

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE OCORRÊNCIA DE  
HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO TERESINA,  
BACIA DO PARANÁ NO ESTADO DE SÃO PAULO**

**Sara Ferreira Nomura**

Orientador: Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

Co-orientadora: Dra. Rosa Maria da Silveira Bello

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-09/25)**

TF  
N811  
SF.c

SÃO PAULO  
2009

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**CARACTERIZAÇÃO DE OCORRÊNCIA DE  
HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO TERESINA,  
BACIA DO PARANÁ NO ESTADO DE SÃO PAULO**

**Sara Ferreira Nomura**

Orientador: Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

Co-orientadora: Dra. Rosa Maria da Silveira Bello

**DEDALUS - Acervo - IGC**



30900026779

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-09/25)**

**SÃO PAULO  
2009**

TF  
N811  
SFR



БИБЛИОТЕКА УНИВЕРСИТЕТСКАЯ  
УЧЕБНО-БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ

ЗАДАЧА ПОДГОТОВКИ  
АНАЛИТИЧЕСКОЙ БИБЛИОГРАФИИ  
СТАУРДИЗАЦИИ И ОБРАБОТКИ

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ

СТАУРДИЗАЦИЯ

И ОБРАБОТКА

АВИАЦИОННО-ФИЗИЧЕСКОМ  
УНИВЕРСИТЕТЕ

Санкт-Петербург  
2002

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE OCORRÊNCIA DE  
HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO TERESINA,  
BACIA DO PARANÁ NO ESTADO DE SÃO PAULO**

*Sara Ferreira Nomura*  
Aluna: Sara Ferreira Nomura

*André Oliveira Sawakuchi*

Orientador: Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

*Rosa Maria da Silveira Bello*

Co-orientadora: Dra. Rosa Maria da Silveira Bello

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-09/25)

SÃO PAULO  
2009

*“Bom mesmo é ir a luta com determinação,  
abraçar a vida com paixão,  
perder com classe e vencer com ousadia,  
pois o triunfo pertence a quem se atreve...  
A vida é muita para ser insignificante.”*

*(Charles Chaplin)*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pela dedicação, pelo amor incondicional, por iluminar meus caminhos nas horas de escuridão, pelos incentivos e pelas várias vezes em que se doaram e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes, eu pudesse realizar os meus. Foram das pedras surgidas em nossos caminhos que amadureci e aprendi muito ao longo da vida. Grande parte das minhas conquistas e da chegada até aqui eu devo a eles. Também agradeço a minha irmã, pois apesar da pequena proximidade aparente, na verdade há muito dela em mim e vice-versa, afinal foi com ela que cresci e compartilhei vários momentos da infância, embora nem sempre estivéssemos de acordo, coisas de irmãs.

Ao meu orientador, André Oliveira Sawakuchi, pelos conhecimentos repassados, pela elucidação de cada dúvida, pela paciência e tranqüilidade e principalmente, por suas críticas construtivas e de grande valor para meu amadurecimento e senso crítico na área acadêmica. Ensinou-me a importância de se caminhar com os próprios pés, embora jamais deixasse de me guiar nas horas em que precisei. Isto criou em mim um grande estímulo e interesse pelo meu trabalho cada vez que eu encontrava, em minhas pesquisas, respostas às minhas perguntas.

À minha co-orientadora Dra. Rosa Maria da Silveira Bello, especialista no estudo de inclusões fluidas, pelo grande apoio e dedicação a este trabalho, pela paciência, pelo socorro nas horas de desespero e especialmente pela orientação e participação em todas as etapas analíticas das inclusões fluidas. Sua ajuda foi essencial na obtenção e interpretação dos dados e conclusão do trabalho.

Ao Dr. Kazuo Fuzikawa do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN - Belo Horizonte - MG) que foi extremamente solícito e não mediu esforços para ajudar sempre que necessário. Sua participação nas etapas analíticas das inclusões fluidas e os breves momentos de discussão foram muito importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Sylvia Dantas, pela execução das análises de inclusões fluidas por espectrometria Raman no Laboratório de Espectroscopia Raman – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

À Ângela Meira Faleiros do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Sem ela não seria possível a aquisição das lâminas petrográficas de inclusões fluidas.

Ao Eng. Isaac Jamil Sayeg, responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do IGC, pelo fornecimento dos dados das análises químicas.

À Manuela Pinheiro Ferreira (Pinhão) e à Alexandra Fernandes Oliveira, pela amizade, companheirismo nos trabalhos de campo, pelas discussões e companhia nas atividades de laboratório.

