

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**O SISTEMA PETROLÍFERO FORMAÇÃO ASSISTÊNCIA-FORMAÇÃO
PIRAMBÓIA: PETROGRAFIA, ANÁLISE ISOTÓPICA E MODELAGEM**

Rogério Brandi de Souza

Orientador: Prof. Dr. Jorge Hachiro

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF –2007/39)**

**SÃO PAULO
2007**

**TF
S729
RB.s**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**O SISTEMA PETROLÍFERO FORMAÇÃO ASSISTÊNCIA – FORMAÇÃO
PIRAMBÓIA: PETROGRAFIA, ANÁLISE ISOTÓPICA E MODELAGEM**

Rogério Brandi de Souza



Orientador: Prof. Dr. Jorge Hachiro

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF 2007/39)**

**São Paulo
2007**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Geociências

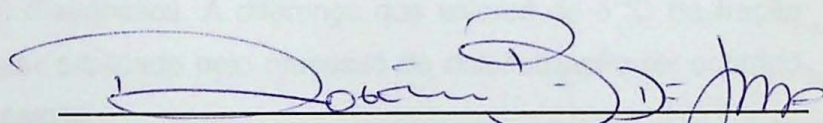
**O SISTEMA PETROLÍFERO FORMAÇÃO
ASSISTÊNCIA – FORMAÇÃO PIRAMBÓIA:
PETROGRAFIA, ANÁLISE ISOTÓPICA E
MODELAGEM**

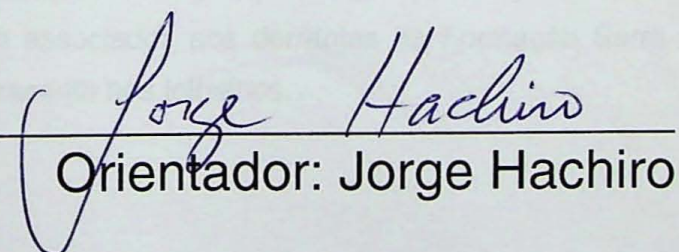


DEDALUS - Acervo - IGC



30900024361


Rogério Brandi de Souza

De acordo 
Orientador: Jorge Hachiro

São Paulo
2007

F
729
B. 5

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Geociências

O SISTEMA PETROLIFERO FORMOSA
ASSISTÊNCIA - FORMAÇÃO FORMOSA
PETROGRAFIA, ANÁLISE ISOTÓPICA E
MONTAGEM



[Signature]
Rogério B. de Souza

[Signature]
D. Carlos José de Almeida

São Paulo
2007

Resumo

Sistemas Petrolíferos são sistemas naturais que compreendem o conjunto: rocha geradora, reservatório e selante e todo gás e óleo a ela relacionado e incluem todos os elementos e processos necessários para que a acumulação ocorra. Todos os elementos necessitam ocorrer no tempo e espaço de modo que os processos necessários para formar a acumulação do petróleo ocorram.

No Estado de São Paulo, a Bacia do Paraná apresenta litotipos do Permiano e Triássico que podem ser classificados como rocha geradora e rocha reservatório de um sistema petrolífero. As rochas geradoras deste sistema são os folhelhos pirobetuminosos da Formação Assistência, enquanto as rochas reservatório, os arenitos eólicos da Formação Pirambóia.

A partir da análise de seções delgadas dos arenitos da Formação Pirambóia, foi calculada uma porosidade média de 23% para os arenitos encontrados na região aflorante da Formação. Esta porosidade é, em parte, secundária, apresentando grãos de feldspato parcial ou totalmente corroídos.

Foram realizadas análises de isótopos estáveis em dolomitos da Camada Bairrinho (Formação Assistência) e, a partir dos dados obtidos, pôde-se inferir que, apesar dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ serem distintos dos encontrados na literatura para carbonatos do Permiano, estes devem refletir as condições das águas quando da deposição do pacote sedimentar, e não uma alteração diagenética. A diferença dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da fração calcítica para a dolomítica pode ser explicado pelo processo de dolomitização ter ocorrido posteriormente à cristalização da calcita.

A Bacia do Paraná não apresenta gradiente geotérmico para permitir a geração de hidrocarbonetos a partir dos folhelhos da Formação Assistência devido à profundidade em que estes ocorrem serem menores que as da janela de geração. A geração do petróleo se deu devido à entrada de corpos intrusivos associados aos derrames da Formação Serra Geral, que maturaram a matéria orgânica presente nos folhelhos.

Abstract

Petroleum systems are natural systems that encompasses the set: source rock, reservoir rock and seal rock and all gas and oil related to it and include all the information and processes necessary for the accumulation occurs. All elements must be placed in time and space such that the processes required to form a petroleum accumulation can occur.

In the state of São Paulo, the Paraná Basin presents Permian and Triassic rocks that can be classified as source rock and reservoir rock, respectively, of a petroleum system. The source rocks of this system are the black shales of the Assistência formation, and the reservoir rocks, eolic sandstones of the Pirambóia formation. From the analysis of thin sections an average porosity of 23% was calculated for the sandstones of the Pirambóia formation that occurs on the surface. This porosity is, in part, secondary, presenting feldspar grains partially or completely corroded

Tests were performed on stable isotopes in dolomites of the Camada Bairrinho (Assistência formation), and from the data obtained, could be inferred that, despite the values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are distinct from those found in the literature for the Permian carbonates, they should reflect the conditions of the waters where the deposition of sedimentary package occurred, and not a diagenetic alteration. The difference of the values of $\delta^{13}\text{C}$ between the calcitic and dolomitic fraction can be explained because the process of dolomitization have occurred after the crystallization of calcite.

The Paraná Basin does not present geothermal gradient to allow the generation of hydrocarbons from black shales of the Assistência formation due to the depth at which they occur are smaller than those of the window of petroleum generation. The generation of oil has been due to the entry of intrusive bodies associated with the Serra Geral formation extrusive bodies, which had matured organic matter present in the black shales.

Agradecimentos

Foi o apoio de um grande número de pessoas que tornou possível a realização deste trabalho. Em primeiro lugar, agradeço ao meu pai, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar. Também agradeço ao meu irmão, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar. Também agradeço ao meu irmão, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar.

É a todos eles que dedico este trabalho. Também agradeço ao meu pai, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar. Também agradeço ao meu irmão, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar. Também agradeço ao meu irmão, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar.

*Aqueles que, de uma maneira ou outra,
me foram úteis neste caminho.*

Também agradeço ao meu pai, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar. Também agradeço ao meu irmão, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar. Também agradeço ao meu irmão, João Carlos, por ter sido o primeiro a me incentivar a estudar e a trabalhar.

Agradecimentos

Sem o intuito de me estender demasiadamente, porém com a preocupação de ser o mais abrangente possível, devo dividir estes agradecimentos em três, senão quatro partes: uma primeira parte para aqueles que me foram úteis de uma forma ou de outra durante este longo, porém rápido (embora soe paradoxal), processo de aprendizagem até o presente momento; outra para aqueles que me foram úteis de uma forma ou de outra durante o curto processo desta monografia; e a terceira, e mais importante, aos meus entes (de sangue ou não).

É a primeira parte que pode ser subdividida em duas, configurando dessa maneira um agradecimento quadripartido. Devo meus mais sinceros agradecimentos àqueles que me acompanharam no período pré-USP, em especial aos amigos (aqui vale ressaltar que a ordem alfabética não equivale ao grau de importância pessoal) Daniel Brito (codinome cabrita), Eder Fukue (codinome chefe), Eduardo Capelleti (codinome kp'), Erick Watanabe (codinome erick), Fernando Shimizu (codinome mizão), Fernando Ribeiro (codinome fernandinho), Rodrigo Dias (codinome dias), Roberto Ito (codinome santista) e Thiago Kaneshiro (codinome teta) e aos professores do Colégio Etapa, que marcou um belo período de minha vida. Na segunda metade da primeira parte de meus agradecimentos, o período USP de meu aprendizado, vale o agradecimento àqueles que nestes cinco anos puderam compartilhar experiências e cultura de uma maneira agradável e indolor, em especial aos colegas de USP e companheiros de aventuras (aqui também vale ressaltar que a ordem alfabética não equivale ao grau de importância pessoal) Alex Hubbe (codinome aleminho), Aline Diório dos Santos (codinome idiota), Alexandre Bittencourt (codinome russo), Ana Maciel de Carvalho (codinome chupeta), Ana Paula Burgoa Tanaka (codinome treme), André Marconato (codinome koddorna), Andrezza Alves (codinome kiku), Brenda Chung da Rocha (codinome ...), Bruno Salmoni (codinome rapunzel), Carla Cristina Magalhães de Moraes (codinome pistoleira), Charazéd Morengi (codinome chá), Cícero Prado Machado (codinome fafá), Cyntia Moraes Simon (codinome fun), Daina Popic Bendoraitis (codinome bucha), Daniela Rodrigues Silva (codinome dani), Danilo Vicensotto Bernardo (codinome amigão), Emiliano Castro de Oliveira (codinome kiwi), Fábio de Assis Mattos (codinome bydeh), Grace Kelly Millanao Malo (codinome Crazy Barrichelli), Guilherme José Rampazzo (codinome alemão), Igor José Simões de Mello (codinome cp), Jorge Emanuel dos Santos Nóbrega (codinome bizarro), Julia Cristina Magalhães Prates (codinome dorival), Juliana Livi Antoniassi (codinome guzela), Leonardo Ferreira da Silva Siqueira (codinome girafales), Leopoldo Henrique Fachini Moreira (codinome satã), Maira Cidade Caiuby Sugawara (codinome cika), Marcus Sangiorgio Ucci (codinome xaby), Mateus Palla Moreno (codinome delicado), Maurício Guerreiro Martinho dos Santos (codinome borboleta), Max Hernani (codinome max), Michelle Tizuka (codinome tizuka), Otto Salgado

Neto (codinome donzela) Paulo Affonso de Andrade Junior (codinome buxo), Paulo Miguel Haddad Martim (codinome langão), Pedro Tótora (codinome pedrinho), Priscilla Pinto da Fonseca (codinome coitada), Rafael Atsushi Kanke (codinome mongo), Rafael de Barros Barbim (codinome barbie), Ralph Eric Nicoliche da Silva (codinome tanga), Rodrigo Luiz Gallo Fernandes (codinome mixaria), Rodrigo Martins da Silva (codinome café), Sabrina Timão (codinome timão), Sonia Emi Tanaka (codinome soninho), Talita Cristina de Oliveira Ferreira (codinome xoca), Talita Muzzi (codinome pokotó), Thais Feitosa Trevisani (codinome ...), Thais Nogueira Hyppolito (codinome tchithola's), Tiago Borges (codinome trenas), Vivian Azor de Freitas (codinome cachorra) e Wilian Carlos Batista Augusto (codinome mary lu); aos professores Cláudio Riccomini, Paulo César Boggiani, Paulo César Fonseca Giannini, Renato Paes de Almeida, Valdecir de Assis Janasi e Walter Alves Neves pela sempre disposição e incessante tentativa de colocar a premissa do questionamento e do espírito crítico na cabeça deste eterno aluno; aos funcionários Isaac, Henrique e Márcio; e à Doutora Ana Lúcia Desenzi Gesicki pelo período de aprendizado durante a iniciação científica.

