

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

AVALIAÇÃO DE CONTROLES GEOLÓGICOS SOBRE O TEOR DE CARBONO
ORGÂNICO NA FORMAÇÃO SERRA ALTA

Dailson José Bertassoli Junior

Orientador: Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

Co-orientador: Geól. Marlei Antônio Carrari Chamani

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2012 / 09)

SÃO PAULO
2012

Universidade de São Paulo
Instituto de Geociências

**AVALIAÇÃO DE CONTROLES GEOLÓGICOS SOBRE O TEOR DE
CARBONO ORGÂNICO NA FORMAÇÃO SERRA ALTA**

Monografia de Trabalho de Formatura - 12/09

Dailson José Bertassoli Junior

Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

Dedico este trabalho aos meus pais,
aos meus amigos
e ao meu amor,
pois minha felicidade só é real
quando compartilhada com tais pessoas

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, possibilitando a execução de análises laboratoriais e a realização de atividades de campo.

Ao Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi pela constante demonstração de empenho, paciência e dedicação durante todo o desenvolvimento do deste projeto.

Aos geólogos Marlei Antônio Carrari Chamani e Carlos Alberto Siragusa Teixeira pelo apoio essencial durante as atividades de campo.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela excelente infraestrutura e pelas inúmeras oportunidades oferecidas durante minha formação acadêmica

Aos amigos e colegas da Turma 51, em especial aos que compartilharam o famigerado banco da geologia. Pessoas que proporcionaram, ao longo da graduação, momentos que com absoluta certeza serão lembrados como os melhores da minha vida.

Aos guerreiros Caio Ribeiro de Mello, Guilherme Pereira Bento Garcia, Guilherme Nunes Fernandez e Clóvis Aparecido de Camargo Junior, por todas as cervejas e histórias compartilhadas, e pela dedicação e postura exemplar durante a graduação.

Aos meus mentores Renato Contessotto e Camila Duelis Viana por todo o apoio fornecido durante os períodos de necessidade.

E, sobretudo, aos meus apoiadores incondicionais, que me incentivaram com alegria e dedicação durante toda a minha vida. Mirian da Cunha Tesch Cassiani e Dailson José Bertassoli, meus pais e à minha família.

RESUMO

A Formação Serra Alta, inserida no contexto da Bacia do Paraná, registra um período de águas calmas e ambiente disóxico, propício para a acumulação de material orgânico. A análise de fácies ricas em matéria orgânica é essencial na busca por acumulações de hidrocarbonetos em uma bacia sedimentar, auxiliando no entendimento de processos associados à geração de óleo e gás.

Visando a caracterização do potencial da Formação Serra Alta como geradora de hidrocarbonetos e reservatório de metano em folhelho, o presente trabalho mediu a concentração de carbono orgânico total (COT) e metano em amostras coletadas na região de Cesário Lange (SP), associando-as a resultados obtidos em análises elementares, gamaespectrométricas e cromatográficas, além de considerações geológicas desenvolvidas durante o trabalho de campo.

As 16 amostras analisadas apresentaram teores de COT variando entre 0,15 e 7,25% com média 0,69% e apresentam baixo potencial para geração de hidrocarbonetos. Ressalta-se, porém, um possível subdimensionamento de tais valores devido à degradação superficial e a geração de hidrocarbonetos. A forte correlação positiva obtida entre a concentração de carbono orgânico total com os teores de enxofre e nitrogênio pode ser explicada pela grande influência das condições paleoambientais na acumulação de tais elementos.

A concentração de isótopos radiogênicos apresentaram valores entre 0,93 e 2,06% para ^{40}K ; 5,29 e 12,95 ppm para ^{232}Th e 0,42 e 1,79 ppm para ^{238}U . Foi observada fraca correlação entre os valores de ^{238}U e COT nas amostras coletadas.

As concentrações de metano, por sua vez, variaram entre 4,41e 45,60 ppm, resultados que enfatizam o potencial dos folhelhos permianos da Bacia do Paraná como reservatórios não convencionais de metano.

ABSTRACT

The Serra Alta Formation, placed within the context of the Paraná Basin, records a period of calm and disoxic environment, suitable for organic matter accumulation. The analysis of organic rich facies is essential in the search for hydrocarbon reserves in a sedimentary basin, aiding the understanding of oil and gas generation processes.

In order to characterize the potential of Serra Alta Formation as source rock and shale gas reservoir, the present study measured the concentration of total organic carbon (TOC) and methane in samples collected near the municipality of Cesario Lange (SP), associating them with the results obtained from elemental, chromatographic and gamma-spectrometric analysis, as well as geological considerations developed during the fieldwork.

The 16 analyzed samples showed TOC ranging between 0.15 and 7.25%, with average 0.69%, showing low potential for hydrocarbon generation. However, there is a possible underestimate of these values due to surface degradation and the generation of hydrocarbons. The strong positive correlation found between total organic carbon with sulfur and nitrogen can be explained by the strong influence of paleoenvironmental conditions in the accumulation of such elements.

The concentration of radiogenic isotopes had values between 0.93 and 2.06% for ^{40}K , 5.29 and 12.95 ppm for ^{232}Th and 0.42 and 1.79 ppm for ^{238}U demonstrating a poor correlation between the values of ^{238}U and TOC in the samples.

Concentrations of methane, in turn, varied from 4.41 to 45.60 ppm, which results emphasize the potential of the permian shales in Paraná Basin as unconventional methane reservoir.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	V
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	2
3. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. A FORMAÇÃO SERRA ALTA	3
1.2. ROCHAS GERADORAS EM SISTEMAS PETROLÍFEROS	4
1.3. AVALIAÇÃO DOS TEORES DE COT, NITROGÊNIO E ENXOFRE EM FOLHELHOS	5
1.4. RESERVATÓRIOS DE GÁS ASSOCIADO A FOLHELHO	6
2. MATERIAIS E MÉTODOS	7
2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.2. ATIVIDADES DE CAMPO	7
2.3. ANÁLISE ELEMENTAR - CARBONO INORGÂNICO, COT, NITROGÊNIO E ENXOFRE	8
2.4. ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA.....	8
2.5. ANÁLISE DO TEOR DE METANO EM FOLHELHO	8
6. RESULTADOS OBTIDOS	10
6.1. DESCRIÇÃO DOS AFLORAMENTOS VISITADOS	10
6.2. SUMÁRIO DE FÁCIES SEDIMENTARES E SEÇÕES COLUNARES	16
6.3. TEOR DE CARBONO INORGÂNICO	19
6.4. TEORES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL, NITROGÊNIO E ENXOFRE	19
6.5. ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA.....	22
6.6 ANÁLISE DE METANO EM FOLHELHO.....	23
7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	25
7.1. TEORES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL, NITROGÊNIO E ENXOFRE	25
7.2. ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA.....	27
7.3. ANÁLISE DE METANO EM FOLHELHO.....	28
8. CONCLUSÕES	29
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

O preenchimento da Bacia do Paraná durante o período Permiano engloba sedimentos depositados durante o ciclo transgressivo-regressivo correspondente à Supersequência Gondwana I (Milani *et al.*, 2007). Fruto da sedimentação durante este período, a Formação Serra Alta compreende folhelhos de coloração cinza escuro depositados em ambiente disóxico, abaixo do nível de ação de ondas de tempestade (Holz *et al.*, 2010). Tais características, somadas a uma história térmica adequada favorecida pelo magmatismo Serra Geral, podem ser responsáveis pela geração de hidrocarbonetos, trazendo grande interesse econômico e científico para a Formação Serra Alta.

Além de possível geradora de hidrocarbonetos, a Formação Serra Alta possui potencial como reservatório de gás associado a folhelho. Este tipo de reserva, não convencional, tem ganhado notoriedade nos últimos anos devido a avanços tecnológicos nos métodos de produção e crescente utilização de gás natural na matriz energética mundial, sendo a localização próxima a centros consumidores fator crucial para a viabilidade econômica de sua extração (Selley, 1998). Para auxiliar nos estudos de caracterização deste potencial, o presente trabalho trata da avaliação de possíveis controles estratigráficos, sedimentológicos e geoquímicos sobre as variações nos teores de carbono orgânico total (COT) e metano da Formação Serra Alta na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. A região escolhida localiza-se nas proximidades de centros urbanos responsáveis por grande consumo energético, favorecendo a exploração de hidrocarbonetos devido à redução nos custos logísticos (Figura 1).



Figura 1 - Mapa de localização da área estudada (Fonte: Wikipedia).

Para o desenvolvimento dos estudos, foi realizado um trabalho de campo na região de Cesário Lange (SP) visando a descrição detalhada de fácies sedimentares e suas relações estratigráficas, além da coleta de amostras nos diversos afloramentos visitados.

Em uma segunda etapa, foram executadas análises elementares de COT, nitrogênio e enxofre e a medida de teores dos radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K e seus descendentes por meio de espectrometria gama. Concomitantemente, a realização de cromatografia gasosa permitiu a determinação da concentração de metano associado aos folhelhos coletados.

2. OBJETIVOS

As ocorrências de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná tem sido objeto de estudo desde 1890, quando o cientista belga Auguste Collon desenvolveu trabalhos nas proximidades do Morro de Bofete que permitiram a perfuração do primeiro poço exploratório para petróleo no Brasil. Embora as campanhas exploratórias realizadas tenham permitido a identificação de sistemas petrolíferos na região, não esclareceram todas as relações e processos de geração, migração e armazenamento de hidrocarbonetos nas unidades envolvidas.

Apesar da pequena quantia de trabalhos publicados sobre o assunto, o interesse pela Bacia do Paraná é renovado pela alta demanda energética global, que tem incentivado a busca por reservas não convencionais como óleo em folhelho (*oil shale*) e gás em folhelho (*shale gas*) em bacias sedimentares próximas a grandes centros consumidores.