Ao professor Daniel Atencio que abriu oportunidades para que eu pudesse dar os primeiros passos na área científica. Foram anos de muita aprendizagem e experiência que renderam frutos de um excelente trabalho graças à sua atenção e dedicação como orientador ao longo da minha Iniciação Científica.

Aos docentes e funcionários do Instituto de Geociências que de alguma forma contribuíram para minha formação. Especialmente aos professores Boggiani, Gergely, Fábio Ramos, Renato Paes, Riccomini, Giannini, Bley, Marcelo da Rocha, Jorge Kazuo, Miguel Basei, Oswaldo Siga Jr., Gianna, Paulo Roberto, Valdecir, Reginaldo Bertolo, Thomas Fairchild, Cordani, Hachiro, Teixeira e Teodoro por ministrarem as aulas que mais prenderam minha atenção ao longo da graduação, despertando os mais diversos interesses. À Sandra, funcionária da biblioteca do IGC que foi sempre muito atenciosa e generosa. Ao Erickson Zanon, chefe da seção técnica de informática do IGC, pela concessão da bolsa de monitoria da sala Pró-Aluno.

Aos colegas de turma que compartilharam os momentos de estudo, fizeram das horas sem dormir mais divertidas e pelo companheirismo nas aulas de campo.

A todos os amigos que fiz no Instituto de Geociências (não citarei nomes, pois poderia correr o risco de esquecer alguém querido) e àqueles que passaram pela minha vida, pelo apoio nas horas em que precisei de conselhos ou de conversar, pelas horas de diversão e descontração e por compartilhar não só experiências acadêmicas, mas especialmente de vida, as quais foram as mais importantes para meu aprendizado e contribuíram para formar a pessoa que hoje sou.

Agradeço à VALE pela concessão da bolsa de trabalho de formatura.

Por fim, agradeço aos irmãos Gobbo pelo acesso à pedreira de calcário em Taguaí (SP), o que possibilitou a realização deste trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi a caracterização de ocorrência inédita de betume na Formação Teresina, permo-triássico da Bacia do Paraná. O betume ocorre em afloramento situado na pedreira de calcário "Irmãos Gobbo" (Taguaí, SP). Os métodos empregados foram análises de fácies e fraturas, petrografia de seções delgadas, microscopia eletrônica de varredura e análise de inclusões fluidas em minerais diagenéticos. Isto permitiu a caracterização do ambiente diagenético de migração e aprisionamento dos hidrocarbonetos, além da definição da história termal da Formação Teresina.

O betume ocorre no topo da Formação Teresina em fraturas verticais, em poros de nível calcítico horizontal e poros de níveis arenosos de siltitos com laminação heterolítica. Estudos faciológicos, petrográficos e de inclusões fluidas sugerem que as rochas impregnadas por betume teriam sido formadas em sistema deposicional de planície de maré evaporítica. Contudo, os evaporitos (anidrita e/ou gipsita) teriam sido substituídos por calcita diagenética.

Análises de inclusões fluidas nesses cristais de calcita demonstram que fluidos aquosos de salinidade elevada (13,74 a 19,32 %) e hidrocarbonetos foram aprisionados nas irregularidades das superfícies dos cristais em formação. A ocorrência de inclusões de hidrocarbonetos leves em calcita diagenética indica que o betume seria produto de biodegradação e/ou oxidação e não representaria a composição original dos hidrocarbonetos gerados.

O estudo microtermométrico das inclusões fluidas pode indicar múltiplas fases de aquecimento, com temperaturas entre 45,6 e 388,1°C. Temperaturas elevadas ( $> 80^{\circ}\text{C}$ ) sugerem que o magmatismo Serra Geral (127 a 138 Ma) teve importante papel na geração, migração e alteração termal de hidrocarbonetos na borda leste da Bacia do Paraná. Os dados obtidos neste estudo permitiram a elaboração de modelo para explicar a origem do betume da Formação Teresina e sua relação com a geração e migração de hidrocarbonetos presentes em outras unidades da bacia do Paraná.

## ABSTRACT

This research studied an inedited occurrence of bitumen within the Teresina Formation, Perm-Triassic of the Paraná Basin. The bitumen outcrops in the "Calcário Irmãos Gobbo" quarry (Taguaí, SP). The occurrence of bitumen was characterized through facies and structural analysis, petrography of thin sections, scan electron microscopy and fluid inclusion analysis. These methods allowed the characterization of the diagenetic environment of migration and trapping of hydrocarbons as well as part of the thermal history of the Teresina Formation.

The bitumen occurs at the top of the Teresina Formation in vertical fractures, pores of horizontal calcite levels and pores of sandy siltite with heterolithic lamination. Data from facies analysis, thin section petrography and fluid inclusion microthermometry suggest that the bitumen impregnates sediments from evaporitic tidal flat depositional system. However, the evaporites had been replaced by diagenetic calcite.