A segunda parte de meus agradecimentos é para os que de maneira direta me auxiliaram neste trabalho. Agradeço aos professores Jorge Hachiro, que me orientou neste trajeto petrolífero anual, André de Oliveira Sawakuchi, que me ajudou e muito durante o ano, me mostrando os sabores que o petróleo pode ter, e, novamente, Paulo César Boggiani, pela contribuição sobre isótopos estáveis. Agradeço também ao Doutor Eugênio Vaz dos Santos Neto, da Petrobrás, pela contribuição sobre a geoquímica do Subgrupo Irati e ao pessoal do LabPetro, LabSed e Laboratório de Isótopos Estáveis pela ajuda com as análises laboratoriais.

A terceira e mais importante parte de meus agradecimentos (como não poderia ser diferente; 3 é o dia de meu nascimento) é dedicada aos meus familiares. Muito obrigado Pai, Mãe, Cami, Maché, Lu, Luna e Nestor, que para sempre farão parte de minha pequena esfera. Sem vocês, eu não estaria aqui (literalmente). Muito obrigado aos avós Pedro e Terezinha e Nodigal e Almerinda (*in memoriam*). E um muito obrigado para minha "amiguinha" que tem o prazer de me aturar, Pisa.

Índice

1. Introdução	1
2. Objetivos	1
3. Relevância do projeto.....	1
4. Localização e acessos	2
5. Levantamento bibliográfico.....	2
6. Materiais e métodos	4
6.1 Cálculo de porosidade através de imagens digitais.....	4
6.1.1 Os componentes HSI e RGB da imagem digital	6
6.2 Análise de isótopos estáveis.....	8
6.2.1 Preparação da amostra.....	8
6.2.2 Espectometria de massa.....	9
6.3 Cálculo do teor de Carbono Orgânico Total (COT).....	9
7. Atividades realizadas	10
7.1 Trabalhos de campo	10
7.2 Petrografia	15
7.2.1 Cálculo de porosidade por imagem digital	15
7.2.2 Cálculo de porosidade por contagem de pontos	15
7.3 Análise isotópica	16
7.4 Cálculo de teor de COT	16
8. Resultados obtidos.....	16
8.1 Análise petrográfica	16
8.1.1 Cálculo de porosidade por imagem digital e contagem de pontos	16
8.2 Análise de isótopos estáveis.....	17
8.3 Cálculo de teor de COT	18
9. Discussões	19
9.1 Porosidade.....	19
9.2 Análise de isótopos estáveis.....	19
9.3 Teor de COT	21
9.4 Modelagem	22
10. Conclusões.....	24
11. Bibliografia.....	26

1. Introdução

Sistemas petrolíferos, de acordo com Demaison & Huizinga (1994), são sistemas físico-químicos que geram e concentram petróleo. Para Magoon & Dow (1994), o sistema petrolífero é um sistema natural que compreende o conjunto rocha geradora e todo gás e óleo a ela relacionado e inclui todos os elementos e processos necessários para que a acumulação ocorra. Estes elementos são a rocha geradora, a rocha reservatório, a rocha selante e as rochas que os soterram, enquanto os processos são a formação das armadilhas e a geração-migração-acumulação do petróleo. Todos estes elementos necessitam ocorrer no tempo e espaço de modo que os processos necessários para formar a acumulação do petróleo ocorram.

Os sistemas petrolíferos, segundo a classificação de Magoon & Dow (1994) podem ser classificados como conhecido (*known*), hipotético (*hypothetical*) ou especulativo (*speculative*) de acordo com o grau de certeza entre a relação existente entre os hidrocarbonetos gerados pela rocha geradora e os hidrocarbonetos acumulados na rocha reservatório. Ainda segundo os autores, quando a rocha geradora é maturada devido a intrusões ígneas, o sistema petrolífero recebe a designação de atípico (*atypical*).

No Estado de São Paulo, a Bacia do Paraná apresenta litotipos do Permiano e Triássico que podem ser classificados como rocha geradora e rocha reservatório de um Sistema Petrolífero.

As evidências para a presença desse sistema na Bacia são as ocorrências de hidrocarbonetos impregnando carbonatos da Formação Assistência (Subgrupo Irati) e arenitos da Formação Pirambóia, denominados arenitos asfálticos. Folhelhos betuminosos da Formação Assistência constituem a rocha geradora deste sistema petrolífero, enquanto arenitos da Formação Pirambóia são as rochas reservatório.

2. Objetivos

O presente estudo teve como objetivo uma melhor compreensão do “Sistema Petrolífero Formação Assistência-Formação Pirambóia” que ocorre na Bacia do Paraná, além de permitir ao aluno o entendimento das etapas de uma pesquisa científica.

A pesquisa constituiu o trabalho de formatura do aluno, para a obtenção do diploma de bacharelado em Geologia, no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

3. Relevância do projeto

O estudo dos litotipos das formações Pirambóia e Assistência é imprescindível para o melhor entendimento do sistema petrolífero presente na região.

Este sistema é um dos poucos que ocorre em superfície no Brasil, o que permite um estudo através de trabalhos de campo sem que haja a necessidade de recorrer a amostras de testemunhos de sondagem e/ou de calha.

Os sistemas petrolíferos são importantes geradores de riquezas para as nações devido à extrema importância dos derivados de petróleo no mundo atual.

4. Localização e acessos

A área de estudo do presente trabalho está localizada próximo aos municípios de Porangaba, Torre de Pedra e Cesário Lange, no interior do Estado de São Paulo. Seu acesso, desde a capital, se dá através das rodovias Castelo Branco (SP-280) e Francisco de Almeida (SP-162). A Figura 1 apresenta o mapa da malha viária da região.



Figura 1: Mapa da malha viária da região com rota São Paulo-Porangaba em azul (extraído de www.der.sp.gov.br)

5. Levantamento bibliográfico

O sistema petrolífero de interesse para a presente pesquisa vem sendo desde o século XIX alvo de inúmeros trabalhos. Entre os anos de 1892 e 1897 já havia sido perfurado um poço exploratório na região de Bofete que, entretanto, rendeu apenas 2 barris de óleo.

Washburne (1930) em seu estudo sobre o petróleo da Bacia do Paraná apontou para a origem deste estar associada à então Formação Irati. Nesse trabalho, o autor já associava o magmatismo presente na região à geração dos hidrocarbonetos.

Franzinelli (1972) aponta para uma importância estrutural para as acumulações de óleo na borda leste da Bacia do Paraná, relacionando estas a elementos tais como altos estruturais.

Goulart & Jardim (1982) analisam a geoquímica dos folhelhos da Formação Assistência e apresentam dados indicando uma porcentagem média de 1% de teores de

carbono orgânico total (COT), com valores máximos de 3% e mínimos de 0,3%. Neste estudo, os autores apontam para um predomínio de querogênio (matéria orgânica que já passou por um processo de concentração de seu carbono) dos tipos I (de origem marinha) e II (de origem lacustre) na Formação Assistência.

Araújo *et al.* (2000) afirma que o efeito termal das intrusões básicas afetou os pacotes sedimentares a distâncias (tanto abaixo, como acima) iguais à espessura das soleiras, fazendo com que o COT da Formação Assistência tivesse sido reduzido em até 30% de seu conteúdo original.

Araújo (2003), a partir de dados geofísicos, geoquímicos e de trabalhos de campo, elaborou um modelo para o sistema petrolífero onde o petróleo teria sido formado nos folhelhos da Formação Assistência devido ao aumento de temperatura provocado pela colocação de soleiras de diabásio associadas à Formação Serra Geral. Este óleo migrou aproveitando-se das descontinuidades geradas por diques também associados à Formação Serra Geral, e por falhas de direção NW, terminando por acumular-se nos arenitos da Formação Pirambóia.

A Formação Pirambóia, de idade permo-triássica, por sua vez, é atribuída a um sistema de dunas e interdunas úmidas, com presença de canais fluviais no topo da formação. Segundo Giannini *et al.* (2004), o sistema eólico úmido Pirambóia é caracterizado pela sucessão, da base para o topo, de: a) **fácies de lençóis de areia** em planície de marés; b) **fácies de campo de dunas costeiro**, com planícies interdunares alagadas, caracterizando sistema eólico bem desenvolvido; c) **fácies de campo de dunas costeiro**, com planícies interdunares raramente inundadas; e d) **fácies de planície aluvial**, com desenvolvimento de rios entrelaçados e dunas. Esta formação apresenta maior variedade litofaciológica do que a Formação Botucatu, com a presença de arenitos finos a médios com estratificação cruzada de ângulo de mergulho baixo a alto (depósitos dunares e interdunares), arenitos maciços, brecha arenosa e arenitos com intercalações de pelitos (depósitos interdunares subaquosos e de canais efêmeros), além de arenitos conglomeráticos com estratificações cruzadas acanaladas de pequeno e médio portes (depósitos de canais fluviais). Para Giannini *et al.* (2004), a umidade no sistema eólico úmido Pirambóia deu-se devido ao nível freático elevado, provavelmente em virtude da sua proximidade à costa do Mar Passa Dois (formações Teresina, Corumbataí e Rio do Rasto).

Estudos sobre as formações Assistência e Taquaral foram realizados por Hachiro *et al.* (1993), que promoveu os então membros Assistência e Taquaral da então Formação Irati para formações Assistência e Taquaral do Subgrupo Irati. Em seu trabalho, o autor define a estratigrafia das formações da maneira apresentada na Tabela 1.

Formação	Membro	Camada	Litotipos/espessuras
Assistência	Ipeúna	Ritmitos superiores	Folhelho e carbonato (8-16m)
		Ritmitos delgados	Folhelho e carbonato (3-4m)
		Bairrinho	Dolomitos (2-8m)
	Morro do Alto	Laje Azul	Lamito e folhelho siltico-argiloso (1-8m)
		Ritmitos inferiores	Folhelho e carbonato (6-10m)
		Brechas evaporíticas	Brechas com anidrita (gipsita) e sílex (1-3m)
		Folhelhos betuminosos	Folhelho argilo-siltoso (1-2m)
Taquaral			Folhelho siltico-argiloso (5-30m)

Tabela 1: Estratigrafia do Subgrupo Irati (modificado de Hachiro 1996)

6. Materiais e métodos

O presente estudo foi executado através de trabalhos de campo realizados na região para coletar informações necessárias ao entendimento da geologia local e amostras para se realizar análises laboratoriais e petrográficas. As análises laboratoriais realizadas foram as seguintes: cálculo de porosidade através de imagens digitais, análise de isótopos estáveis, cálculo do teor de COT e análise de inclusões fluídas. As metodologias destas análises são descritas a seguir.

6.1 Cálculo de porosidade através de imagens digitais

Os procedimentos básicos adotados para a análise de imagens digitais, com vistas à quantificação de porosidade em seção delgada, são: **1.** aquisição de imagens digitais coloridas de lâminas, a partir de câmera compacta digital (CCD) acoplada a microscópio petrográfico, as quais são armazenadas no formato TIF (*Tagged Image File*); **2.** obtenção da imagem binária a partir do processo de discriminação do matiz (*hue*) dos poros; **3.** tratamento da imagem binária através de sucessivas etapas de correção e edição, de modo que a imagem discriminada coincida fiel e estritamente com os poros da amostra; **4.** detecção do percentual de *pixels* da imagem discriminada em relação aos da imagem total, o que corresponde à porcentagem em área de poros da seção. Para cada amostra, captam-

se e gravam-se todas as imagens necessárias (fase 1) para então proceder à análise de porosidade (fases 2 a 4) em cada imagem previamente gravada.