Com o objetivo de auxiliar a avaliação do potencial gerador da Formação Serra Alta, procurou-se relacionar as variações encontradas em parâmetros geoquímicos e geológicos aos teores de COT obtidos em amostras coletadas em campo.

Por sua vez, a realização de cromatografia gasosa para o reconhecimento de metano em concentrações significativas associado aos folhelhos da Formação Serra Alta, busca avaliar a possibilidade de exploração da unidade como reserva não convencional de gás em folhelho,

Tendo em vista os atuais rumos do mercado petrolífero, as tarefas apresentadas neste trabalho podem contribuir com a avaliação de potenciais reservas de hidrocarbonetos na região, trazendo avanço científico de grande aplicabilidade econômica.

3. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

1.1. A Formação Serra Alta

Segundo Milani *et al.* (2007), a Formação Serra Alta, unidade intermediária do Grupo Passa Dois, pertence à Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná, pacote que representa um ciclo transgressivo-regressivo completo, fruto da interação do paleo-oceano Panthalassa com o supercontinente Gondwana.

A porção inferior da Supersequência Gondwana I engloba depósitos sedimentares marcados pela influência dos grandes glaciares mississipianos, representados estratigraficamente pela Formação Aquidauana e pelo Grupo Itararé (Milani, 1997).

Ainda segundo Milani (1997), com a migração do continente para latitudes mais baixas, observou-se uma tendência de aquecimento gradual do clima. Este aumento na temperatura encontra-se associado a uma marcante transgressão marinha no Permiano, durante a qual foram depositados sedimentos do Grupo Guatá.

Acima das unidades supracitadas, uma restrição à circulação de águas entre a Bacia do Paraná e o paleo-oceano Phantalassa desenvolveu um ambiente hipersalino, e favoreceu a deposição de carbonatos, evaporitos e folhelhos betuminosos de alto conteúdo orgânico da Formação Irati (Hachiro, 1997).

Depositada sobre a Formação Irati encontra-se a unidade Serra Alta, pacote sedimentar depositado em ambiente disóxico de baixa energia e com acumulação abaixo do nível de ação de ondas (Holz *et al.*, 2010). Segundo IPT (1981), a Formação Serra Alta consiste em folhelhos, siltitos e argilitos de coloração cinza a preta, contendo concreções carbonáticas e atingindo até 100 metros de espessura no estado do Paraná. Em São Paulo, a formação apresenta menor espessura, confundindo-se a nordeste com os litotipos da Formação Corumbataí. Seu conteúdo fóssilífero pode apresentar restos de bivalves, peixes e palinomorfos que indicariam idade Neopermiana para a unidade (Rohn, 1994).

Ao fim do Permiano, a migração do depocentro da Bacia do Paraná para partes mais meridionais, ao sul do Arco de Ponta Grossa, acarretou o recuo do *onlap* costeiro e condições cada vez mais oxidantes ao ambiente deposicional (Hachiro, 1991). Associado a tais condições, o contato da Formação Serra Alta com a Formação Teresina é gradacional, marcado pelo aparecimento de rochas heterolíticas e pacotes arenosos, típicos de águas mais rasas (Matos, 1995).

1.2. Rochas geradoras em sistemas petrolíferos

De acordo com Hunt (1995), uma rocha geradora de hidrocarbonetos pode ser definida como rocha que tem capacidade para produzir e expelir hidrocarbonetos em quantidade suficiente para a formação de acumulações de óleo ou gás.

A aptidão da rocha geradora para a produção de hidrocarbonetos pode ser prevista através do estudo das características das fácies orgânicas associadas a esta e das condições térmicas às quais foi submetida ao longo do tempo. Sendo assim, a avaliação de dados geoquímicos obtidos em análises de COT e pirólise *Rock-Eval* é fundamental para a caracterização do potencial petrolífero de unidades sedimentares (Menezes *et al.*, 2008).

O teor de COT de uma rocha sedimentar normalmente está relacionado ao seu ambiente de deposição, sendo que ambientes anóxicos, de baixa energia e com alta produção de matéria orgânica são favoráveis para a geração e preservação de querogênio. Análises estatísticas realizadas por Ronov (1958) estabelecem que o menor teor de carbono orgânico em rochas geradoras responsáveis pela produção de hidrocarbonetos em escala aproveitável economicamente encontra-se entre 0,4 e 1,4%, embora seja possível encontrar teores de até 23% como nos folhelhos betuminosos da Formação Irati (Milani *et al.*, 2007).

Além do auxílio direto à exploração petrolífera, a quantificação de teores de COT pode auxiliar no reconhecimento de ciclos transgressivo-regressivos e na identificação de superfícies de inundação máxima e transgressivas, servir como marcador estratigráfico e indicar características paleoambientais da unidade estudada (Duarte *et al.*, 2010).

A geração de óleo e gás em sistemas petrolíferos tem como principal controlador a proporção hidrogênio-carbono (H/C) presente na rocha fonte (Hunt, 1995). Tal proporção está relacionada à origem do material orgânico depositado na bacia, sendo que os materiais sapropélicos, derivados principalmente de algas acumuladas em ambientes marinhos e lacustres, apresentam maior proporção H/C do que matéria orgânica húmica, normalmente resultado da acumulação de plantas terrestre na presença de oxigênio.

As características dos hidrocarbonetos gerados em bacias sedimentares também estão associadas à temperatura sob a qual a rocha geradora foi submetida, e embora o ponto de quebra do querogênio para a geração de óleo e gás varie de acordo com o tipo de material orgânico encontrado na rocha, Tissot & Welte (1984) afirmam que a temperatura mínima necessária para a geração de hidrocarbonetos esteja em torno de 60 °C.

1.3. Avaliação dos teores de COT, nitrogênio e enxofre em folhelhos

Embora não exista um consenso na literatura sobre o principal elemento controlador na variação de carbono orgânico em folhelhos, Sageman *et al.* (2003) consideram três fatores fundamentais na formação de fácies ricas em carbono orgânico: a produção primária de matéria orgânica, a decomposição bacteriana e a taxa de sedimentação do paleoambiente.

De acordo com Arthur & Sageman (1994), a produção fotossintética de material orgânico por fitoplâncton depende da quantidade de nutrientes disponíveis nas águas superficiais, sendo assim, ambientes próximos a margens continentais e zonas de ressurgência apresentam maiores valores de COT exportado para o fundo marinho.

Considerando que a fração de nitrogênio armazenado nos sedimentos marinhos é, em geral, fruto de nitrato, amônia e dinitrogênio derivados de matéria orgânica depositada sobre o fundo oceânico (Cremonese *et al.*, 2012), pode-se esperar que a influência da produção orgânica sobre tais valores configure correlação positiva entre a proporção de COT e nitrogênio.

O total de oxigênio existente na coluna de água está geralmente relacionado aos teores de COT encontrados no sedimento devido aos efeitos nocivos da oxidação microbiana sobre a preservação da matéria orgânica. Sendo assim, ambientes anóxicos e disóxicos tendem a apresentar maiores teores de carbono orgânico do que ambientes oxidados (Tuweni, 1994). As condições paleoambientais podem influenciar na proporção de enxofre encontrado em folhelhos marinhos, uma vez que a formação de sulfetos de ferro depende da redução microbiana de sulfatos controlada pela quantidade de matéria orgânica e oxigênio disponível. Espera-se assim, uma relação linear entre o teor de COT e enxofre em sedimentos de fundo oceânico (Leventhal, 1981).

Admite-se que fatores como a granulometria (Wiesner, 1990), que influencia a circulação de água oxidada sobre o sedimento já depositado, a mineralogia e a taxa de sedimentação da bacia, também são variáveis que podem alterar o teor de carbono orgânico nos sedimentos.

1.4. Reservatórios de gás associado a folhelho

Reservatórios de gás em folhelho são acumulações gasosas de origem predominantemente termogênica, submetidas a curtas distâncias de migração e distribuídas em reservas amplas e geralmente irregulares (Curtis, 2002). Mesmo com a baixa permeabilidade associada aos folhelhos responsáveis pela geração e armazenamento do gás, que encarece a extração e apresenta um obstáculo para a exploração deste tipo de reserva não convencional, o desenvolvimento de novas tecnologias fez com que, em 2010, 23% da produção de gás natural nos Estados Unidos fosse derivado de reservas de gás em folhelho (EIA, 2012).

Acumulações de gás em folhelho apresentam armadilhas sutis, com reservas disseminadas por grandes áreas, preferencialmente concentradas em locais onde a rocha reservatório apresenta maior granulação ou maior quantidade de fraturas (Selley, 1998).

Para compensar o alto custo de extração do gás em folhelho, que geralmente envolve processos prévios de fraturamento hidráulico, a procura por reservatórios próximos a grandes centros consumidores apresenta-se como tendência nos países que já exploram tais reservas.

No Brasil, a Bacia do Paraná apresenta potencial para a ocorrência economicamente viável de gás associado a folhelho tendo em vista a sua proximidade a grandes centros consumidores, a presença de folhelhos ricos em matéria orgânica e história térmica favorecida pela ocorrência dos derrames da Formação Serra Geral (Araújo *et al.*, 2000).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica envolveu a consulta de livros e artigos científicos nacionais e internacionais disponíveis em plataformas de periódicos eletrônicos (e.g. Scielo, Scopus, Web of Science), abordando temas relativos a sistemas petrolíferos, gás em folhelhos (*shale gas*), a Formação Serra Alta e unidades adjacentes.

2.2. Atividades de campo

As atividades de campo ocorreram entre os dias 10 e 12 de maio, nos arredores de Cesário Lange (SP) (Figura 2). Para a realização desta etapa, foi utilizado um mapa geológico (CPRM, 2005) que serviu como base para a procura de afloramentos da Formação Serra Alta na região e um receptor GPS (projeção UTM, *datum* Córrego Alegre), necessário para a demarcação dos pontos visitados. A descrição de relações estratigráficas e a caracterização de fácies sedimentares dos afloramentos encontrados foram seguidas por coleta de amostras que visou representar as variações faciológicas e de coloração observadas. Para auxiliar o estudo, foram elaboradas seções estratigráficas de detalhe com identificação dos pontos amostrados.