Fluid inclusions analysis of diagenetic calcite shows that aqueous fluids of high salinity (13,74 a 19,32 %) and light hydrocarbons were trapped in surface irregularities of the calcite during its growth. The occurrence of light hydrocarbon inclusions in diagenetic calcite indicates that the bitumen would be product of biodegradation and/or oxidation. Therefore, the studied bitumen would not represent the original generated hydrocarbons.

The fluid inclusions microthermometry can indicate multiple phases of heating, with temperatures between 45.6 e 388.1°C. High temperatures ( $> 80^{\circ}\text{C}$ ) suggest that the Serra Geral Magmatism (from 138 to 127 Ma) had important role on the generation, migration and thermal alteration of the hydrocarbons occurring along the eastern border of the Paraná Basin. The data obtained in this study allowed building a model to explain the origin of the bitumen within the Teresina Formation and its relationship with the generation and migration of hydrocarbons in other units of the Paraná Basin.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO .....	1
3. JUSTIFICATIVA .....	2
4. LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA DA ÁREA ESTUDADA .....	2
5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	3
5.1. Atividades de campo .....	3
5.2. Análise de fácies sedimentares .....	4
5.3. Análise de Juntas .....	4
5.4. Análise petrográfica por microscopia óptica .....	4
5.5. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	4
5.6. Difratometria de raios X .....	5
5.7. Análise de inclusões fluidas em minerais diagenéticos .....	5
5.7.1. <i>Análises de inclusões fluidas: aspectos gerais</i> .....	5
5.7.2. <i>Petrografia de inclusões fluidas</i> .....	6
5.7.3. <i>Ensaios com platina de esmagamento</i> .....	7
5.7.4. <i>Microtermometria das inclusões fluidas</i> .....	7
5.7.5. <i>Espectrometria Raman</i> .....	8
6. TRABALHOS PRÉVIOS .....	9
6.1. A Bacia do Paraná e o Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia .....	9
6.2. Formação Teresina – Contexto estratigráfico .....	12
6.3. Geologia Estrutural da região de Taguaí e Fartura (SP) .....	13
7. RESULTADOS .....	14
7.1. Análise de fácies sedimentares .....	14
7.2. Análise de Juntas .....	17
7.3. Caracterização do modo de ocorrência do betume .....	17
7.3.1. <i>Descrição macroscópica</i> .....	17
7.3.2. <i>Análise por difratometria de raios X</i> .....	20
7.3.3. <i>Petrografia por microscopia óptica</i> .....	20
7.3.4. <i>Petrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises por EDS</i> .....	22
7.4. Análise das inclusões fluidas .....	24
7.4.1. <i>Petrografia das inclusões fluidas</i> .....	24
7.4.2. <i>Ensaios com platina de esmagamento</i> .....	26
7.4.3. <i>Microtermometria das inclusões fluidas</i> .....	27
7.4.4. <i>Espectrometria Raman</i> .....	33
8. DISCUSSÕES .....	38
8.1. Contexto deposicional, estratigráfico e estrutural da ocorrência dos hidrocarbonetos .....	38
8.2. Contexto termobarométrico de geração e migração dos hidrocarbonetos .....	40
8.3. A ocorrência de hidrocarbonetos da Formação Teresina: síntese geológica .....	42
9. CONCLUSÕES .....	42
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44

## 1. INTRODUÇÃO

A borda leste da bacia do Paraná no Estado de São Paulo destaca-se por conter diversas ocorrências de óleo no Sistema Petrolífero Iratí-Pirambóia. O óleo está presente principalmente em folhelhos do Subgrupo Iratí (unidade geradora) e em arenitos da Formação Pirambóia (unidade reservatório). Os arenitos asfálticos são exemplos de ocorrências de óleo na Formação Pirambóia (Franzinelli, 1972; Araújo 2003; Thomaz-Filho, 2008). A migração dos hidrocarbonetos gerados no Subgrupo Iratí até a Formação Pirambóia teria ocorrido ao longo de zonas de fratura e falha da Formação Teresina (Araújo, 2003). A maturação térmica dos folhelhos do Subgrupo Iratí teria sido altamente influenciada pelo magmatismo Serra Geral (Eocretáceo) (Araújo *et al.*, 2000). Isto faz do Sistema Petrolífero Iratí-Pirambóia um sistema não-convencional, no que se refere à geração de hidrocarbonetos.