Os procedimentos descritos foram executados com o uso de microscópio petrográfico Carl-Zeiss Axioplan 2, acoplado a câmera Sony 3CCD, tendo a imagem sido captada e trabalhada através do *software* Leica Qwin 550. As imagens (fotomicrografias) foram obtidas com um aumento de 100x (objetiva e ocular de 10x de aumento) e resolução de 512x512 *pixels*, que neste caso representa um Campo de Visão Microscópica (CVM) de 0,281 mm² de área.

Para se evitar sobreposição de CVM's e ao mesmo tempo garantir a melhor varredura da seção, foi feita uma estimativa do espaçamento necessário entre CVM's conforme a área total da seção.

Para se efetuar uma análise representativa da seção, foram obtidos o mínimo de 10 e máximo de 30 CVM's por seção, segundo os critérios estabelecidos por Ehrlich *et al.* (1991).

Foram utilizadas rotinas tanto para a captura quanto para a análise da imagem digital. A rotina para captura de imagem utilizada é constituída de três etapas:

- 1) Escolha da lente (objetiva de 10x) e do tipo de luz (transmitida);
- 2) Tratamento da imagem: a imagem pode ser tratada a partir de processos de realce definidos em uma lista no ícone *setup* da janela de tratamento. O processo de realce da imagem utilizado foi o *sharpen 1*;
- 3) Armazenamento da imagem no formato *.tif.

A rotina para quantificação da porosidade que foi utilizada é uma adaptação de uma rotina contida no banco de dados do *software* Qwin. A introdução progressiva de etapas de tratamento de imagem e de binários na rotina original resultou na geração de oito diferentes versões, sendo que a versão utilizada neste trabalho é denominada “porosidade-library-color-v-3.1” e é constituída de nove etapas, a seguir discriminadas:

- 1) Abertura do arquivo de imagem, que possui 512 x 12 *pixels*;
- 2) Correção da imagem (*Image Amend*): nesta etapa o programa executa uma operação do tipo *lin close* (ver Tabela 1 do Anexo 1) de 3 ciclos e um ciclo de *fill black* para tratar a imagem e suavizar as impurezas na seção delgada;
- 3) Detecção das cores desejadas (*Colour Detect*): nesta etapa, faz-se a detecção manual dos tons de azul (cores dos poros presentes na seção delgada). Ao valor da cor escolhido, utiliza-se uma margem de erro (*margins*), a qual é subtraída e adicionada ao valor determinado na detecção. A detecção pode ser feita de duas formas, RGB ou HSI. O campo detectado é salvo em um binário de saída (binário 0).

- 4) Correção do Binário (*Binary Amend*): nesta etapa, o programa executa dois passos para correção do binário: um com a operação de um ciclo de *open* seguido de 1 ciclo de *close* (ver Tabela 1 do Anexo 1). O binário corrigido é salvo num outro binário de saída (binário 2);
- 5) Identificação do Binário (*Binary Identify*): nesta etapa é feita uma suavização dos contornos do binário através do filtro *binmode* (tabela 2 do Anexo 1). O binário modificado é salvo no binário de saída de número 3;
- 6) Edição do binário (*Binary Edit*): o binário de saída da etapa anterior pode ser editado com a ajuda do *mouse*, utilizando algumas ferramentas (*accept*, *reject*, *cut*, *draw*, etc., ver Tabela 3 do Anexo 1), de forma a corrigir imprecisões da fase de detecção. Nesta etapa a geometria dos poros pode ser delineada manualmente. As modificações são salvas num outro binário de saída (binário 4);
- 7) Cópia (*Copy display*) do binário em um programa de imagens: nesta etapa o operador salva o binário de saída da etapa 6 em um programa de imagem (*Paint*), no formato *.bmp;
- 8) Cálculo dos parâmetros estatísticos (área da imagem, perímetro, anisotropia, *mean chord*, % de porosidade) utilizando o binário de saída do passo 6 (binário 4);
- 9) Uma nova análise de área é feita a partir de 16 retângulos de áreas iguais (256 x 64 *pixels*) que varrem a imagem e calculam parâmetros estatísticos para cada campo individualmente e, posteriormente, de todos os campos;

Foi utilizado o histograma de matiz (*hue*), para detecção dos poros no passo 3, pois este se mostrou suficientemente preciso na diferenciação entre os *pixels* referentes aos poros (tons de azul na imagem) dos não poros (arcabouço e cimento).

6.1.1 Os componentes HSI e RGB da imagem digital

O método mais simples de diferenciar poros de não-poros em uma imagem digital de seção delgada é através do processo de segmentação, utilizando histogramas dos componentes RGB ou HSI (Crabtree *et al.* 1984), e geração de imagens binarizadas. No modo RGB, as cores são identificadas através de sua decomposição nas 3 cores aditivas: vermelha (*red*), verde (*green*) e azul (*blue*). No modo HSI, as cores são identificadas através do matiz (*hue*), da saturação (*saturation*) e da intensidade (*intensity*). O matiz é proporcional ao comprimento da onda da cor. Intensidade é a soma dos componentes RGB e a saturação está relacionada ao grau de percepção da diferença entre o acromático e a cor pura (Figura 2).

O processo de segmentação consiste em adotar determinado critério ótico (cor, matiz, etc.) e identificar regiões da imagem digital com características homogêneas. As regiões da imagem que possuem um agrupamento de *pixels* com mesmas propriedades

(critérios pré-estabelecidos) são individualizadas de outras regiões que não atendem a estes critérios para, então, serem transformadas em imagem binária. O processo de segmentação da imagem utiliza a limiarização (*thresholding*) de histogramas, ou seja, estipulam-se os limites (limiares) de determinado componente da imagem, os quais constituem os critérios da segmentação.

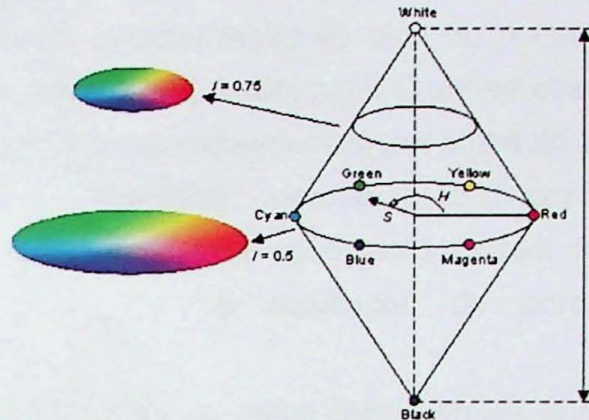


Figura 2: Sistema de cores em duplo cone, em que estão dispostos os componentes RGB e HSI. O matiz (H) refere-se ao componente da cor na seção circular do cone, que varia de 0° (vermelho), 180° (ciano) até 360°. A saturação varia de zero (acromático, no centro da seção circular) a 100% (cor pura, borda da seção circular), e a intensidade de zero (preto) a 100% (branco), sendo que este último componente está disposto no eixo de maior comprimento do cone.

No caso da identificação de porosidade em lâmina, esta técnica depende do caráter bimodal dos histogramas das imagens, ou seja, dois picos de frequência nítidos, um deles representando os poros e o outro, os não-poros (Figura 3). Se os histogramas não apresentam dois picos nítidos, de forma que o limiar entre estes componentes (poro/não-poro) seja estabelecido no vale que os separa, a diferenciação (segmentação) não será eficiente.

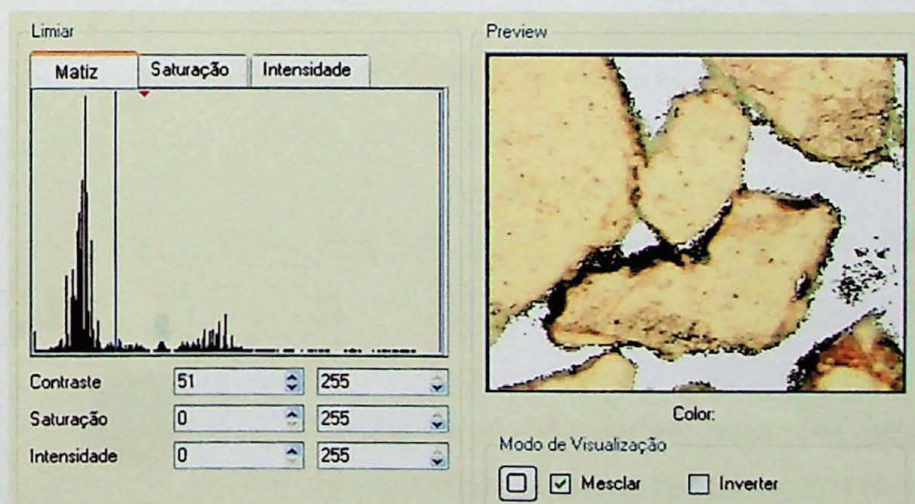


Figura 3: Histograma de matiz de imagem de arenito poroso, o qual apresenta bimodalidade, sendo o pico da esquerda correspondente aos *pixels* de componentes não-poro e o da direita aos *pixels* do componente poro. O limiar (linha azul) foi posicionado no vale entre os picos do histograma, sendo que na imagem à direita é feito o controle visual do processo de segmentação.

A distribuição homogênea de frequência de *pixels* (unimodalidade) nos histogramas RGB pode ser explicada pela alta razão entre o perímetro e a área dos poros, o que significa que os *pixels* da região da borda do poro (poros com contorno muito irregular) representam uma fração significativa da imagem (Crabtree *et al.* 1984). Estes pontos de borda (*edge points*) muitas vezes são constituídos por limites transicionais, isto é, uma mistura ótica entre os *pixels* que representam os poros e os não-poros, fazendo com que um alto número de pontos de borda interfira na caracterização do pico de poros num histograma. Esse problema, denominado efeito cantoneira (*shelving*) por Crabtree *et al.* (1984), ocorre quando as bordas dos poros sobrepõem, ou são sobrepostas, por grãos do arcabouço e/ou cimento. A detecção das bordas de poro constitui, portanto, a fonte principal de imprecisão no processo de segmentação, pois diferentes operadores podem interpretar uma mesma imagem de maneiras distintas, e os resultados de porosidades finais serem significativamente diferentes.

Segundo Crabtree *et al.* (1984), os poros numa lâmina nunca estão associados a intensidades menores que 7% (entendido como preto pelos olhos humanos) ou maiores que 75% (entendido como branco pelos olhos humanos). O problema enfrentado na caracterização dos poros, no modo de detecção RGB, em que os *pixels* de impurezas eram confundidos com o componente poro, foi solucionado ao se trocar o modo de identificação para o HSI. Os *pixels* que representam porções opacas (que aos olhos humanos não são azuis) e que não estejam associadas aos poros apresentam o componente azul ligeiramente maior que os outros componentes da seção (grãos e cimentos), sendo identificados, no modo RGB, como poros. O que diferencia estas porções opacas de um poro é sua baixa intensidade, o que faz com que o modo HSI seja bem mais eficiente para diferenciá-los (Crabtree *et al.* 1984).