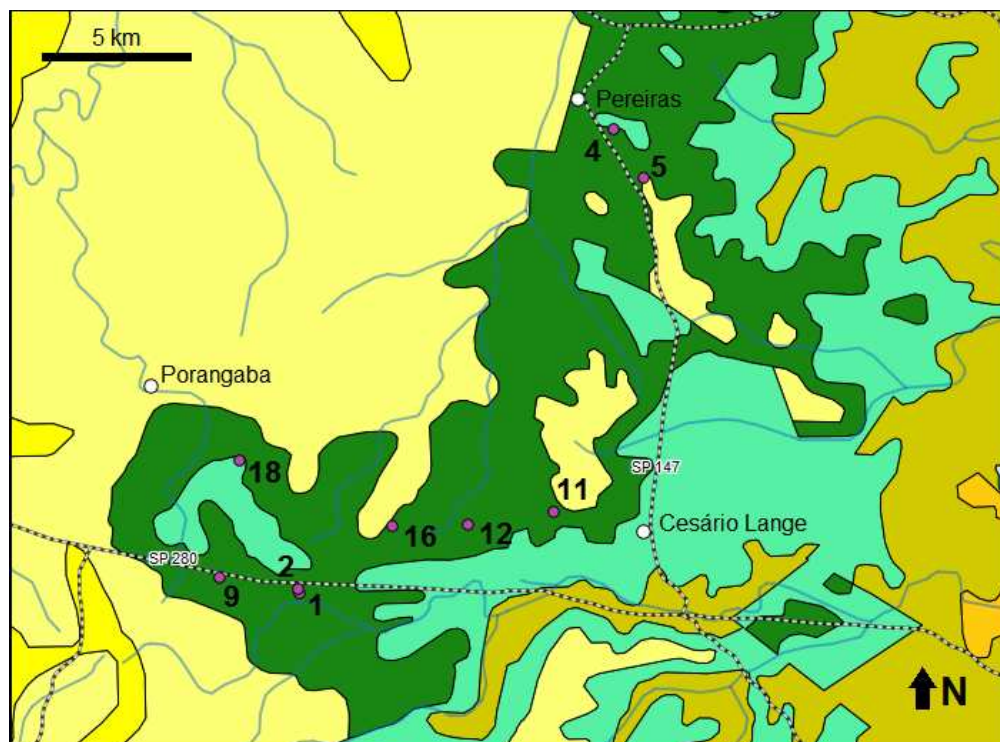


Figura 2 - Mapa com localização dos afloramentos em mapa geológico - Escala 1:750.000 (CPRM, 2005)

2.3. Análise elementar - Carbono inorgânico, COT, nitrogênio e enxofre

A preparação das amostras para análise elementar (COT, N e S) teve início no Laboratório de Tratamento de Amostras do IGc-USP, onde as amostras de folhelho foram fragmentadas com auxílio de prensa hidráulica e pulverizadas em moinho de ágata. As amostras que se apresentavam úmidas foram previamente moídas manualmente e secas em estufa a 60° C por um período de 12 h. Após a pulverização, foram coletados 10 g de cada amostra e realizou-se ataque com 100 ml de ácido clorídrico a 10% por 24 h, de modo a eliminar o carbono inorgânico presente. Posteriormente, as amostras foram filtradas com água destilada e secas em estufa a 60° C por 48 h, ocorrendo nova pesagem para a obtenção dos teores de carbono inorgânico e coleta de 1,5 g do material resultante para envio à Central Analítica do IQ-USP.

O equipamento utilizado para a determinação do teor de COT e nitrogênio foi o CHN 2400 Perkin-Elmer, enquanto que para estimativa do teor de enxofre, utilizou-se o Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES Radial), Marca Spectro, Modelo Arcos - SOP.

2.4. Espectrometria de raios gama

Para a realização das medidas de espectrometria de raios gama por meio de detector de germânio hiperpuro, amostras submetidas a fragmentação por prensa hidráulica foram moídas manualmente e, após pesagem, acondicionadas em recipientes lacrados para reequilíbrio do radônio durante 28 dias.

Após o período necessário para o reequilíbrio do radônio, as amostras foram levadas ao Laboratório de Luminescência e Espectrometria Gama do IGc-USP onde foram obtidos espectros de raios gama através de detector de germânio hiperpuro modelo (resolução de 2,2 KeV e eficiência relativa de 55%) em blindagem *ultra low-background* (Canberra Instruments) por um período de 12 h.

Os espectros obtidos foram analisados no software *Genie*, para a obtenção dos valores de gama total e dos radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K e seus descendentes.

2.5. Análise do teor de metano em folhelho

Para a análise do teor de metano presente no folhelho, as amostras foram inicialmente desagregadas e peneiradas, com coleta da fração entre 0,28 mm e 0,2 mm.

Foram acondicionadas porções de aproximadamente 15 g do material coletado em recipientes de vidro parcialmente preenchidos por hidróxido de sódio com concentração de 4% e lacrados hermeticamente. Para cada amostra, foram preparados três

recipientes, de modo a incrementar a representatividade estatística. Foram também realizadas amostragens do ar no local de preparação dos recipientes.

Os recipientes com as amostras foram então submetidos a banho de ultrassom por um período de 1 hora a 60 °C para o desprendimento do gás associado ao folhelho.

As medidas da concentração de metano foram realizadas por meio de cromatografia gasosa em equipamento SHIMADZU modelo GC-17A, localizado no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP).

A cromatografia em fase gasosa consiste na identificação e quantificação de diferentes compostos em uma mistura através da diferença no tempo de retenção dos mesmos.

A análise é realizada através da passagem do gás de arraste (fase móvel), que carrega a mistura por uma fase estacionária (Figura 3). As diferentes propriedades físicas e químicas do material estudado causam variações nos tempos de passagem pela fase estacionária, que é medido eletronicamente e representado em um gráfico que relaciona a quantidade de sinais recebidos com o tempo.

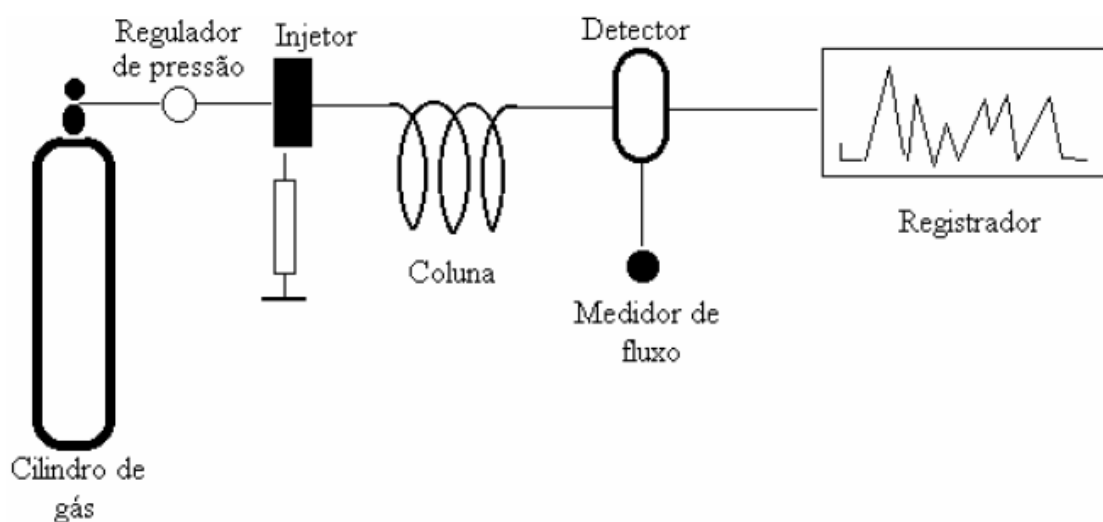


Figura 3 - Representação esquemática do sistema utilizado para a análise do teor de metano em folhelho por meio de cromatografia gasosa.

Ao verificar-se a disposição dos picos de resposta com padrões já estabelecidos anteriormente, é possível relacionar os picos encontrados com diversos compostos químicos como metano, gás carbônico e óxido nitroso, fornecendo a sua concentração molar na mistura injetada.

6. RESULTADOS OBTIDOS

6.1. Descrição dos afloramentos visitados

A caracterização dos afloramentos visitados em campo é fundamental para a divisão de fácies e posterior interpretação dos resultados obtidos nas análises laboratoriais. Sendo assim, encontram-se descritos a seguir, os afloramentos onde foram coletadas amostras:

DB-01 - UTM: 22k 799470/7425961

Afloramento na margem do ribeirão Aleluia com aproximadamente 3,5 m de altura por 15 m de comprimento e coloração cinza a marrom. Em sua parte basal, apresenta nível com aproximadamente 80 cm de espessura de folhelho com coloração cinza, rico em nódulos de sílica, sotoposto a camada de calcário com espessura de 20 cm (Figura 4).

Acima da camada carbonática, observa-se uma camada de folhelho cinza com aproximadamente 70 cm de espessura, sobreposto por nível de arenito maciço muito fino, provável indicador do contato entre as Formações Irati e Serra Alta. Sobre o arenito, ocorre siltito de coloração cinza muito alterado gradando para folhelho siltico-argiloso em direção ao topo (Figura 11).



Figura 4 - Detalhe de parte basal do afloramento, representada por camada de calcário sobreposto a folhelho cinza com nódulos de sílica, típicos do Membro Assistência da Formação Irati.