Neste contexto, a Formação Teresina é a unidade estratigráfica que está compreendida entre a unidade geradora (Subgrupo Iratí) e os reservatórios (Formação Pirambóia) do sistema petrolífero Iratí-Pirambóia. Ocorrências de óleo nesta unidade eram desconhecidas até então. Este trabalho visa à caracterização geológica de ocorrência inédita de betume<sup>1</sup> na Formação Teresina, nos arredores da cidade de Taguaí (SP). Esta ocorrência é considerada importante para auxiliar a responder diversas questões que permanecem em aberto a respeito das condições e rotas de migração dos hidrocarbonetos gerados pelo Subgrupo Iratí.

## 2. OBJETIVO

O principal objetivo desta pesquisa é a caracterização geológica de ocorrência inédita de betume na Formação Teresina. Isto visa à avaliação de possíveis controles faciológicos, estruturais e estratigráficos na distribuição do betume identificado na Formação Teresina. Estudos petrográficos permitem o reconhecimento de gerações de minerais diagenéticos, com atenção especial para cimentos carbonáticos e silicosos, os quais estão amplamente distribuídos na Formação Teresina e são responsáveis pela impermeabilização de poros e fraturas. O estudo de assembléias de inclusões fluidas aquosas e de hidrocarbonetos presentes em cimentos (inter e intragranulares) e minerais de preenchimento de fraturas possibilita a caracterização do ambiente diagenético e da história

<sup>1</sup> O betume é uma mistura de hidrocarbonetos pesados e de asfaltenos, a qual caracteriza-se por ser fundível, solúvel em disulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), e ter viscosidade maior que 10000 cP (1 centipoise = 1mPa.s). Assim, o termo betume é definido por suas características físicas e não devido à sua origem ou maturidade (Hunt, 1995).

termal da Formação Teresina. Estas informações auxiliam na elaboração de modelo para explicar a origem do betume presente na Formação Teresina.

### **3. JUSTIFICATIVA**

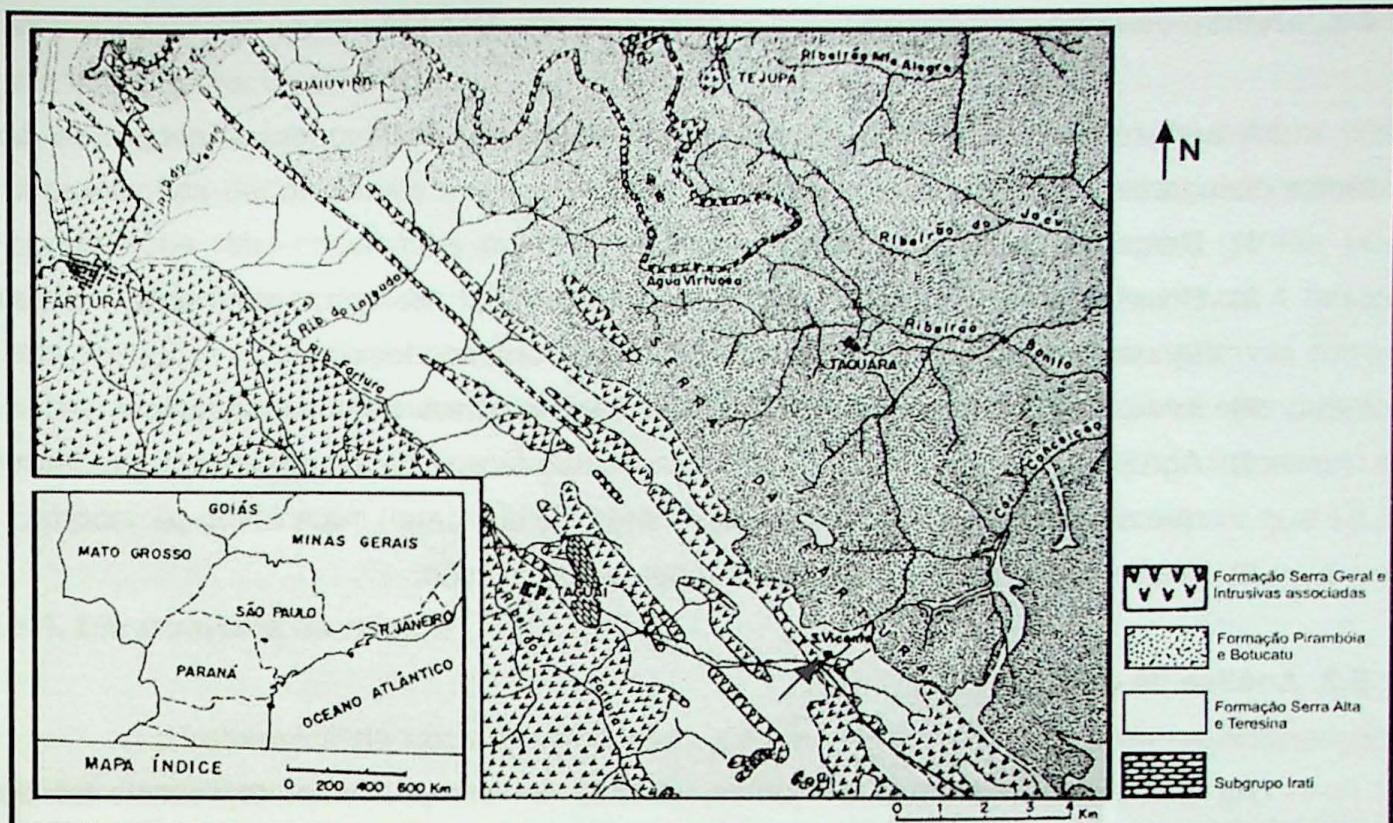
Diversos aspectos ligados aos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná merecem investigações mais detalhadas. A maioria dos estudos acerca das unidades sedimentares desta bacia concentra-se em aspectos estratigráficos e faciológicos. Poucos estudos dedicaram-se à evolução diagenética destas unidades e sua relação com a geração e migração de hidrocarbonetos. Destaca-se, como tema ainda pouco estudado, a evolução termal da Formação Teresina. Isto auxiliaria no entendimento dos processos de geração e migração de hidrocarbonetos no sistema petrolífero Iratí-Pirambóia.