6.2 Análise de isótopos estáveis

A partir das amostras coletadas em campo, foi separada uma parcela utilizando-se uma broca. Esta alíquota de material pulverizado foi então enviada ao Laboratório de Isótopos Estáveis (LIE) do IGc da USP para se realizar a análise isotópica.

A análise consiste, basicamente, de duas etapas: preparação da amostra e espectrometria de massa.

6.2.1 Preparação da amostra

A preparação das amostras é composta de três partes: pesagem, adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e utilização de tubo de vácuo para posterior reação com o H_3PO_4 .

A pesagem é efetuada em balança de precisão e se faz necessário utilizar no mínimo 5 mg da amostra, para se obter a quantidade necessária de gás a ser extraído.

Após a pesagem da amostra, o material é colocado em uma das hastes de um tubo Y. O H_3PO_4 (aproximadamente 2 ml) é, então, colocado na outra haste do tubo Y, de modo

que não haja contato entre a alíquota de material e o ácido. Graxa de silicone é passada na boca esmerilhada do tubo para que haja uma melhor vedação quando o mesmo for colocado na linha onde será gerado vácuo.

O tubo Y com o material amostrado e o ácido é, posteriormente, colocado na linha onde será feito o pré-vácuo e o vácuo que, além de eliminar o ar atmosférico e as possíveis contaminações, tornarão a reação entre o material e o ácido mais rápida.

Após ser feito o vácuo na linha, a reação pode ser feita, sendo os gases liberados durante a reação armazenados em uma ampola para posteriormente serem realizadas as análises no espectômetro de massa. Como a dolomita reage mais facilmente que a calcita quando em contato com o H_3PO_4 , primeiro é feita a extração do gás carbônico (CO_2) para a dolomita e só depois é feita a extração, em uma ampola diferente, do CO_2 da calcita.

6.2.2 Espectometria de massa

A ampola contendo o CO_2 é ligada a um espectômetro de massa que condiciona o gás carbônico em um recipiente denominado *bellow*, que comprime o gás. Então, este gás é enviado para uma região de alta tensão, onde há um feixe de elétrons, de modo que as moléculas de CO_2 ficam eletricamente carregadas (com carga negativa).

Estas moléculas carregadas negativamente passam por entre duas placas também de carga negativa, fazendo com que elas sejam repelidas e aceleradas. O CO_2 acelerado, então, passa por entre eletroímãs responsáveis por dividir as moléculas de CO_2 de peso atômico 44, 45 e 46 (referentes às moléculas de CO_2 mais abundantes na Terra: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), que seguem caminhos distintos dentro do tubo de vôo e culminam se chocando em sensores que mandam o sinal para um microcomputador, que interpreta o sinal como um gráfico de intensidade.

Concomitantemente à análise do material amostrado, o espectômetro de massa realiza a análise de uma amostra padrão, para que seja possível ter um controle de qualidade do procedimento.

6.3 Cálculo do teor de Carbono Orgânico Total (COT)

A metodologia utilizada para análise do teor de COT nos folhelhos da Formação Assistência foi uma modificação da metodologia descrita no manual do Laboratório de Sedimentologia (LabSed) do IGc da USP para remoção de matéria orgânica de sedimentos inconsolidados ou de solos.

A amostra de folhelho foi, primeiramente, triturada com o auxílio de um pilão de borracha e um almofariz de cerâmica sendo, em seguida, separada a fração menor que 0,062 mm, equivalente à partículas de fração menor que areia muito fina.

Este material peneirado foi acondicionado em um béquer e permaneceu em uma estufa com temperatura variando entre 50°C e 60°C durante 65 horas para que a umidade fosse retirada.

O material já seco foi pesado, separando-se uma porção de 10,429 g, que foi, então, atacada com água oxigenada (H₂O₂) 30 volumes durante três semanas. Após o ataque com H₂O₂, o material foi novamente colocado na estufa à mesma temperatura por 12 h, até que ficasse completamente seco.

Realizou-se, então, a pesagem deste material cuja matéria orgânica foi atacada. O cálculo do teor de COT é efetuado através da equação:

$$\%COT = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100\%$$

Onde m_i é a massa inicial da amostra e m_f , a massa da amostra atacada pela água oxigenada.

7. Atividades realizadas

As atividades realizadas durante a execução do trabalho de pesquisa encontram-se resumida na Tabela 2:

ETAPA \ MÊS	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Revisão bibliográfica	X	X	X	X							
Trabalho de campo		X			X			X			
Laboratórios					X	X	X	X	X		
Confecção de relatório	X	X			X	X			X	X	
Apresentação											X

Tabela 2: Cronograma proposto no Projeto Inicial

7.1 Trabalhos de campo

Foram realizados no total três etapas de campo com duração de um ou dois dias cada. As etapas de um dia de duração ocorreram nos dias 16/3/2007 e 15/6/2007, já a etapa de dois dias de duração ocorreu entre os dias 28 e 29/9/2007.

A primeira etapa de trabalho de campo se deu com o intuito de reconhecer a geologia da região e localizar afloramentos de interesse para o trabalho. Foram visitados afloramentos das formações Assistência, Serra Alta, Teresina, Pirambóia e diabásios associados à Formação Serra Geral presentes nas redondezas do município de Guareí e Porangaba.

Nesta etapa, foram coletadas amostras de carbonatos da Formação Assistência em uma pedreira abandonada nas cercanias de Porangaba para a confecção de lâminas, identificadas como TF-01, TF-04A, TF-04B, TF-04C, TF-04D e TF-05.

A relação de lâminas confeccionadas a partir de amostras coletadas na primeira etapa de campo está apresentada na Tabela 3:

Lâmina	Litotipo (Formação)
TF-01	Dolomito (Fm. Assistência)
TF-04A	Dolomito (Fm. Assistência)
TF-04B	Dolomito (Fm. Assistência)
TF-04C	Dolomito (Fm. Assistência)
TF-04D	Dolomito (Fm. Assistência)
TF-05	Diabásio (associado à Fm. Serra Geral)

Tabela 3: Relação de lâminas confeccionadas

Na segunda etapa de campo, foi visitada a pedreira da empresa Calcário Cruzeiro, no município de Maristela, que lavra os dolomitos da Formação Assistência para o seu aproveitamento como corretivo de solo.

A empresa lavra a Camada Bairrinho (Hachiro 1996), um banco de calcário dolomítico, que na atual frente de lavra se apresenta como um pacote de 2,60 m de espessura que alterna carbonatos maciços com ritmitos laminados. A Figura 4 mostra uma frente de lavra da mina.



Figura 4: Aspecto geral de uma frente de lavra da Calcário Cruzeiro

Nesta pedreira, foram coletadas 14 amostras da Camada Bairrinho, em intervalos regulares de 20 cm a fim de se efetuar análises de isótopos estáveis (C e O) para se caracterizar o paleoambiente e paleoclima quando da deposição do pacote. A Tabela 2 apresenta a relação de amostras coletadas com o intuito de se analisar isótopos estáveis de carbono e oxigênio

A Camada Bairrinho exposta na frente de lavra apresentava uma alternância de dolomitos com níveis maciços, de granulação mais grossa, e níveis de dolomitos rítmicos com laminação plano-paralela. Alguns dos horizontes maciços são compostos por coquinas (fragmentos de carapaças do crustáceo *Liocaris*).

A Tabela 4 apresenta a relação de amostras coletadas para análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio

Amostra	Intervalo do pacote
TF-06 – 2,60 m	Dolomito maciço
TF-06 – 2,40 m	Dolomito maciço
TF-06 – 2,20 m	Ritmito laminado
TF-06 – 2,00 m	Ritmito laminado
TF-06 – 1,80 m	Dolomito maciço
TF-06 – 1,60 m	Dolomito maciço
TF-06 – 1,40 m	Ritmito laminado
TF-06 – 1,20 m	Ritmito laminado
TF-06 – 1,00 m	Ritmito laminado
TF-06 – 0,80 m	Dolomito maciço
TF-06 – 0,60 m	Ritmito laminado
TF-06 – 0,40 m	Ritmito laminado
TF-06 – 0,20 m	Ritmito laminado
TF-06 – 0,00 m	Dolomito maciço

Tabela 4: Relação de amostras coletadas para análise de isótopos estáveis de C e O

A Figura 5 apresenta a Camada Bairrinho exposta na frente de lavra.



Figura 5: Camada Bairrinho exposta na frente de lavra da Calcário Cruzeiro

A Figura 6 apresenta o esquema de alternância de níveis carbonáticos, elaborado com base na Figura 5, e a localização das amostras no banco.

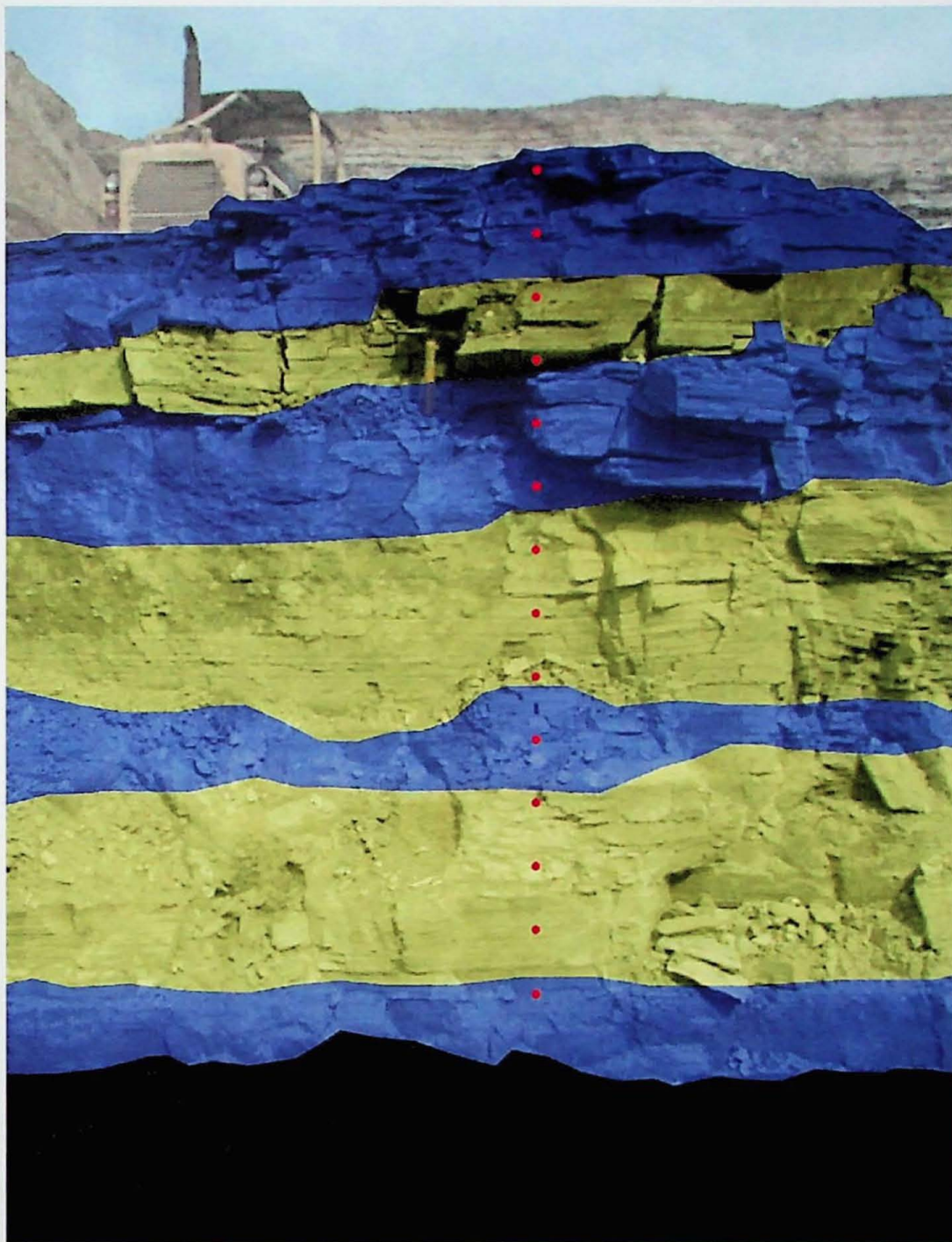


Figura 6: Esquema de alternância de níveis maciços (em azul) e rítmicos (em amarelo). Os pontos vermelhos representam as amostragens, sendo a amostra TF-06-0,00m a primeira de baixo para cima

A terceira etapa de campo teve como objetivo a observação do alto estrutural presente nas redondezas do município de Porangaba e a coleta de amostras do folhelho pirobetuminoso presente nos ritmitos da Formação Assistência para a realização de ensaios de cálculo do teor de COT.

