 2, Rio Claro, 1992. Resumos expandidos, Rio Claro, UNESP, p. 30-34. Livros: Becker, B. & Egler, C. 1993. Brasil: Uma Nova Potência Regional na Economia-mundo. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 267p. Capítulos de Livros: Wanderley, M.D. 2004. Nanofósseis Calcários. In: CARVALHO, I.S. (ed.). Paleontologia. Editora Interciência, p. 285-296. Citação de Página de Internet: ANDA. 2018. Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. Disponível em: <a href="http://www.anda.org.br/>br/>http://www.anda.org.br/">http://www.anda.org.br/</a>. Acesso em: 23 fev. 2017 e 02 abr. 2018. Citação de Mapa: Almeida, J.C.H.; Heilbron, M.; Guedes, E. & Ramos, R.R.C. 2018. Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro. 1 mapa: 80 cm x 120 cm. Escala 1:400.000. BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapa geopolítico do Brasil. 1 mapa: 50 cm x 80 cm. Escala: 1:200.000. Análise pelo Corpo Consultivo

11. Os artigos serão submetidos à análise crítica inicial do Conselho Editorial e, caso possuam mérito científico e sejam relevantes para sua área de pesquisa, serão submetidos à avaliação por pelo menos dois consultores ad hoc. Textos não aceitos para publicação serão devolvidos ao autor correspondente.

12. Manuscritos não formatados segundo as normas aqui estabelecidas serão automaticamente recusados, assim como aqueles que não se enquadrarem no escopo do Anuário do Instituto de Geociências ou que apresentarem pouca relevância em seu campo de pesquisa. Procedimentos Após Análise

13. Os artigos serão encaminhados para revisão pelo(s) editor(es), acompanhados de uma lista de recomendações editoriais. Após a realização de todas as correções indicadas deverão ser encaminhados os novos arquivos com o texto e figuras para o editor. Provas e Separatas

14. Provas dos Artigos serão remetidas aos autores (arquivo no formato PDF) para correção antes da impressão. Alterações necessárias deverão ser encaminhadas manuscritas na prova do arquivo PDF.

Separatas serão fornecidas mediante o pagamento dos custos de impressão.
Copyright e Autorizações

16. Não há restrição para o(s) autor(es) em manterem o direito de copyright de seus artigos, bem como podem manter os direitos de publicação sem restrições, desde que solicitado quando da submissão do manuscrito.