### **4. LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA DA ÁREA ESTUDADA**

A área de estudo (Pedreira de Calcário Irmãos Gobbo) está situada na região sudoeste do Estado de São Paulo, próximo à divisa com o Estado do Paraná, nos arredores da cidade de Taguaí (SP). O acesso pode ser feito pela Rodovia Castello Branco até Avaré (SP), onde se acessa a rodovia SP-255 e posteriormente a rodovia SP 249, em Taquarituba, pela qual se chega a Taguaí. A região encontra-se compreendida entre os rios Paranapanema e Itararé.

Na região de estudo, as rochas da Formação Teresina encontram-se sobrepostas às rochas das unidades Serra Alta e Iratí e sotopostas aos arenitos flúvio-eólicos da Formação Pirambóia (Figura 1).

A região situa-se no flanco norte do Arco de Ponta Grossa, sendo freqüente a presença de soleiras e diques de rochas ígneas básicas e intermediárias.



**Figura 1.** Mapa Geológico da região de Taguaí e Fartura (SP). A Fazenda São Vicente, onde se situa a Pedreira de Calcário Irmãos Gobbo, está indicada no mapa pela seta (modificado de Fúlfaro e Suguio, 1974).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Atividades de campo

Atividades de campo foram realizadas na região de Taguaí (SP) para realização de descrições faciológicas, obtenção de dados estruturais e coleta de amostras para estudos laboratoriais. Amostras impregnadas por betume foram selecionadas para estudo em microscópio petrográfico, análises de inclusões fluidas, microscopia eletrônica de varredura e raios X. Também foram realizadas visitas a outros afloramentos que compõem o sistema petrolífero Iratí-Pirambóia na borda leste da Bacia do Paraná. Isto visou o entendimento do contexto estratigráfico da Formação Teresina no Estado de São Paulo. Desta forma, foram visitados afloramentos de folhelhos cinza escuro intercalados a calcário do Subgrupo Iratí (Pedreira de calcário Rocha Fértil), no município de Cesário Lange; folhelhos da Formação Serra Alta e da Formação Teresina na Rodovia Presidente Castello Branco (km 160 e 166, respectivamente); folhelhos cinza claro da Formação Serra Alta ao longo da rodovia que liga Cesário Lange à Pereiras; siltitos da Formação Teresina próximo ao município de Guareí; arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, nas regiões de Bofete e Anhembi e; diques de rochas maficas, entre Fartura e Piraju.

## 5.2. Análise de fácies sedimentares

A análise de fácies foi realizada para interpretação dos processos geradores das fácies descritas e consistiu nas seguintes etapas:

- 1) Descrição panorâmica do afloramento;
- 2) Divisão em fácies descritivas, segundo a litologia, geometria, textura (granulometria), estruturas sedimentares e conteúdo fossilífero;
- 3) Interpretação dos processos deposicionais responsáveis por cada fácie;
- 4) Agrupamento das fácies em associações de fácie, de acordo com os processos que a geraram;
- 5) Interpretação do sistema deposicional da associação.