DB-02 - UTM: 22k 799448 / 7426130

Afloramento nas margens da rodovia SP-141 com dimensões aproximadas de 2 m de altura por 5 m de comprimento. Este afloramento encontra-se próximo ao descrito no ponto DB-01, a cerca de 5 metros acima na estratigrafia. Observa-se folhelho argiloso homogêneo, de coloração cinza e com presença de fósseis de fragmentos de peixes e nódulos de sílica (Figura 5).



Figura 5 - Detalhe do folhelho homogêneo fragmentado, de coloração cinza escuro e possivelmente fóssilífero.

DB-04 - UTM: 23k 196360 / 7443819

Em encosta à beira da rodovia SP-141, observa-se afloramento com aproximadamente 2 m de altura por 100 m de comprimento. Sua litologia consiste em folhelho argiloso homogêneo com coloração de cinza a bege, sem descontinuidades ou variações laterais observáveis no afloramento (Figura 6). Foram coletadas amostras ao longo da seção para a correlação entre as possíveis variações de cor da Formação Serra Alta (Figura 11).



Figura 6 - Local onde foi coletada a amostra DB-04B. Folhelho argiloso com coloração bege a cinza claro homogêneo.

DB-05 - UTM: 23k 197509 / 7441997

Afloramento próximo à rodovia SP-141 com aproximadamente 10 m de altura por 50 m de comprimento. Nos 7 m basais, o folhelho encontra-se totalmente fragmentado, dificultando observações de detalhe em relação à estratigrafia. Acima deste pacote, observa-se intercalação entre níveis milimétricos de arenito fino e siltito, formando camada com laminação heterolítica (*linsen*) que ocorre por toda a extensão do afloramento. Leitões de espessura entre 1 mm e 1 cm demonstram o predomínio de material pelítico sobre o psamítico. Sobreposto a este nível, observa-se camada de aproximadamente 10 cm de espessura de folhelho argiloso e coloração cinza escuro, com possíveis fósseis (Figura 7). No topo da seção ocorre arenito com laminação heterolítica (*flaser*), sendo notável o aumento na proporção da fração areia sobre o material pelítico em direção ao topo (Figura 11). Este afloramento representaria a transição da Formação Serra Alta para a Formação Teresina.

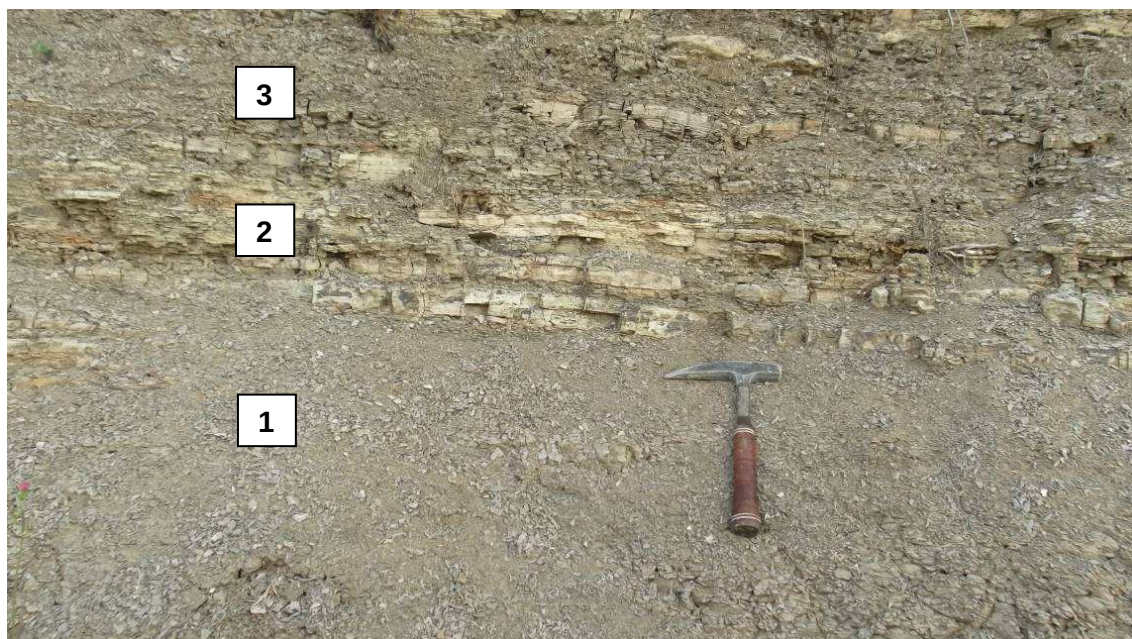


Figura 7 - Camadas de folhelho cinza fragmentado (1), pelito com laminação heterolítica (2) e folhelho argiloso homogêneo (3).

DB-08 - UTM: 22k 796635 / 7426665

Afloramento da Formação Serra Alta nas margens da rodovia SP-280 com dimensões aproximadas de 8 m x 30 m. Veios calcíticos ocorrem cortando folhelho cinza fragmentado com laminação delgada. A amostragem foi efetuada no nível de coloração mais escura, a 1,5 m acima da base.

DB-09 - UTM: 22k 795035 / 7427090

Poucos metros a frente do ponto DB-08, encontra-se um afloramento da Formação Serra Alta de aproximadamente 7 m de altura e 100 m de comprimento (Figura 8). A coloração cinza possui variações sutis ao longo do afloramento e são observados veios carbonáticos e diques clásticos com preenchimento de arenito fino e cimentação calcítica. São também observados leitos de calcilutito intercalados com o folhelho, além de um nível com concreções carbonáticas na parte inferior do afloramento (Figura 11).



Figura 8 - Visão geral da seção descrita no afloramento. Folhelho argiloso com textura homogênea e leitos carbonáticos intercalados.

DB-11 - UTM: 23k 194517 / 7429028

Afloramento próximo ao município de Cesário Lange, com aproximadamente 2 m de espessura por 1 m de comprimento, coloração cinza e fragmentado. São notadas intercalações entre níveis de folhelho escuro argiloso e níveis de folhelho siltoso de coloração bege. Os níveis de material argiloso predominam sobre os de material siltoso e ambos possuem espessura aproximada de 0,5 cm.

DB-12 - UTM: 23k 805546 / 7428503

Afloramento localizado na estrada que liga Bofete à Cesário Lange, com aproximadamente 2 m de altura e presença de diques clásticos enterolíticos e veios calcíticos. Nota-se intercalação entre folhelho de coloração roxa e cinza claro. Entretanto, não foram observadas diferenças texturais ou sedimentológicas entre tais níveis (Figura 9).



Figura 9 - Folhelho argiloso fragmentado de coloração roxa a acinzentada.

DB-16 - UTM: 22k 802876 / 7428535

Afloramento às margens da estrada que liga Bofete à Cesário Lange, nas proximidades do ribeirão das conchas. Possui 1,5 m de altura e encontra-se muito fragmentado e com alto grau de alteração. Apresenta folhelho homogêneo de coloração roxa, com intercalações de níveis arenosos de até 1 cm de espessura em seu topo (Figura 10).



Figura 10 - Folhelho homogêneo. Notar coloração roxa atípica em relação à maioria dos folhelhos descritos nos pontos visitados da Formação Serra Alta.

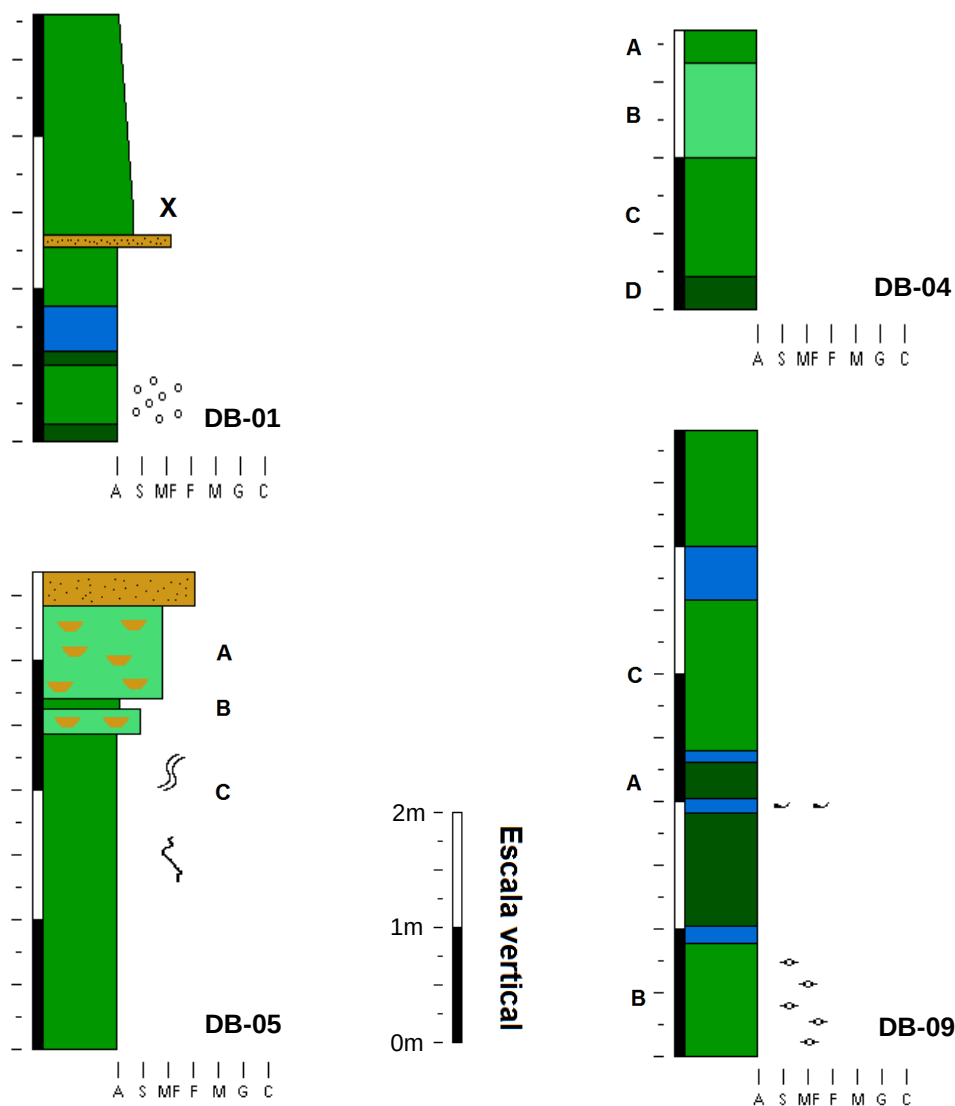
Afastado a aproximadamente 7 km de distância do ponto DB-16, ainda nas margens da estrada Bofete - Cesário Lange, encontra-se folhelho homogêneo característico da Formação Serra Alta, com coloração cinza em afloramento de aproximadamente 1,5 de altura. O afloramento encontra-se alterado, o que dificultou observações mais detalhadas.