A Figura 7 apresenta um detalhe do mapa geológico realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT 1981) mostrando a região de estudo

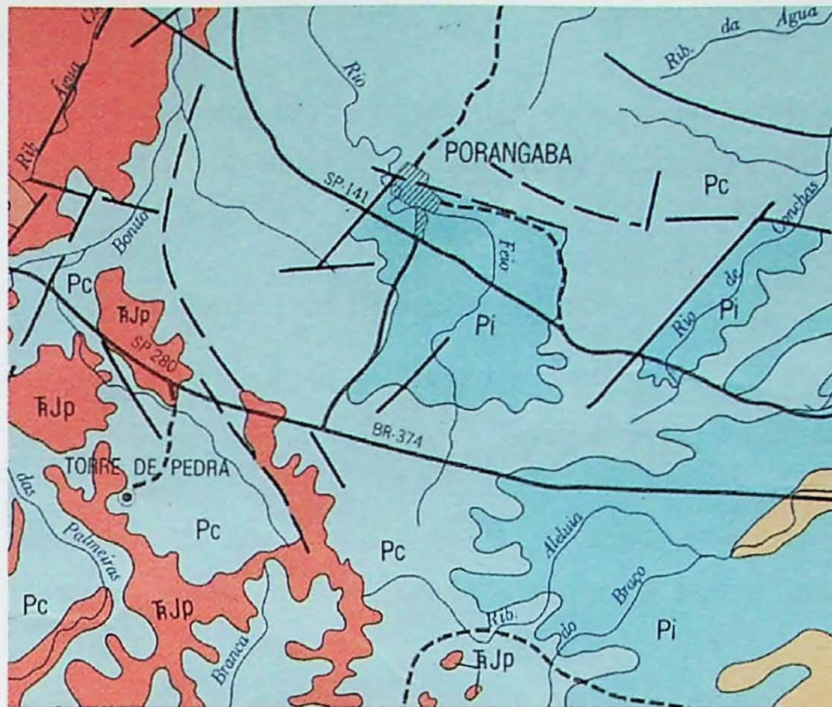


Figura 7: Detalhe do mapa geológico realizado pelo IPT (1981). Legenda: Pi: Subgrupo Irati; Pc: Formação Corumbataí; TrJp: Formação Pirambóia; Linhas pretas contínuas: Falhas; Linhas pretas descontínuas: Falhas inferidas

A Figura 8 apresenta um afloramento de arenito asfáltico nas proximidades do município de Porangaba.

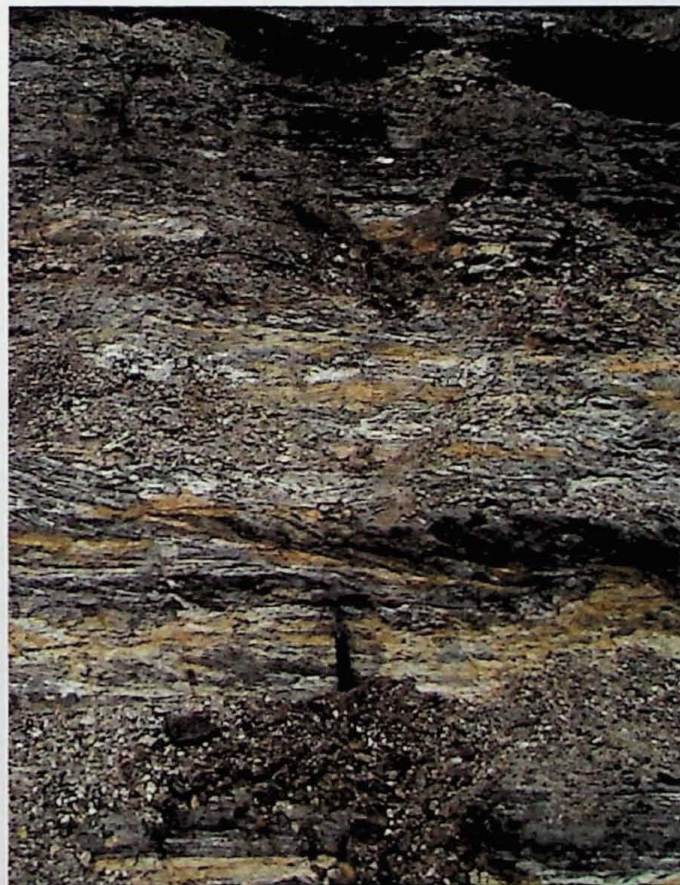


Figura 8: Afloramento de arenito asfáltico da Formação Pirambóia nas proximidades do município de Porangaba

7.2 Petrografia

Foram realizadas análises petrográficas das lâminas confeccionadas a partir das amostras coletadas na primeira etapa de campo deste trabalho e de outras lâminas já existentes.

7.2.1 Cálculo de porosidade por imagem digital

Foram realizadas no Laboratório de Petrologia Sedimentar (LabPetro) do Instituto de Geociências (IGc) da Universidade de São Paulo (USP) análises de porosidade a partir de imagens digitais.

Foram obtidas 20 fotos por lâmina, a fim de se cobrir uma área representativa da mesma e a porosidade da lâmina é calculada a partir da média das 20 porosidades encontradas.

A Figura 9 apresenta uma fotomicrografia de um arenito da Formação Pirambóia preenchido por hidrocarbonetos e seu respectivo binário de cálculo de porosidade.

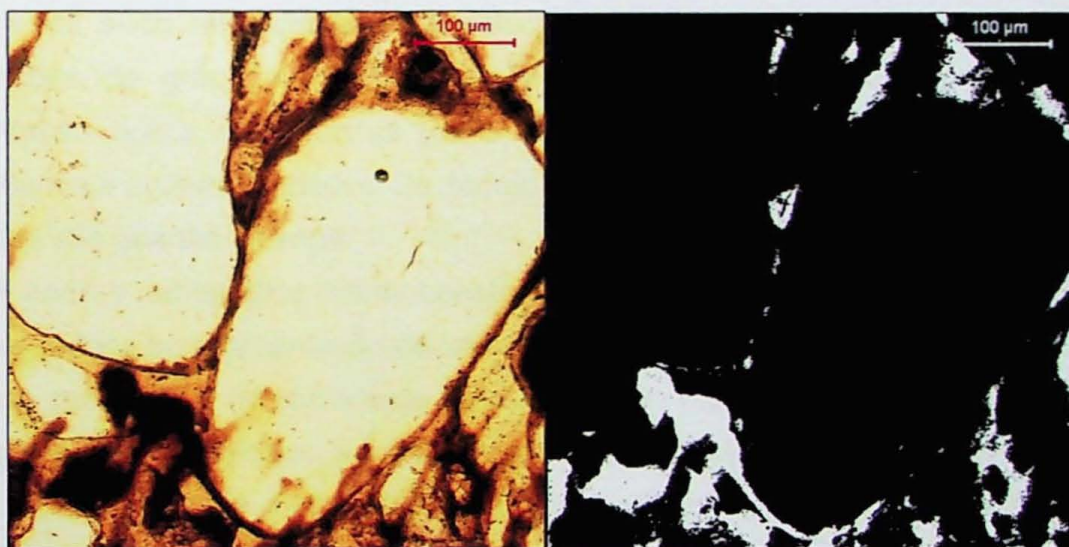


Figura 9: Fotomicrografia de arenito da Formação Pirambóia e seu binário de cálculo de porosidade

7.2.2 Cálculo de porosidade por contagem de pontos

Como a identificação dos poros em seções delgadas se faz através do contraste de coloração entre os componentes poro e não-poro, houve uma grande dificuldade em se calcular as porosidades nas seções de arenitos asfálticos, pois o betume que preenche os poros é confundido com as impurezas e a matriz da rocha.

Sendo assim, para se calcular a porosidade das seções delgadas estudadas, foi utilizado o método de contagem de pontos.

O método consiste na contagem de ao menos 300 pontos com espaçamento regular por seção delgada, diferenciando os componentes poro e não-poro da seção.

7.3 Análise isotópica

A partir das amostras coletadas na segunda etapa de campo, foram enviadas para análise de isótopos estáveis, de carbono e oxigênio, 14 amostras de dolomitos e ritmitos laminados. As amostras foram analisadas no LIE do IGc da USP.

7.4 Cálculo de teor de COT

Foi realizada no LabSed do IGc da USP a análise de cálculo do teor de COT em folhelhos da Formação Assistência, coletados nas cercanias do município de Porangaba.

8. Resultados obtidos

8.1 Análise petrográfica

A análise petrográfica dos arenitos da Formação Pirambóia preenchidos por betume indicam composição mineralógica basicamente de quartzo (95%), com alguns grãos de feldspato (principalmente plagioclásio (4%) e microclínio (1%)). A cimentação, quando ocorre, é de sílica microcristalina. A seleção granulométrica é boa, sendo observadas intercalações de grãos na fração areia muito fina e fina, reflexo provavelmente da sedimentação eólica dos arenitos (fluxo de grãos e queda de grãos). Os grãos são arredondados a subarredondados. De acordo com a classificação de Dott (1964) os arenitos analisados são quartzo arenitos.

A análise petrográfica dos carbonatos da Formação Assistência indicam presença de níveis brechados com cimentação de calcedônia. Os intraclastos deste nível brechado são do próprio carbonato e de calcedônia. Esta calcedônia presente nos carbonatos dolomíticos pode ocorrer em substituição a sais que cimentavam estes níveis brechados. De acordo com a classificação de Folk (1962) são brechas dolomíticas constituídas por micrito dolomitizado (Hachiro 1996).

8.1.1 Cálculo de porosidade por imagem digital e contagem de pontos

As análises apontaram porosidade média de 23% para as 9 seções delgadas estudadas.

A Tabela 5 apresenta as médias de porosidade encontradas para as 2 seções delgadas analisadas.