## 5.3. Análise de Juntas

As atitudes de sistemas de juntas, obtidas em campo, foram representadas em diagramas de igual-área (rede de Schmidt-Lambert, hemisfério inferior) através do aplicativo *Stereo32*, versão 1.0.1. A análise dos dados permite a determinação de campos de paleotensões responsáveis pela geração dos sistemas de juntas encontrados. O padrão estrutural resultante é, então, comparado com eventos tectônicos atuantes em escala regional para verificar possível correlação no tempo e no espaço. Além disso, pode-se avaliar a possibilidade dessas descontinuidades tratar-se de um controle estrutural sobre a distribuição da ocorrência do betume identificado na Formação Teresina.

## 5.4. Análise petrográfica por microscopia óptica

Seções delgadas das amostras coletadas em afloramento foram preparadas pela Seção de Laminação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC-USP). As descrições petrográficas foram realizadas em microscópio óptico Olympus BXP40 do Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica (LDMP) do IGC-USP. A petrografia óptica visou à classificação litológica e caracterização textural e mineralógica de minerais autogênicos e sua relação com o betume.

## 5.5. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram preparados fragmentos milimétricos das amostras com fraturas e poros preenchidos por betume.

Estes fragmentos foram recobertos com película de carbono e analisados no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IGC-USP. Utilizou-se microscópio

eletrônico de varredura LEO 440I equipado com EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*, com sistema detector de raios X).

As análises ao MEV fornecem informações de detalhe a respeito da textura dos componentes deposicionais e diagenéticos, por meio da observação de imagens geradas por elétrons retro-espalhados ou por elétrons secundários (SE). A imagem gerada por elétrons secundários fornece informações do relevo da amostra que pode induzir à falsas interpretações das imagens de elétrons retro-espalhados. A imagem de elétrons retro-espalhados, representada em tons de cinza, indica o peso molecular, sendo que quanto mais escuro, menor o peso molecular e vice-versa. As análises por EDS fornecem a composição química em termos de elementos químicos com número atômico maior que 10.

## 5.6. Difratometria de raios X

A difratometria de raios X em amostra de betume foi realizada para caracterização preliminar do material.

Para esta análise, utilizou-se de Difratômetro Siemens D 5000 do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGC-USP.

## 5.7. Análise de inclusões fluidas em minerais diagenéticos

### 5.7.1. *Análises de inclusões fluidas: aspectos gerais*

A análise de inclusões fluidas tem sido utilizada de modo crescente no estudo de processos e ambientes diagenéticos (Goldstein & Reynolds, 1994).

As inclusões fluidas de minerais autigênicos fornecem informações sobre a composição dos fluidos diagenéticos e condições de pressão e temperatura de cristalização e deformação dos cimentos. Inclusões de hidrocarbonetos permitem ainda o estudo da migração de petróleo.

O aprisionamento dos fluidos ocorre em irregularidades geradas nas superfícies do cristal durante seu crescimento (inclusões primárias) ou em fraturas produzidas após (inclusões secundárias) ou durante a cristalização (inclusões pseudosecundárias). Os principais fluidos aprisionados são fluidos aquosos (com sais dissolvidos), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. Além disso, sólidos de saturação podem se formar após o aprisionamento dos fluidos. Os fluidos geralmente são aprisionados de modo homogêneo, formando uma fase única. Posteriormente, o resfriamento das inclusões pode provocar condições de imiscibilidade e gerar sistemas polifásicos (líquido + vapor; líquido + vapor + sólido; líquido 1 + líquido 2 + vapor + sólido, etc). O reaquecimento das inclusões fluidas até a completa homogeneização das fases fornece suas temperaturas mínimas de aprisionamento.

Os métodos e procedimentos seguidos para esta etapa analítica são descritos nos tópicos a seguir:

### **5.7.2. Petrografia de inclusões fluidas**

A petrografia das inclusões fluidas foi realizada no Laboratório de Inclusões Fluidas do IGC-USP. Utilizou-se microscópio petrográfico LEITZ, modelo WETZLAR. As lâminas petrográficas com polimento em ambas as faces foram confeccionadas no Instituto de Geociências da Universidade Estadual Paulista e correspondem às amostras de veios de carbonato com poros preenchidos por betume.

A descrição petrográfica das inclusões fluidas abrange a observação da morfologia, da possível presença de feições indicativas de modificações posteriores (escape de fluidos e estrangulamento), do número de fases presentes à temperatura ambiente, a razão volumétrica entre as fases líquida e gasosa e a distribuição espacial das inclusões. Essas características permitem o estabelecimento da origem (primária, secundária ou pseudo-secundária) e, muitas vezes, da cronologia relativa das inclusões fluidas. Após completa caracterização, prossegue-se o estudo com a escolha de campos com assembléias de inclusões fluidas de interesse para o estudo microtermométrico.