6.2. Sumário de fácies sedimentares e seções colunares

Para facilitar a caracterização dos afloramentos onde foram coletadas amostras, procurou-se elaborar um sumário com as fácies observadas (Tabela 1) e seções colunares de detalhe (Figuras 11 e 12), diferenciando fácies sedimentares por meio de litologia, textura e estruturas sedimentares, de modo a avaliar a associação de tais características ao teor de carbono orgânico dentro da unidade.

Fácies Arenito maciço fino
Descrição: Arenito maciço, de granulação fina, grãos arredondados e bem selecionados.
Interpretação: Deposição em ambiente de águas rasas e agitadas. Estrutura maciça deve-se provavelmente à alteração pós-deposicional (fluidificação ou pedogênese).
Fácies Heterolítica
Descrição: Rocha composta por arenito muito fino a fino intercalado com siltito acinzentado. Apresenta laminação heterolítica (<i>flaser e linsen</i>).
Interpretação: Fácies depositada sob alternância entre processos de tração e decantação em provável ambiente de água rasa, ainda sob ação de correntes induzidas por ondas ou maré.
Fácies Calcário maciço
Descrição: Calcilutito de coloração branca.
Interpretação: Precipitação química ou bioacumulação de micrito durante fases com baixo aporte de sedimentos terrígenos.
Fácies Folhelho
Descrição: Folhelho argiloso a siltico-argiloso, com coloração roxa, bege ou diversas tonalidades de cinza. Pode apresentar intercalações com níveis de arenito muito fino, concreções carbonáticas e silicosas.
Interpretação: Deposição por suspensão em ambiente com águas estagnadas e sem influência de correntes de fundo.

Tabela 1 - Sumário das fácies sedimentares descritas nos afloramentos onde foram coletadas amostras.



Legenda

Diques clásticos	Fácies Arenito maciço fino	Concreções carbonáticas
Fraturas preenchidas por calcita	Fácies Folhelho (coloração cinza claro)	Concreções de sílica
Solo	Fácies Folhelho (coloração cinza)	Fósseis
Pontos amostrados	Fácies Folhelho (coloração cinza escuro)	Fácies Heterolítica
	Fácies Calcário maciço	

Figura 11 - Seções colunares de detalhe, com as associações de fácies identificadas em campo.

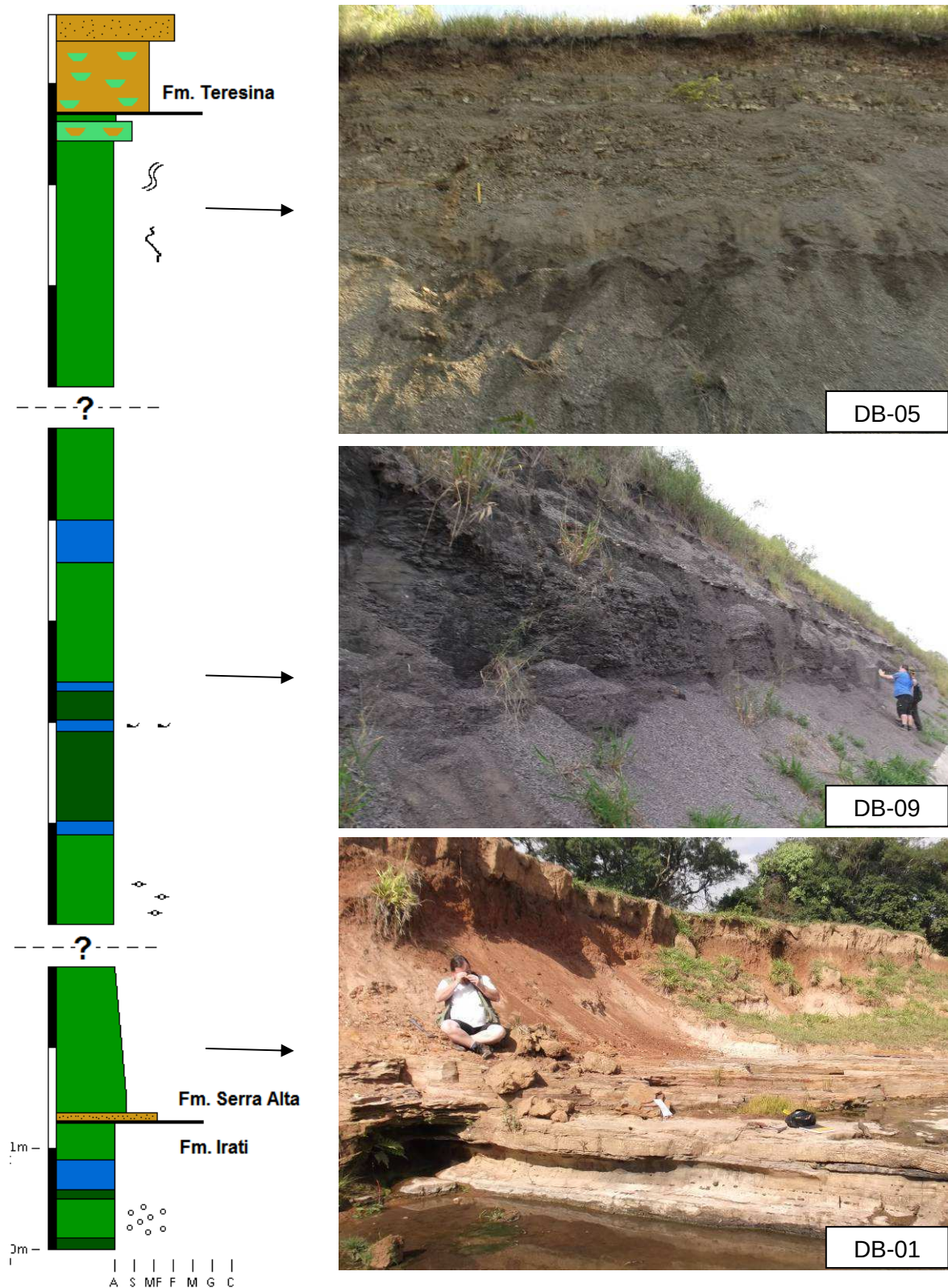


Figura 12 – Seção colunar representativa da Formação Serra Alta elaborada a partir de empilhamento inferido através de sobreposição das seções descritas em campo. Fotos demonstram afloramentos correspondentes à porção basal (DB-01), intermediária (DB-09) e superior (DB-05).

6.3. Teor de carbono inorgânico

A preparação de amostras para envio à Central Analítica do IQ-USP trouxe como dado secundário o teor de carbono inorgânico dos folhelhos. Os valores obtidos resultam da diferença entre as pesagens realizadas em etapa anterior ao ataque com ácido clorídrico e após da filtração e secagem da amostra (Tabela 2).

DB-01	8,98 %	DB-04C	9,03 %	DB-05C	8,31 %	DB-11	9,21 %
DB-02	9,37 %	DB-04D	9,56 %	DB-09A	9,18 %	DB-12	9,14 %
DB-04A	9,52 %	DB-05A	8,54 %	DB-09B	8,97 %	DB-16	9,37 %
DB-04B	9,11 %	DB-05B	8,59 %	DB-09C	9,07 %	DB-18	9,23 %

Tabela 2 - Teores de carbono inorgânico obtidos para as amostras de folhelho coletadas.

É importante observar a grande homogeneidade dos valores obtidos quanto ao teor de carbono inorgânico nos horizontes amostrados. Nota-se ainda que a presença de veios ou concreções carbonáticas nas proximidades do local onde foram coletadas amostras não está relacionada a aumentos nos valores de carbono inorgânico.

6.4. Teores de carbono orgânico total, nitrogênio e enxofre

A Tabela 3 apresenta os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio (N) e enxofre (S) obtidos em amostras dos afloramentos da Formação Serra Alta visitados durante a etapa de campo. Os resultados apresentam teores de COT entre 0,14% e 7,25%, N entre 0,01% e 0,24% e S entre 32 ppm e 3,21%. Entretanto, deve-se ressaltar que apenas a amostra DB-01 apresentou teor de carbono orgânico acima de 0,4% e enxofre acima de 0,11%.

Amostra	COT (%)	N (%)	S (ppm)
DB-01	7,25	0,24	32100
DB-02	0,26	0,04	181
DB-04A	0,14	0,01	165
DB-04B	0,18	0,11	140
DB-04C	0,19	0,07	106
DB-04D	0,25	0,07	933
DB-05A	0,27	0,08	90
DB-05B	0,26	0,06	95
DB-05C	0,22	0,05	124
DB-09A	0,34	0,11	196
DB-09B	0,26	0,08	93
DB-09C	0,32	0,04	32
DB-11	0,28	0,06	265
DB-12	0,29	0,06	80
DB-16	0,24	0,05	98
DB-18	0,32	0,06	140

Tabela 3 - Teores médios de COT, N e S obtidos em amostras da Formação Serra Alta.