LÂMINA	POROSIDADE MÉDIA (%)
GUA-01	18,5
GUA-03	10,9

Tabela 5: Porosidade média das lâminas dos arenitos da Formação Pirambóia analisadas por imagem digital

Como a identificação dos poros em seções delgadas se faz através do contraste de coloração entre os componentes poro e não-poro, houve uma grande dificuldade em se calcular as porosidades nas seções de arenitos asfálticos, pois o betume que preenche os poros é confundido com as impurezas e a matriz da rocha.

Sendo assim, para se calcular a porosidade das seções delgadas estudadas, foi utilizado o método de contagem de pontos. Os resultados das seções delgadas analisadas por este método encontram-se na Tabela 6.

LÂMINA	POROSIDADE MÉDIA (%)
GUA-02	27
GUA-04	10
PB-629	34
PB-128	20
PB-929	27
PB-228	33
PB-529	27

Tabela 6: Porosidade média das lâminas dos arenitos da Formação Pirambóia analisadas por contagem de pontos

8.2 Análise de isótopos estáveis

Os resultados obtidos para as 14 amostras coletadas são apresentados nas Tabelas 7 e 8, discriminados em relação ao mineral analisado.

Identificação	Material	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)
TF-06-0,0m	calcita	-1,75	-5,4	25,3
TF-06-0,2m	calcita	-1,92	-5,1	25,6
TF-06-0,4m	calcita	-1,75	-5,3	25,5
TF-06-0,6m	calcita	-1,52	-5,6	25,2
TF-06-0,8m	calcita	-0,38	-5,7	25,0
TF-06-1,0m	calcita	-1,05	-5,3	25,4
TF-06-1,2m	calcita	-1,48	-6,4	24,3
TF-06-1,4m	calcita	-1,12	-6,3	24,384
TF-06-1,6m	calcita	-1,50	-5,9	24,844
TF-06-1,8m	calcita	1,20	-5,0	25,806
TF-06-2,0m	calcita	2,49	-6,3	24,441
TF-06-2,2m	calcita	2,75	-5,9	24,860
TF-06-2,4m	calcita	2,78	-5,9	24,813
TF-06-2,6m	calcita	3,85	-6,2	24,513

Tabela 7: Resultados obtidos nas análises de calcita para isótopos de C e O

Identificação	Material	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)
TF-06-0,0m	dolomita	-1,15	-6,9	23,8
TF-06-0,2m	dolomita	-1,74	-6,7	24,0
TF-06-0,4m	dolomita	-1,39	-7,0	23,7
TF-06-0,6m	dolomita	-1,13	-7,4	23,3
TF-06-0,8m	dolomita	0,29	-7,4	23,3
TF-06-1,0m	dolomita	-1,15	-8,0	22,7
TF-06-1,2m	dolomita	-1,92	-8,1	22,5
TF-06-1,4m	dolomita	-1,61	-8,0	22,674
TF-06-1,6m	dolomita	-0,75	-8,1	22,566
TF-06-1,8m	dolomita	4,21	-6,9	23,798
TF-06-2,0m	dolomita	5,02	-8,1	22,588
TF-06-2,2m	dolomita	5,82	-8,0	22,681
TF-06-2,4m	dolomita	7,82	-7,9	22,776
TF-06-2,6m	dolomita	7,24	-7,9	22,797

Tabela 8: Resultados obtidos nas análises de dolomita para isótopos de C e O

As composições isotópicas de carbono e oxigênio são medidas a partir das razões entre pares isotópicos de cada elemento, ou seja, através de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, respectivamente. Estes valores são transformados em notação delta (δ), medida em partes por mil, que representa a razão isotópica de uma determinada amostra (R_{amostra}) comparada à razão de um padrão ($R_{\text{padrão}}$) obtido através da fórmula:

$$\delta = 1000 \left[(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}) - 1 \right]$$

O padrão comumente empregado para rochas carbonáticas é o correspondente ao valor da razão isotópica de uma concha *belemnite* do Cretáceo da Formação Pee Dee da Carolina do Sul, nos Estados Unidos da América, representado pela sigla PDB (*Pee Dee Belemnites*). Para o cálculo de $\delta^{18}\text{O}$, geralmente é empregado o padrão SMOW (*standard mean ocean water*). Para a conversão de valores de $\delta^{18}\text{O}$ SMOW para $\delta^{18}\text{O}$ PDB, emprega-se a equação de Friedman & O'Neil (1977).

8.3 Cálculo de teor de COT

O resultado obtido para o cálculo do teor de COT foi um aumento da massa de amostra após o período de reação com água oxigenada. A massa inicial de material analisado apresentava 10,5g, enquanto a final, 11,6g, representando um aumento de aproximadamente 11%.

9. Discussões

9.1 Porosidade

As porosidades calculadas nas seções delgadas analisadas são consideradas boas para a caracterização de reservatórios.

A diagênese dos arenitos da Formação Pirambóia foi estudada por Gesicki (2007) em sua tese de doutoramento. Segundo a autora, a principal fase onde a porosidade secundária destes arenitos foi gerada ocorreu durante a telodiagênese, durante o basculamento da Bacia do Paraná e a conseqüente entrada de águas meteóricas no pacote sedimentar. Esta entrada de águas meteóricas foi responsável pela lixiviação de cimentos prévios (calcita e eventuais evaporitos) e grãos instáveis do arcabouço (feldspatos, minerais acessórios e micas). A autora afirma que na região próxima a zona aflorante da Formação Pirambóia, ocorreu principalmente a redistribuição da porosidade secundária, com a dissolução de minerais instáveis associada à precipitação de caulinita (Gesicki 2007).

Isto pode ser evidenciado nas seções delgadas de arenitos asfálticos que apresentam porosidade móldica (Figura 10). Sendo assim, o óleo degradado teria apresentado condições físicas (viscosidade) para ter migrado já em níveis crustais mais rasos, uma vez que a migração dos hidrocarbonetos deu-se principalmente durante a mesodiagênese da Formação Pirambóia (Cretáceo inferior a Cretáceo superior) (Gesicki 2007).

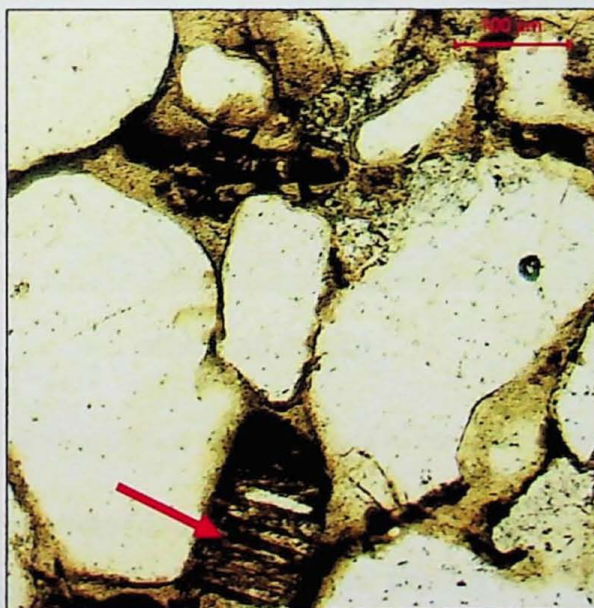


Figura 10: Porosidade móldica em arenito da Formação Pirambóia (seta em vermelho) preenchida por hidrocarboneto

9.2 Análise de isótopos estáveis

Keith & Weber (1964), após analisarem 500 amostras de calcários marinhos e de água doce, delimitaram um limite arbitrário para o $\delta^{13}\text{C}$ de -2‰ separando calcários de

origem marinha de calcários de origem não-marinha. Para os autores, a composição isotópica de calcários marinhos apresenta tendência a aumentar o conteúdo médio de ^{18}O em rochas mais novas, possivelmente devido a recristalizações pós-deposicionais e troca do oxigênio na presença de águas diferentes daquelas do ambiente deposicional.

Em contrapartida, a composição isotópica média de ^{13}C em calcários marinhos é aproximadamente constante desde o Cambriano até o Neógeno, o que os levou a concluir que nenhuma grande mudança ocorreu na composição isotópica do biocarbonato marinho através dos tempos.

Todas as amostras analisadas da Camada Bairrinho apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores que -2‰ , o que indica ambiente de formação marinho, de acordo com a classificação de Keith & Weber (1964) para o pacote sedimentar, como mostra o Gráfico 1. Entretanto, esta classificação de ambientes nestes moldes está em desuso atualmente, sendo mais válida uma análise do comportamento da curva de variação dos isótopos ao longo da camada.

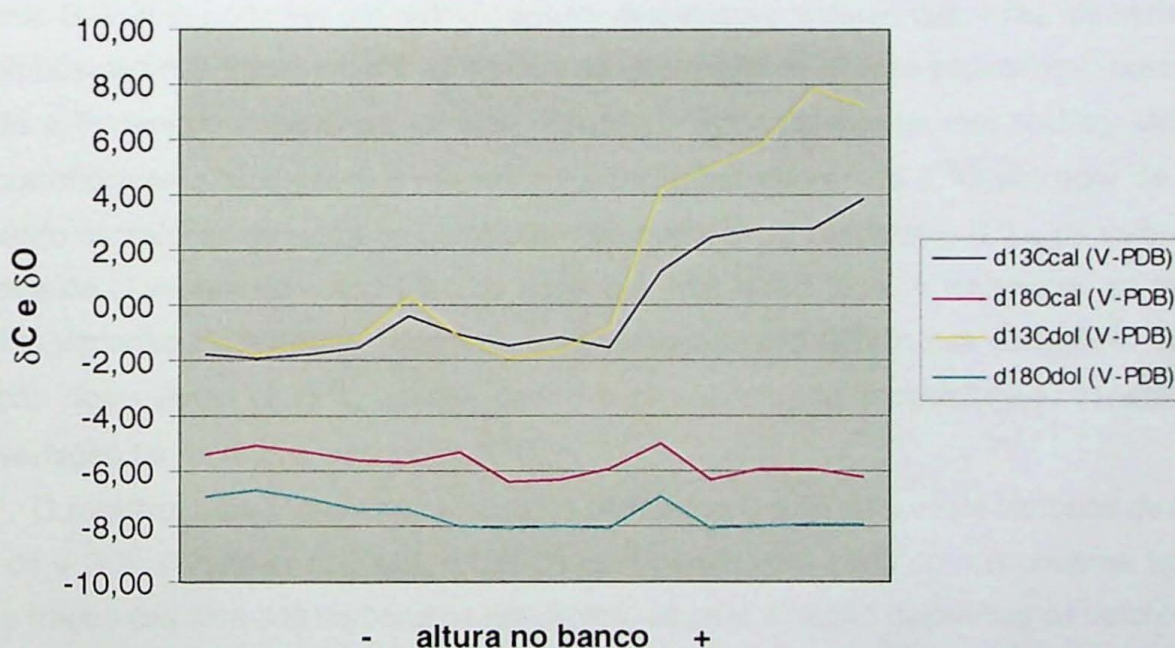


Gráfico 1: Variação de δC e δO na Camada Bairrinho exposta na frente de lavra da mina da Calcário Cruzeiro

Um fator que pode alterar a composição isotópica de carbono na água do mar é a fotossíntese, que age como um dos principais fatores de fracionamento isotópico de carbono. A fotossíntese concentra o ^{12}C na matéria orgânica, tornando a água do mar enriquecida em ^{13}C , fazendo com que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ se tornem mais positivos.