Para inclusões cogenéticas e cujo aprisionamento ocorreu em fase única, a análise da razão volumétrica entre fases líquida e gasosa fornece informações sobre as condições de aprisionamento dos fluidos. Isto permite identificar inclusões aprisionadas a baixas temperaturas ( $< 50^{\circ}\text{C}$ ) de inclusões aprisionadas em altas temperaturas ( $> 50^{\circ}\text{C}$ ). Nas condições superficiais, as primeiras apresentam-se monofásicas ou com razão líquido/vapor variável, enquanto que as segundas apresentam-se pelo menos bifásicas (líquido+vapor) e com razões líquido/vapor aproximadamente uniforme (Goldstein & Reynolds, 1994).

Casos particulares como inclusões fluidas que tiveram suas densidades alteradas por processo de escape de fluidos (*leakage*) e estrangulamento (*necking down*) também são observadas durante a petrografia. Inclusões modificadas pela perda de fluidos podem ser identificadas por apresentarem formas irregulares, com prolongamentos na direção do escape. O *necking down* (estrangulamento) ocorre após o aprisionamento das inclusões fluidas e consiste na mudança do seu formato e subdivisão em inclusões menores. Isto ocasiona alteração nas proporções vapor/líquido das novas inclusões geradas, por isso não devem ser consideradas para medidas termométricas. No início do processo de subdivisão suas formas podem ser alongadas ou irregulares, com prolongamentos que parecem unir duas inclusões contíguas. Essas feições permitem a identificação desse fenômeno quando em estágios não avançados. Porém, a evolução desse processo pode levar à formação de inclusões com formato regular (cristais negativos), o que dificulta sua identificação.

A petrografia de inclusões também permite determinar a ocorrência de processos de deformação. Neste caso, as inclusões fluidas (inclusões secundárias) comumente se dispõem em alinhamentos gerados pela cicatrização de fraturas. As inclusões secundárias fornecem informações mais representativas da época das condições de deformação que da precipitação primária de cimentos (Goldstein, 1993).

Adicionalmente, utilizou-se de uma lanterna manual de luz ultravioleta (UV) para o reconhecimento de inclusões de hidrocarbonetos durante o estudo petrográfico, uma vez que estas inclusões, comumente, tornam-se fluorescentes nestas condições.

A cor de fluorescência está relacionada com o grau de maturidade do hidrocarboneto (grau API) e pode variar do vermelho ao azul. Em ordem crescente de grau API, tem-se a seguinte seqüência: vermelho, laranja, amarelo, verde e azul. Quanto mais próximo do vermelho mais pesado é o hidrocarboneto.

É importante ressaltar que inclusões gasosas de hidrocarbonetos leves, como metano ( $\text{CH}_4$ ), não apresentam fluorescência. Além disso, inclusões de hidrocarbonetos com predominância da fase gasosa também são difíceis de serem detectadas devido à cor (geralmente azul escuro) e à baixa intensidade da fluorescência. Hidrocarbonetos com baixo grau API e ricos em asfaltenos e compostos NSO (nitrogênio-sulfeto-oxigênio) também apresentam fluorescência com baixa intensidade em cores que variam de amarelo a laranja avermelhado (Burrus, 2003).

#### **5.7.3. *Ensaios com platina de esmagamento***

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Inclusões Fluidas do IGC-USP com utilização de platina de esmagamento CHAIXMECA Nancy France acoplada a microscópio petrográfico LEITZ, modelo WETZLAR. Tiveram como objetivo distinguir entre inclusões fluidas aprisionadas em alta pressão daquelas aprisionados a baixa pressão, além do reconhecimento de inclusões de hidrocarbonetos.

Os ensaios foram realizados com imersão da amostra em glicerina e querosene.

#### **5.7.4. *Microtermometria das inclusões fluidas***

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Inclusões Fluidas do IGC-USP. Utilizou-se uma platina de resfriamento e aquecimento CHAIXMECA MTM 85. Esta platina possui sistema de circulação de nitrogênio líquido por meio de canais, que permite resfriar a amostra até  $-180^{\circ}\text{C}$ , resistência disposta no centro da platina, que possibilita aquecimento da amostra a até  $600^{\circ}\text{C}$  e registrador de temperaturas. A platina é acoplada ao microscópio petrográfico LEITZ, modelo WETZLAR que possibilita a visualização da amostra durante as etapas de mudanças de fase.

Para o estudo microtermométrico é necessário descolar a amostra da lâmina de vidro com acetona e fragmentar a porção da amostra previamente mapeada onde foram selecionados campos de interesse na etapa petrográfica.

A microtermometria das inclusões fluidas, através de medidas de aquecimento e resfriamento, permite a obtenção da temperatura de aprisionamento ou reequilíbrio da inclusão, além da determinação da composição, salinidade e densidade do sistema fluido aprisionado.