Para melhor visualização da variação dos dados obtidos, foram calculadas medidas de tendência central e dispersão considerando dois casos, um em que os teores da amostra DB-01 são considerados (Tabela 4) e outro sem tais valores (Tabela 5).

	COT	N	S
Média	0,69 %	0,08 %	2177,75 ppm
Mediana	0,26 %	0,07 %	132,67 ppm
Amplitude	7,11 %	0,23 %	32067,9 ppm
Desvio Padrão	1,75 %	0,05 %	7981,97 ppm
Coefficiente de Variação	2,52	0,65	3,67

Tabela 4 - Medidas de tendência central e dispersão considerando os valores obtidos na amostra DB-01.

	COT	N	S
Média	0,26 %	0,07 %	182,94 ppm
Mediana	0,26 %	0,07 %	124,54 ppm
Amplitude	0,2 %	0,1 %	901,43 ppm
Desvio Padrão	0,05 %	0,02 %	215,18 ppm
Coefficiente de Variação	0,21	0,38	1,18

Tabela 5 - Medidas de tendência central e dispersão desconsiderando os valores obtidos na amostra DB-01.

Os valores do coeficiente de variação abaixo de 0,4 demonstram a grande homogeneidade dos valores obtidos para COT e N nos casos em que a amostra anômala foi excluída. Tal fator pode explicar a fraca correlação entre os valores de N e S com o teor de COT ao preterir-se a amostra DB-01 e a grande disparidade observada na comparação dos valores dos coeficientes de correlação linear nos dois casos (Tabela 6).

	C-N	C-S
Coeficiente de Correlação com DB-01	0,25	-0,05
Coeficiente de Correlação sem DB-01	0,88	0,99

Tabela 6 - Coeficientes de correlação linear.

De modo a facilitar a percepção do grau de dispersão e assimetria dos dados, encontram-se representados na Figura 13, gráficos em caixa (*boxplot*) para os valores de COT, nitrogênio e enxofre. Neste caso, os valores da amostra DB-01 são desconsiderados, uma vez que a visualização do gráfico ficaria comprometida devido à grande amplitude gerada.

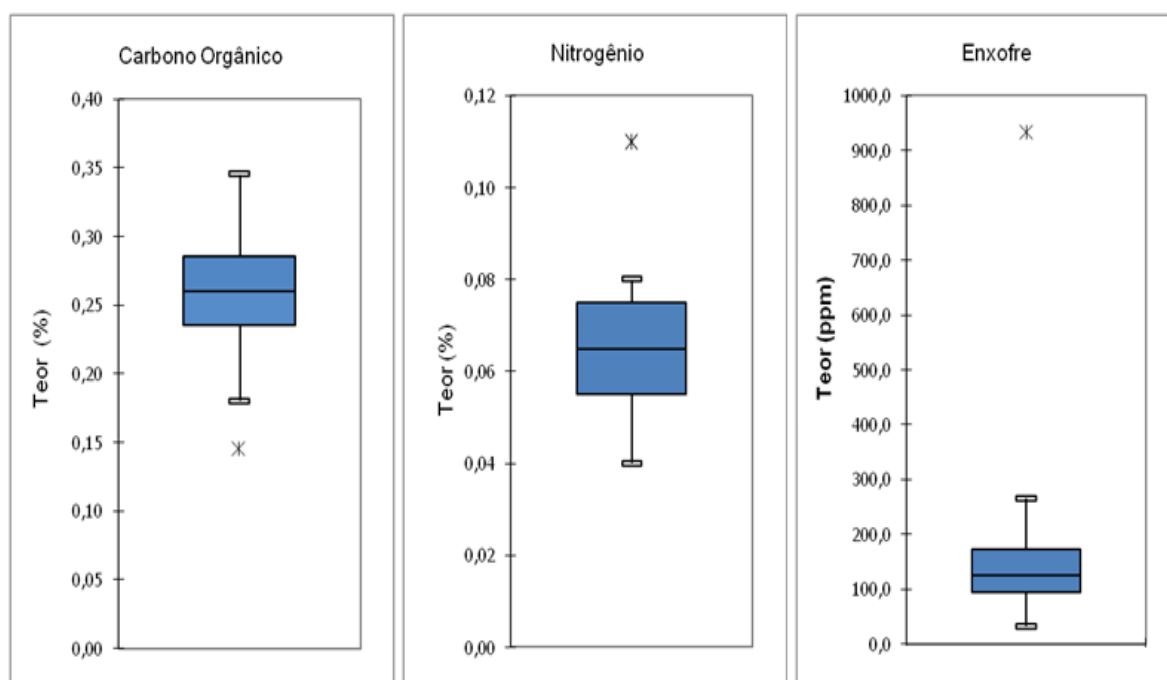


Figura 13 - Gráficos em caixa (*boxplot*) elaborados a partir dos teores de carbono orgânico, nitrogênio e enxofre, com exceção dos valores da amostra DB-01. Notar o alto grau de simetria e a baixa dispersão dos dados apresentados.

6.5. Espectrometria de raios gama

A espectrometria de raios gama por meio de detector de germânio hiperpuro possibilitou a aquisição de teores de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K presentes nas amostras coletadas. Na Tabela 7, são observados teores de ^{40}K variando entre 0,93% e 2,06%, ^{232}Th entre 5,29 ppm e 12,95 ppm e ^{238}U entre 0,42 ppm e 1,79 ppm.

Amostra	^{40}K (%)	^{232}Th (ppm)	^{238}U (ppm)
DB-01	1,25	6,06	1,29
DB-02	2,02	7,66	1,23
DB-04A	1,15	6,76	0,49
DB-04B	0,93	12,95	1,79
DB-04C	1,45	5,29	0,59
DB-04D	1,75	7,24	0,42
DB-05A	1,75	6,94	1,10
DB-05B	1,92	7,79	0,51
DB-05C	1,72	7,89	0,61
DB-09A	1,98	7,87	1,33
DB-09B	1,84	9,07	0,59
DB-09C	1,95	7,92	1,21
DB-11	1,62	8,25	0,74
DB-12	1,99	8,52	0,60
DB-16	2,06	9,34	1,04
DB-18	2,03	8,11	1,04

Tabela 7 - Concentrações médias de ^{40}K , ^{232}Th e ^{238}U obtidas a partir de espectrometria gama.

Ao relacionar-se os teores dos isótopos radiogênicos com o teor de carbono orgânico presente em cada amostra, obtém-se fraca correlação negativa para ^{40}K e ^{232}Th , e positiva para ^{238}U , como demonstrado na Tabela 8.

^{40}K (%)	^{232}Th (ppm)	^{238}U (ppm)
-0,33	-0,31	0,26

Tabela 8 - Coeficientes de correlação obtidos a partir da comparação entre os teores de COT e isótopos radiogênicos.

Para completar o estudo e relaciona-lo aos trabalhos de perfilagem geofísica executados diariamente pela indústria petrolífera, foram somadas as contagens medidas pelo detector de germânio hiperpuro para cada amostra. Obteve-se desse modo a emissão gama total da rocha, demonstrada a seguir na Tabela 9.

Amostra	Gama total (contagens/g)
DB-01	59x10 ² ± 6153
DB-02	202 x10 ² ± 6219
DB-04A	178 x10 ² ± 6041
DB-04B	231 x10 ² ± 6380
DB-04C	243 x10 ² ± 6122
DB-04D	247 x10 ² ± 6913
DB-05A	239 x10 ² ± 6218
DB-05B	206 x10 ² ± 6329
DB-05C	188 x10 ² ± 6787
DB-09A	273 x10 ² ± 6518
DB-09B	310 x10 ² ± 7036
DB-09C	229 x10 ² ± 6815
DB-11	432 x10 ² ± 7164
DB-12	286 x10 ² ± 6844
DB-16	224 x10 ² ± 6524
DB-18	362 x10 ² ± 7265

Tabela 9 – Emissão dos raios gama totais em contagens por grama.

6.6 Análise de metano em folhelho

Através da cromatografia gasosa, foram obtidas concentrações relativas de metano (CH₄) de amostras da Formação Serra Alta e Irati. A utilização das amostras PR-05A, IP-31B e IP-42-F16, provenientes de trabalhos anteriores, procurou fornecer uma maior heterogeneidade nos valores de COT do material analisado, favorecendo a compreensão da relação entre o teor de metano liberado pela amostra e seu conteúdo orgânico. A Tabela 10 demonstra os teores de COT e enxofre e a localização de tais amostras.

Amostra	COT (%)	S (%)	Latitude (°)	Longitude (°)	Localização
PR-05A	10,27	2,53	25°53'33"S	50°22'40"W	São Mateus do Sul – PR
IP-31B	7,1	2,35	22°53'15"S	47°41'13"W	Saltinho – SP
IP-42-F16	2,79	0,12	22°30'02"S	47°35'26"W	Rio Claro – SP

Tabela 10 - Teores de carbono orgânico total e enxofre de amostras da Formação Irati coletadas por Oliveira (2012) em trabalho de campo realizado nos estados de São Paulo e Paraná.

Deve-se atentar ao fato de que as amostras PR-05A e IP-31B pertencem à Formação Irati, subjacente a Formação Serra Alta, da qual foi retirada a amostra IP-42-F16.

Para uma melhor visualização do comportamento da concentração de metano por ponto amostrado, foi elaborada uma tabela com a média e desvio padrão calculados a partir de todas as análises realizadas (Tabela 11).