Para Schidlowski *et al.* (1983), a composição isotópica dos carbonatos sedimentares permaneceu aproximadamente dentro do intervalo de $0 \pm 3\text{‰}$ através do tempo geológico. Sendo assim, carbonatos com valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores que 3‰ ou menores que -3‰ seriam considerados anômalos. Esta anomalia pode ter diversos significados distintos, tais como

diferentes taxas de soterramento de matéria orgânica, variações no nível do mar, produtividade primária e padrão de circulação oceânica. Esta variação, entretanto, pode ter sido dada devido a alterações pós-deposicionais devido à maturação da matéria orgânica e conseqüente liberação de hidrocarbonetos, o que tornaria os carbonatos enriquecidos em ^{13}C .

De acordo com Keith & Weber (1964), carbonatos permianos apresentam $\delta^{18}\text{O}$ variando entre -6‰ e -2‰. Esta diferença entre valores encontrados nos carbonatos do estudo de Keith e Weber (1964) e os analisados no presente estudo pode ser explicada como uma alteração pós-deposicional devido a incursão de águas meteóricas durante o processo de intemperismo. A suscetibilidade ao intemperismo dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ é relativamente alta, comparada com os isótopos de C (Allan & Matthews 1982, Banner *et al.* 1988). Entretanto, a curva de variação de $\delta^{18}\text{O}$ se apresenta relativamente constante, o que pode indicar que estes valores representem a composição das águas onde a Camada Bairrinho foi depositada.

A tendência da curva de variação de $\delta^{13}\text{C}$ de aumentar em direção ao topo da Camada Bairrinho pode ser um reflexo, apesar dos valores maiores que +3‰, de variações da composição das águas marinhas quando da deposição do pacote sedimentar, devido ao fato de a Formação Assistência ter sido depositada em ambiente de mar restrito. Um fato que corrobora esta hipótese é a relativa constância dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ ao redor de -8‰. Enquanto os valores de isótopos de oxigênio se mantêm ao redor de -8‰, os valores de isótopos de C variam de -1,74‰, na base, até 7,82‰ no topo. A tendência, se tivesse ocorrido variação diagenética, seria a de uma certa correspondência nas variações. Caso a variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ fossem devido a alterações pós-deposicionais, esperaria-se uma variação também dos valores de $\delta^{18}\text{O}$.

O registro mais comum de carbonatos permianos é o de valores de isótopos de C por volta de +3‰ (Wang *et al.* 2007), o que de uma certa forma seria correspondente apenas para a fração calcítica dos carbonatos estudados. Já para a fração dolomítica os valores são superiores, o que poderia estar associado a uma dolomitização posterior dos carbonatos do banco.

9.3 Teor de COT

O resultado obtido para a análise do teor de COT não foi confiável, uma vez que é esperada uma redução da massa da amostra, devido ao consumo do carbono orgânico presente no material. O aumento significativo (aproximadamente 11%) da massa da amostra é de difícil explicação, podendo ser devido à presença de água interfolhetos presentes em esmectitas. As esmectitas são argilominerais comuns nos folhelhos da Formação Assistência e são expansíveis, podendo absorver a água do meio ambiente. Esta água não é capaz de ser retirada nas temperaturas atingidas na estufa (entre 50°C e 60°C), podendo

ser a responsável pelo incremento de massa obtido na análise. A origem desta água que foi absorvida pelos argilominerais (esmectita) pode ter ocorrido durante o processo de oxidação da matéria orgânica utilizando água oxigenada. O processo de oxidação libera gás carbônico e água para o meio ambiente, sendo o primeiro volatilizado, e o segundo, possivelmente, absorvido pelas esmectitas.

9.4 Modelagem

Araújo *et al.* (2000), em seu estudo sobre o Sistema Petrolífero atípico do Permiano da Bacia do Paraná, afirma que um fator de extrema importância para a migração primária (expulsão do óleo e/ou gás da rocha geradora) dos hidrocarbonetos originados nos folhelhos da Formação Assitência é a sobrepressão formada devido à maturação da matéria orgânica e conseqüente geração de petróleo. Lafargue *et al.* (1994 *apud* Araújo *et al.* 2000) aponta que o volume máximo expulso da rocha geradora ocorre quando a pressão atinge valores entre 300 e 500 kgf/cm². Segundo o autor, como conseqüência da pressurização das rochas geradoras, compartimentos geopressurizados se originam em conexão com o desenvolvimento de selos diagenéticos sobre as áreas de geração (*generation kitchens*). Um destes compartimentos ocorre devido a um selante diagenético que ocorre diretamente sobre a Formação Assitência.

Algumas evidências de geopressurização na Bacia do Paraná atribuídas à quebra do querogênio (*kerogen thermal cracking*) e da quebra do óleo em gás foram preservadas, apesar da intensa compartimentação tectônica que a Bacia sofreu (Araújo *et al.* 2000). Para os autores, o selante diagenético que ocorre sobre a Formação Assitência mostra evidências de as que reações ocorridas em regimes de sobrepressão tiveram que fornecer sílica e carbonatos dissolvidos para que houvesse a cimentação necessária para formar o selante.

A cimentação por calcedônia ocorre no nível de brecha carbonática intraformacional da Camada Bairrinho (Figura 11) e em oomicritos da Formação Teresina (Figura 12).

Entretanto, esta cimentação presente na Formação Teresina aparentemente não possui relação com a provocada pela sobrepressão originada na maturação da matéria orgânica. Devido ao empacotamento aberto observado nas seções bipolidas analisadas, infere-se que a cimentação desta fácies da Formação Teresina foi precoce, não tendo sido possível a compactação mecânica dos clastos do oomicrito.

Já a cimentação por sílica microcristalina na Formação Assitência, ao menos nas amostras analisadas, não aponta para uma condição de selante, seja ele de caráter local ou regional e sua origem deve estar associada principalmente à substituição de sais depositados em ambiente evaporítico.

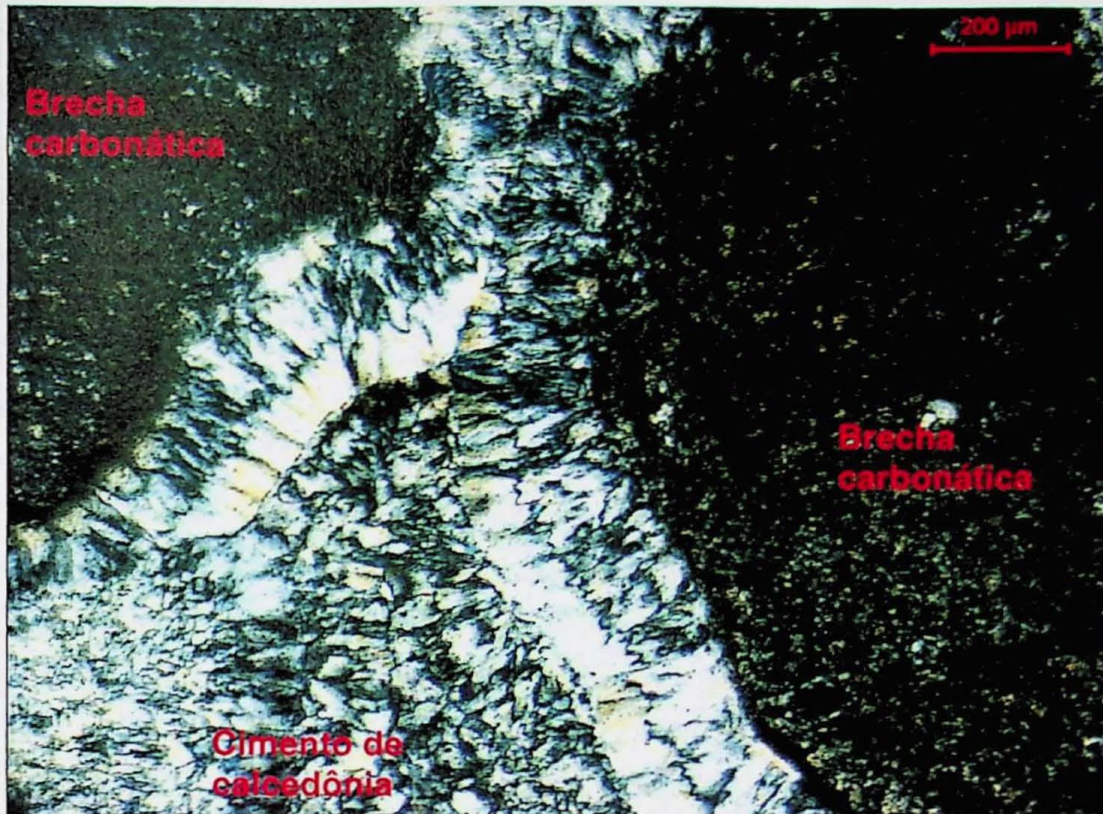


Figura 11: Cimento de calcedônia em brecha intraformacional da Formação Assistência

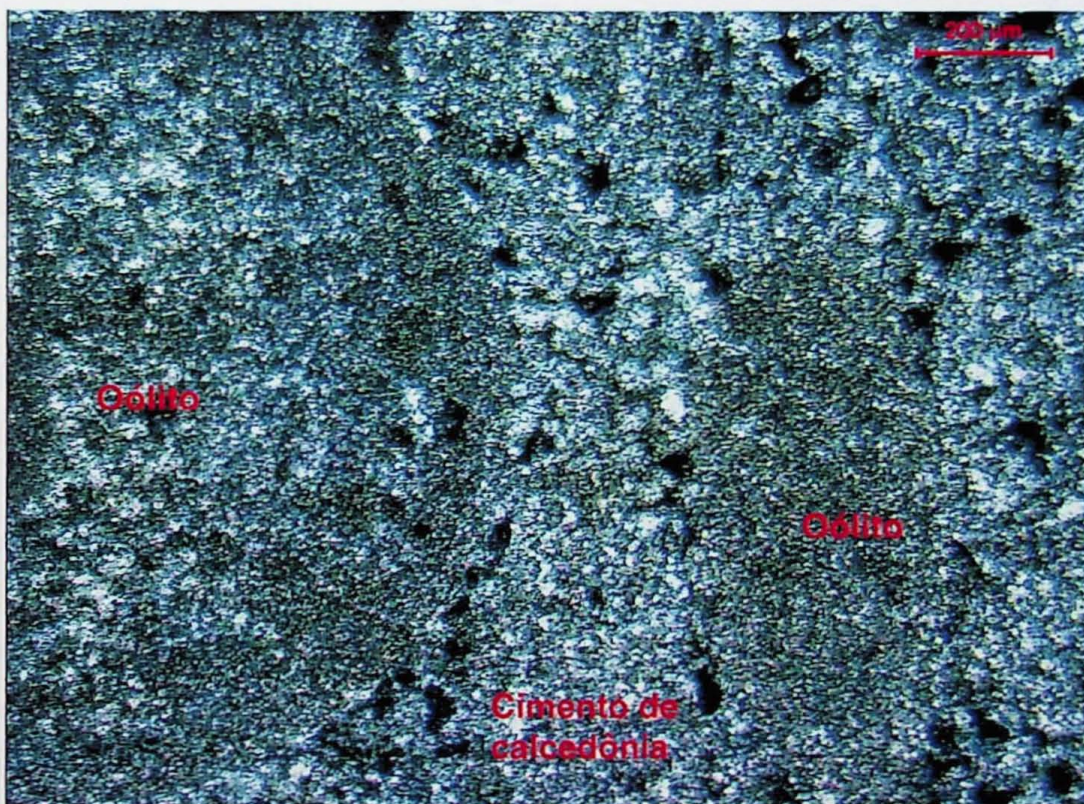


Figura 12: Cimentação precoce de calcedônia na Formação Teresina. Notar empacotamento aberto dos oóides.

Araújo *et al.* (2000), a partir da análise de 700 amostras de furos de sondagem rasos (<100m), propôs um modelo para o Sistema Petrolífero presente na Bacia. Assumindo que a taxa de consumo do teor de COT após a geração do hidrocarboneto tenha sido de 30% e que a espessura afetada pelo efeito termal das intrusões dos diques e soleiras de diabásio tenha sido igual a da soleira, os autores afirmaram que a área onde ocorreu o maior volume

de hidrocarbonetos que teriam migrado da rocha geradora teria sido nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e no sul do Estado do Paraná. Entretanto, não há evidências de que este óleo tenha sido armazenado em reservatórios. Neste trabalho, os autores apontam para uma migração primária principalmente devido a microfraturas horizontais observáveis em seções delgadas, que teriam sido formadas devido à geopressurização.

O principal motivo para a degradação do óleo presente nos arenitos da Formação Pirambóia foi o basculamento da Bacia do Paraná devido à abertura do Oceano Atlântico (Araújo *et al.*, 2000), que teria sido responsável pela erosão de 3000 m de rochas e por uma entrada de águas meteóricas no pacote sedimentar com velocidades atingindo 1000 km/0,22 Ma. Esta velocidade é 4,5 vezes maior que a velocidade de ascensão dos hidrocarbonetos (assumindo que a permeabilidade da rocha reservatório seja homogênea e de 1000 md) e resultou na formação de uma armadilha hidrodinâmica. De acordo com Araújo *et al.* (1995 *apud* Araújo *et al.* 2000) o intenso fluxo de águas meteóricas promoveu a renovação das águas subterrâneas por volta de 500 vezes em um período de 100 Ma. Esta renovação de águas foi a responsável, segundo os autores, pela degradação dos hidrocarbonetos do Sistema Petrolífero.

10. Conclusões

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores que +3‰ aparentemente não refletem alterações pós-deposicionais dos carbonatos, com a maturação da matéria orgânica, uma vez que esperaria-se uma alteração dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ conjuntamente com a variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, caso esta alteração fosse diagenética.

A diferença entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ da fração calcítica e dolomítica pode ser explicada devido a dolomitização das calcitas ter sido dada posteriormente à cristalização da calcita.

As porosidades calculadas para a Formação Pirambóia são consideradas boas para a caracterização de reservatórios.

As intrusões básicas associadas ao magmatismo Serra Geral foram de vital importância para a geração do Sistema Petrolífero Formação Assistência – Formação Pirambóia. Sem este evento, os folhelhos geradores da Formação Assistência não atingiriam a janela de geração de óleo, uma vez que o gradiente geotérmico da Bacia do Paraná não é suficiente para colocar os folhelhos ricos em matéria orgânica em temperaturas necessárias para a geração de hidrocarbonetos. Estas temperaturas são atingidas (em um gradiente térmico normal, de aproximadamente 30°C/km) apenas quando a rocha geradora é colocada a uma profundidade entre 1,5km e 4,5km. A isto soma-se o fato de a Bacia do Paraná ser uma bacia fria, com gradiente térmico relativamente baixo (~18°C/km).

Não foram encontrados afloramentos da Formação Assistência em cota topográfica superior à do afloramento em que ocorrem os nódulos de sílex no solo da Formação Pirambóia na região. Entretanto, a faixa aflorante da Formação Assistência nas proximidades de Porangaba deve constituir um alto estrutural, pois é esperado, devido à cota topográfica, que se encontre litotipos da Formação Tersina nesta área. Não foram, contudo, observados os falhamentos responsáveis pela estruturação do alto.

A cimentação de calcedônia presente na Formação Teresina não foi gerada devido à sobrepressão ocorrida devido à geração dos hidrocarbonetos na região, pois quando da geração do óleo, os litotipos já se encontravam cimentados.

11. Bibliografia

- ALLAN, J.R. & MATTHEWS, R.K. 1982. Isotopic signature with early meteoric diagenesis. *Sedimentology* **19**: 445-448.
- ARAÚJO, C.C. 2003. *Gênese das ocorrências de arenito asfáltico da borda leste da Bacia do Paraná, Estado de São Paulo*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. 135p.
- ARAÚJO, L.M.; TRIGUIS, J.A.; CERQUEIRA, J.R.; FREITAS, L.C. DA S. 2000. The atypical permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. *AAPG Memoir*, **73**: 377-402.
- BANNER, J.L.; HANSON, G.M.; MEYER, W.J. 1988. Water-rock interaction history of regionally extensive dolomites of the Burlington-Keokuk formation (Mississippian): isotopic evidence. In: *SEDIMENTOLOGY AND GEOCHEMISTRY OF DOLOSTONES* (Ed. Shukla, V. & Baker, P.A.) *Special Publication of Society of Economic Paleontology and Mineralogists*. Tulsa. **43**: 97-113.
- CASTRO, A.B.; MESQUITA, M.J.; VASCONCELLOS, E.M.G. 2004. Análise de inclusões fluídas em rochas sedimentares da Formação Irati da Bacia do Paraná (BR) no contato com *sills* do Arco de Ponta Grossa. In: *INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 32. Florença, 2004. Resumos* p. 34.
- CRABTREE JR, S.; EHRLICH, R.; PRINCE, C. 1984. Evaluation of strategies for segmentation of blue-dyed pores in thin sections of reservoir rocks. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, **28**: 1-18.
- DEMAISON, G.; HUIZINGA, B.J. 1994. Genetic Classification of Petroleum Systems Using Three Factors: Charge, Migration and Entrapment. *AAPG Memoir*, **60**: 73-89.
- DOTT, R.H. 1964. Wacke , greywacke and matrix – what approach to immature sandstone classification? *Journal of Sedimentary Petrology*. **34**(3): 625-632.
- EHRLICH, R.; CRABTREE, S.J.; HORKOWITZ, K.O.; HORKOWITZ, J.P. 1991. Petrography and reservoir physics I: Objective classification of reservoir porosity. *AAPG Bull.* **75**(10):1547-1562.

- FOLK, R.L. 1962. Spectral subdivision of limestones types. *AAPG Memoir* 1, Tulsa. 62-84.
- FRANZINELLI, E. 1972. *Arenitos asfálticos do Estado de São Paulo*. São Paulo. Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. 104p.
- FRIEDMAN, I & O'NEIL, J.R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: DATA OF GEOCHEMISTRY, 6th edition (Ed. Fleischer, M.). *Geol. Survey Prof. Paper* 440-KK. Washington.
- GESICKI, A.L.D. 2007. *Evolução diagenética das formações Pirambóia e Botucatu (Sistema Aquífero Guarani) no estado de São Paulo*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo.(inédito)
- GIANNINI, P.C.F., SAWAKUCHI, A.O., FERNANDES, L.A.; DONATTI, L.M. 2004. Paleoventos e Paleocorrentes subaquosos do Sistema Depositional Pirambóia nos Estados de São Paulo e Paraná: Estudo Baseado em Análise Estatística de Dados Azimutais. *Revista Brasileira de Geociências*, 34(2): 281-292
- GOULART, E.P.; JARDIM, N.S. 1982. Avaliação geoquímica das formações Ponta Grossa e Irati – Bacia do Paraná. In: PAULIPETRO (CESP/IPT). *Geologia da Bacia do Paraná – Reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos*. São Paulo, Paulipetro/CESP/IPT. p. 41-74.
- HACHIRO, J.; COIMBRA, A.M.; MATOS, S.L.F. 1993. O caráter cronoestratigráfico da Unidade Irati. In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1. Rio Claro, 1993. *Resumos do Simpósio sobre cronoestratigrafia da Bacia do Paraná*. IGCE-UNESP. p. 62-63.
- HACHIRO, J. 1996. *O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 196p.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). 1981. *Mapa geológico do Estado de São Paulo*. Escala 1:500.000.
- KEITH, M.L.; WEBBER, J.N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochemica et Cosmochimica Acta* **28**: 1787-1816.

MAGOON, L.B.; DOW, W.G. 1994. The petroleum system – from source to trap. *AAPG Memoir* **60**.

SANTOS NETO, E.V. 2003. Sistema Petrolífero. Rio de Janeiro, Petrobras/CENPES. Apostila.

SCHIDLOWSKI, M.; HAYES, J.M.; KAPLAN, I.R.; 1983. Isotopic interference of ancient biochemistries: Carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In: EARTH'S EARLIEST BIOSPHERE, ITS ORIGIN AND EVOLUTION (Ed. Schopf, J.W.). Princeton University Press. 149-186.

WANG, W.; KANO, A.; OKUMURA, T.; MA, Y.; MATSUMOTO, R.; MATSUDA, N.; UENO, K.; CHEN, X.; KAKUWA, Y.; GHARAIE, M.H.M.; ILKHCHI, R. 2007. Isotopic chemostratigraphy of the microbialite-bearing Permian-Triassic boundary section in the Zagros Mountains, Iran. *Chemical Geology* (**244**): 708-714.

WASHBURNE, C.W. 1930. Petroleum Geology of the State of São Paulo. São Paulo. Comissão Geográfica e Geológica, v. 22. 272p.

ANEXO 1

Tabela 1: Operações de correção do binário

<i>Erode</i>	Substitui o valor do pixel em escala de cinza pelo valor mínimo da vizinhança definida pelo operador
<i>Dilate</i>	Substitui o valor do pixel em escala de cinza pelo valor máximo da vizinhança definida pelo operador
<i>Open</i>	Executa uma seqüência de “ <i>erode’s</i> ” seguida por uma de “ <i>dilate’s</i> ”
<i>Close</i>	Executa uma seqüência de “ <i>dilate’s</i> ” seguida por uma de “ <i>erode’s</i> ”
<i>Lin Open</i>	Ressalta regiões alongadas e mais iluminadas da imagem (só para imagens em tons de cinza)
<i>Lin Close</i>	Ressalta regiões alongadas e mais escuras da imagem (só para imagens em tons de cinza)
<i>Fillblack</i>	

Tabela 2: Operações de identificação do binário

<i>Binmode</i>	Filtro que substitui cada pixel pela moda dos nove pixels vizinhos
<i>Outline</i>	Delinea o contorno da imagem binária
<i>Fill holes</i>	Faz o preenchimento dos espaços vazios delimitados por pixels contínuos

Tabela 3: Ferramentas para a edição do binário

<i>Accept</i>	Aceita porções do binário selecionadas
<i>Reject</i>	Rejeita porções do binário selecionadas
<i>Draw</i>	Desenha com o mouse
<i>Erase</i>	Apaga a área desenhada com o mouse
<i>Line</i>	Desenha com o mouse uma linha de espessura definida
<i>Keep</i>	Mantém o binário como está
<i>Vector</i>	Desenha um vetor com direção definida pelo mouse

DOAÇÃO

TGC-USP

Data: *02/05/08*