Amostra	Média CH₄ (ppm)	Desvio padrão (ppm)	COT (%)
AR*	2,55	0,47	-
DB-01	26,79	2,08	7,25
DB-02	4,80	0,75	0,26
DB-05A	13,51	0,98	0,27
DB-05B	10,20	0,24	0,26
DB-05C	14,17	0,77	0,22
DB-09A	4,43	0,57	0,34
DB-09B	5,62	0,11	0,26
DB-09C	5,07	0,95	0,32
DB-11	5,22	0,34	0,28
DB-12	6,38	0,94	0,29
DB-16	5,06	0,89	0,24
DB-18	4,41	0,55	0,32
PR-05A	20,22	2,98	10,27
IP-31B	38,62	17,30	7,10
IP-42-F16	45,60	5,09	2,79

Tabela 11 - Concentrações obtidas a partir da média entre os valores apresentados nas análises de cromatografia gasosa e teor de carbono orgânico total correspondente ao ponto analisado. AR representa valores de metano do ar no local de extração do metano das amostras.

Nota-se que os valores expostos não são passíveis de extrapolação para dados reais das concentrações de metano existentes na unidade, uma vez que as rochas analisadas foram expostas a diferentes níveis de intemperismo, degradação e fragmentação anteriores à amostragem.

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Teores de carbono orgânico total, nitrogênio e enxofre

A obtenção de teores de COT abaixo de 0,5% em quase todas as amostras analisadas indica um baixo potencial para a geração de óleo e gás na unidade caso as rochas analisadas encontrem-se imaturas termicamente, uma vez que tal concentração encontra-se abaixo dos valores limites sugeridos por Ronov (1958).

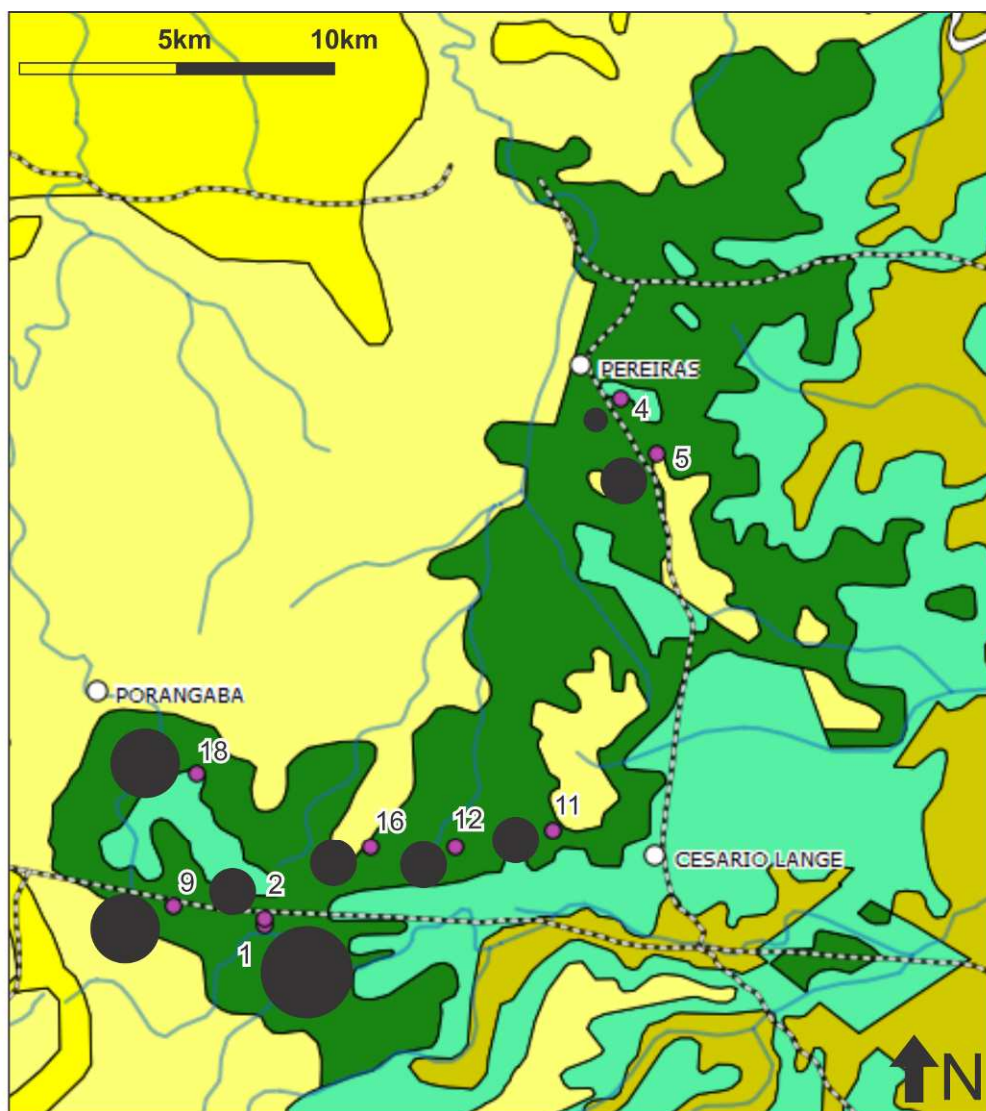
Atenta-se, porém, ao fato de que as amostras coletadas pertenciam a rochas expostas e sujeitas à alteração, provavelmente subdimensionando os reais valores de carbono orgânico da unidade. Além de tais fatores, o metano detectado na unidade pelo presente trabalho poderia relacionar o baixo teor de carbono orgânico a uma possível geração de hidrocarbonetos, desde que seja comprovado que o gás analisado tenha origem termogênica. Tal interpretação estaria de acordo com os resultados obtidos por Nomura (2012) e Oliveira (2012), uma vez que tais trabalhos estimam que os folhelhos permianos da Bacia do Paraná tenham atingido temperaturas próximas a 100 °C.

A aparição de valores anômalos na análise elementar da amostra DB-01 e a maior concentração de COT obtida em afloramentos mais basais estão, provavelmente, relacionadas à proximidade estratigráfica do nível amostrado com a Formação Irati, onde são observadas condições mais favoráveis à conservação de material orgânico no folhelho. Tal observação fortalece a interpretação do contato entre as duas unidades como transicional. A Figura 14 demonstra a distribuição em área das concentrações de carbono orgânico total.

A partir dos coeficientes de correlação obtidos para a comparação entre os teores de COT, enxofre e nitrogênio, é possível observar que apesar da dificuldade analítica gerada devido à grande homogeneidade dos dados obtidos, a presença dos valores anômalos da amostra DB-01, auxilia na demonstração da forte correlação existente entre a concentração dos elementos analisados.

A correlação positiva existente entre os valores de carbono orgânico e nitrogênio está provavelmente ligada à relação direta entre a presença de nitrato, amônia e dinitrogênio derivados da matéria orgânica depositada sobre o fundo oceânico e a influência da produção primária de material orgânico sobre a concentração final de COT presente no folhelho (Cremonese *et al.*, 2012).

Por sua vez, a correlação positiva entre os valores de carbono orgânico e enxofre resultam do controle exercido pelas condições ambientais presentes no momento de deposição, sendo que ambientes redutores e ricos em matéria orgânica são favoráveis tanto para a formação de sulfetos de ferro por ação microbiana quanto para a preservação de maiores teores de material orgânico (Leventhal, 1981).



Legenda

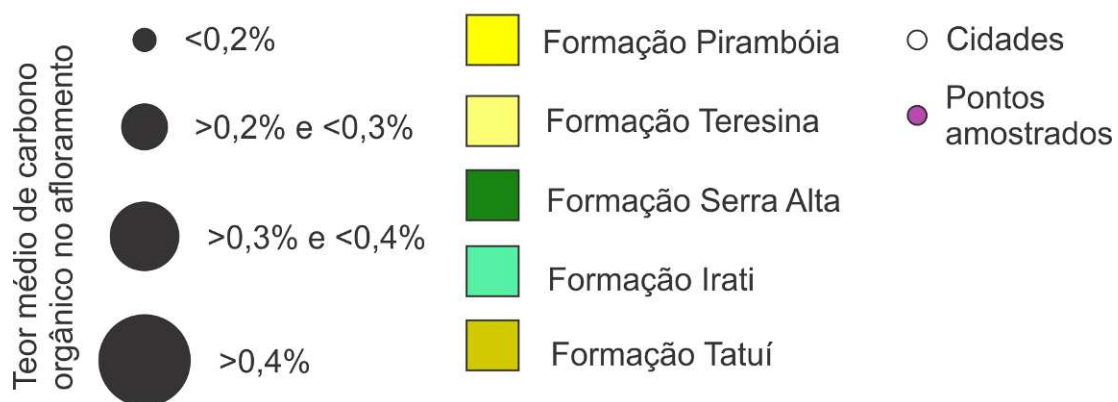


Figura 14 - Localização das amostras coletadas e seu respectivo teor de carbono orgânico total.

7.2. Espectrometria de raios gama

A espectrometria de raios gama por detector de germânio hiperpuro forneceu dados por contagens totais e individualizadas para urânio, tório e potássio, possibilitando a verificação da relação dos valores obtidos com características sedimentológicas e geoquímicas da unidade estudada.

Através da obtenção dos teores de potássio e tório, é possível estimar a argilosidade do material analisado, uma vez que argilas possuem grande capacidade de retenção destes cátions radioativos (Ellis & Singer, 2008). Nos resultados obtidos, a comparação da soma dos valores de ^{40}K e ^{232}Th com a granulometria observada nos diferentes níveis dos afloramentos amostrados, indica que existe uma possível correlação positiva entre tais fatores. No afloramento DB-05, por exemplo, os níveis mais siltosos e arenosos (A e C) apresentam concentrações de tório e potássio próximas a 1,7%, enquanto o nível mais argiloso ultrapassa o teor de 1,9%.

Embora grandes teores de matéria orgânica estejam geralmente associados a altas concentrações de urânio autigênico (Ferreira, 2010), verifica-se uma fraca correlação entre os valores de ^{238}U e COT nas amostras coletadas. Lüning & Kolonic (2003) atribuem como possíveis justificativas para tal ocorrência: (i) a presença de fosfato; (ii) a dissolução do urânio durante períodos intermitentes de maior oxidação; (iii) a remobilização diagenética do urânio e (iv) a ocorrência de grandes volumes de areia e carbonato. A comparação entre o teor de carbono orgânico com o número de contagens gama total reforça a fraca correlação entre a concentração dos isótopos radiogênicos com o teor de COT nas amostras coletadas.

Deve-se ressaltar que devido ao método de amostragem e a pequena quantidade de análises realizadas por afloramento, não se utilizou a espectrometria de raios gama como método para correlação de fácies neste trabalho.

7.3. Análise de metano em folhelho

A ocorrência de valores de concentração de metano entre 4,43 ppm e 26,79 ppm para as amostras coletadas nas atividades de campo realizadas na região de Cesário Lange (SP), e 20,22 ppm e 45,60 ppm nas amostras da Formação Irati, obtidas em trabalhos anteriores, indicam que há a possibilidade para ocorrência de acumulações de gás natural nos folhelhos Permianos da Bacia do Paraná.

Deve-se ressaltar, que embora o método seja eficiente na detecção do metano, não é possível utilizar os resultados obtidos para extrapolações e estimativas realistas das reservas contidas na bacia.

A retirada de amostras aflorantes, fraturadas e previamente expostas ao intemperismo pode subdimensionar os valores obtidos em grande parte das análises, mas, apesar de tais entraves, observa-se que a forte correlação entre os valores de COT e metano obtidos (aproximadamente 0,80) pode indicar uma relação entre zonas de geração e acumulação do gás geralmente encontrada em reservatórios não convencionais de metano em folhelho.

Caso o metano tenha origem autóctone, sua ocorrência iria contra a maturidade proposta por trabalhos como Costa Neto *et al.* (1978) e Correa da Silva (1985) para os folhelhos permianos da Bacia do Paraná, seguindo a linha de trabalhos recentes, como o apresentado por Oliveira (2012) e Nomura (2012), onde se sugere que os folhelhos da Formação Irati e os calcários da Formação Teresina atingiram maturidade adequada para a geração de óleo leve e gás.

Restam, porém, lacunas na caracterização do metano detectado. Estudos mais detalhados serão necessários para verificar, por exemplo, se há a contribuição de metano de origem biológica, produzido a partir da degradação de matéria orgânica em subsuperfície.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam os folhelhos permianos estudados como possíveis fontes emissoras de metano para a atmosfera, gerando impactos ambientais e climáticos ainda não mensurados.

8. CONCLUSÕES

- A Formação Serra Alta na região de Cesário Lange é majoritariamente composta por folhelhos homogêneos de coloração acinzentada, com ocorrências esporádicas de camadas carbonáticas e diques clásticos. Na parte superior da formação, ocorrem intercalações entre o folhelho e camadas de siltito e arenito fino, com grande presença de frações de maior granulometria nas proximidades do contato com a Formação Teresina.
- Os baixos teores de COT encontrados nos afloramentos da Formação Serra Alta indicam um baixo potencial para geração de hidrocarbonetos na região estudada. Ressalta-se, porém, o possível subdimensionamento ocasionado pela degradação associada à exposição superficial.
- As maiores concentrações de COT estão relacionadas a níveis mais basais da Formação Serra Alta, próximas ao contato com a formação subjacente. Tal fato pode ser explicado pelas características mais redutoras encontradas no ambiente deposicional da Formação Irati.
- Tanto as concentrações de nitrogênio quanto as de enxofre aparentam ter correlação positiva com os teores de carbono orgânico total. Esta configuração está provavelmente relacionada às condições redutoras e ricas em matéria orgânica existentes durante a deposição do folhelho.
- Foi observado que os maiores teores de potássio e tório estão associados à rochas onde a fração argila é predominante, indicando uma certa correlação entre tais fatores na unidade estudada.
- Embora geralmente relacionados, não houve uma forte correlação entre o teor de urânio ou contagens totais de gama com o COT, tal ocorrência pode ser explicada por diversos fatores, entre eles, a dissolução do urânio e a degradação da matéria orgânica exposta.
- Apesar das restrições do método analítico empregado, verificou-se que a cromatografia gasosa é um método útil na verificação de potenciais reservatórios de gás em folhelho.

- Os resultados obtidos demonstram indícios de metano nas Formações Serra Alta e Irati, justificando a realização de novos esforços exploratórios para obtenção de maiores informações sobre o potencial das unidades estudadas como reserva não convencional de gás natural.
- Foi obtida uma forte correlação entre as concentrações de COT e metano na Formação Serra Alta, possível fruto da associação entre zonas geradoras e reservatórios em reservas de gás associadas a folhelho.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, L. M.; TRIGÜIS, J. A.; CERQUEIRA, J. R.; FREITAS L. C. S. 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brasil. In: Mello, M. R.; Katz, B. J. Petroleum systems of South Atlantic margin. AAPG Memoir: v.73, p.377-402.
- ARTHUR, M. A. & SAGEMAN, B. B. 1994. Marine Shales: Depositional Mechanisms and Environments of Ancient Deposits. Annual Review Of Earth And Planetary Sciences, v. 22, pp. 499-551.
- CORREA DA SILVA, Z.C., CORNFORD, C. 1985. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. Organic Geochemistry, v. 8, pp. 399-411.
- COSTA NETO, C., FURTADO, E.G., CONCHA, F.J.M., CARDOSO, J.N., QUADROS, L.P. 1978. Anomalies in the stratigraphic distribution of hydrocarbons in the Irati oil-shale. Chemical Geology, v. 23, pp. 181-192.
- CPRM - COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. 2005. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:750.000, versão 1.0.
- CREMONESE, L., SHIELDS-ZHOU, G., STRUCK, U., LING, H., OCH, L. CHEN, X., LI, D. 2012. Marine biogeochemical cycling during the early Cambrian constrained by a nitrogen and organic carbon isotope study of the Xiaotan section, South China. Precambrian Research.
- CURTIS, J.B. 2002. Fractured Shale-Gas Systems. AAPG Bulletin, November 2002, v. 86, nº 11, pp. 1921-1938.
- DUARTE, L.V., SILVA, R.L., OLIVEIRA, L.C.V., COMAS-RENGIFO, M.J. & SILVA, F. 2010. Organic-Rich facies in the Sinemurian and Pliensbachian of the Lusitanian Basin, Portugal: Total organic carbon distribution and relation to transgressive-regressive facies cycles. Geologica Acta 8(3):325–340.
- EIA - U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. 2012. Annual Energy Outlook 2012 Early Realease Overview, Disponível em: <http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/pdf/0383er%282012%29.pdf>. Acessado em 5 jul 2012.
- ELLIS, D.V. & SINGER, J.M. 2008. Well Logging for Earth Scientists. Springer, The Netherlands, 2 ed., 692 p.

- FERREIRA, F.J.F., CANDIDO, A.G., ROSTIROLLA, S.P. 2010. Correlação Gamaespectrométrica de afloramentos e poços: Estudo de caso na Formação Ponta Grossa (Bacia do Paraná, Brasil). *Revista Brasileira de Geofísica*, 28(3): 371-396
- HACHIRO, J. 1991. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, IG-USP, 175 p.
- HACHIRO, J. 1997. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado, IG-USP, 196 p.
- HOLZ, M., FRANÇA, A.B., SOUZA, P.A., IANNUZI, R., ROHN, R. 2010. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*, 29(2):381-399.
- HUNT, J.M. 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. Ed. Freeman, 2^a ed., 743 p.
- IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. 1981. Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000, v1.
- LEVENTHAL, J.S. 1982. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, pp. 133-137.
- LÜNING, S. & KOLONIC, S. 2003. Uranium spectral gamma-ray response as a proxy for organic richness in black shales: applicability and limitations. *Journal of Petroleum Geology*, 26(2): 153–174.
- MATOS, S.L.F. 1995. O contato entre o Grupo Passa Dois e a Formação Pirambóia na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, IG-USP, 120 p.
- MENEZES, T.R.; MENDONÇA FILHO, J.G.; ARAÚJO, M.C.; SOUZA, I.V.A.F. & MENDONÇA, J.O. 2008. Fácies orgânica: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2-suplemento):1-17.
- MILANI, E.J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 255 p.

- MILANI, E.J., Rangel, H.D., Bueno, G. V., Stica, J.M., Winter, W.R., Caixeta, J.M. 2007. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, 15(2):265-287.
- NOMURA, S. F. Hidrotermalismo na Formação Teresina evidenciado por minerais autigênicos e inclusões fluidas. 2012. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo
- OLIVEIRA, A.F., Paleotemperaturas e paleofluidos da Formação Irati na borda leste da Bacia do Paraná: implicações para a geração e migração de hidrocarbonetos. 2012. Dissertação (Mestrado em Programa de Geoquímica e Geotectônica) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ROHN, R. 1994. Evolução Ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná. Tese de Doutorado, IG-USP, 2v., 327 p.
- RONOV, A.B. 1958. Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). Geochemistry (a translation of Geokhimiya), nº 5, pp. 510-536.
- SAGEMAN, B.B., MURPHY, A.E., WERNE, J.P., VER STRATEN, C.A., HOLLANDER, D.J., LYONS, T.W. 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian basin. Chemical Geology, v. 195, pp. 229-273.
- SELLEY, R.C. 1998. Elements of petroleum geology. 2^a ed, Academic Press, San Diego, 470p.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. Petroleum Formation and Occurrence. 1984. 2^a ed. Springer, New York.
- TUWENI, A. O., TYSON, R. V. 1994. Organic facies variations in the Westbury Formation (Rhaetic, Bristol Channel, SW England). Org. Geochemistry, v. 21, no. 10/11, pp. 1001-1014.
- WIESNER, M.G., HAAKE, B., WIRTH, H. 1990. Organic facies of sediments in the North Sea. Org. Geochemistry, v. 15, nº. 4, pp. 419-432