As medidas obtidas durante o resfriamento de inclusões aquo-salinas são as temperaturas do ponto eutético e da fusão do gelo.

A temperatura do ponto eutético ( $T_e$ ) registra o início da fusão da solução salina congelada e indica os tipos de íons dissolvidos na solução. A  $T_e$  é efetuada quando se observa uma mudança sutil e contínua na textura da solução salina congelada. A visualização dessa mudança é difícil e sua acurácia depende das dimensões e nitidez das inclusões, da própria salinidade, uma vez que em inclusões pouco salinas as mudanças texturais são muito sutis, e principalmente do operador.

A temperatura de fusão do gelo ( $T_{fg}$ ) é de 0°C para  $H_2O$  pura, mas quando há sais no sistema ocorre diminuição desta temperatura. Portanto, de acordo com a  $T_{fg}$  é possível determinar a salinidade (expressa como equivalente à porcentagem em peso do NaCl). Para a determinação da salinidade e valores de salinidade, densidade e frações molares de NaCl e  $H_2O$  que caracterizam o fluido, foi utilizado o aplicativo BULK do software FLUIDS (Bakker, 2003).

A medida obtida durante o aquecimento é a temperatura de homogeneização total do fluido, quando o sistema fica apenas com uma fase. Esse valor indica a temperatura mínima de aprisionamento ou reequilíbrio da inclusão.

#### **5.7.5. Espectrometria Raman**

A análise por espectrometria Raman foi realizada em Espectrômetro Raman LABRAM-HR 800 Horiba/Jobin Yvon do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

A espectrometria Raman possibilita a identificação dos compostos moleculares líquidos, sólidos e gasosos. Na análise por espectrometria Raman faz-se incidir, sobre o material a ser analisado, um feixe de luz (laser) com certa freqüência e examina-se a dispersão da luz. A maior parte da luz dispersada apresenta a mesma freqüência que a incidente (dispersão elástica de fôtons), porém uma fração apresenta mudança de freqüência (dispersão inelástica - Efeito Raman) como resultado da interação da luz com a

matéria. Essas variações de freqüência é que fornecem informações sobre a composição da amostra.

Nas análises, utilizou-se laser HeNe (632,8nm), com 20 mW de potência, que incidiu na amostra por meio de um microscópio Olympus BX-41 (objetivas de 10X, 50X e 100x). A luz espalhada foi detectada por sistema CCD (*charge couple device*) resfriado por nitrogênio líquido, após passar por filtro Notch (que rejeita a linha do laser) e por rede de difração (600g/mm). O tempo de aquisição variou entre 30 e 90s e o número de aquisições foi de 5 a 10 vezes para melhorar a razão sinal/ruído.

Dentre as limitações da espectrometria Raman, encontra-se a ocorrência de fluorescência, que pode mascarar completamente o espectro, uma vez que apresenta intensidade com várias ordens de magnitude maior que o sinal do espalhamento Raman (Burke, 2001).

Assim, o estudo Raman em inclusões fluidas de hidrocarbonetos é dificultado, uma vez que a maioria deles, principalmente os mais pesados, com presença de moléculas aromáticas ou cíclicas, apresentam fluorescência. Geralmente, o reconhecimento de inclusões de hidrocarbonetos é possível com até 3 átomos de carbono, portanto dos mais leves, como o metano ( $\text{CH}_4$ ) e subordinadamente dos alcanos ( $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) (Burke, 2001). Por outro lado, Zhang (2007) demonstra que, mesmo com esta dificuldade, é possível verificar a existência de hidrocarbonetos mais pesados, pela análise dos ruídos (*background*), da geometria da curva espectral e de alguns picos gerados pela fluorescência desses hidrocarbonetos.

## 6. TRABALHOS PRÉVIOS

### 6.1. A Bacia do Paraná e o Sistema Petrolífero Iratí-Pirambóia

A Bacia do Paraná abrange área com cerca de 1.500.000 km<sup>2</sup> e enquadra-se na categoria das sinéclises intracratônicas. Esta bacia é formada por sucessão sedimentar que pode atingir mais de 7 km de espessura e que teria sido depositada entre o Neo-Ordoviciano e o Neocretáceo. Discordâncias regionais permitem a subdivisão desta sucessão sedimentar em seis superseqüências deposicionais (Milani, 1997): Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru. A Bacia do Paraná é alvo da exploração petrolífera desde o final do século XIX, mas somente na década de 1990 é que foram descobertas reservas convencionais comerciais de hidrocarbonetos (gás) no campo de Barra Bonita, PR (sistema petrolífero Ponta Grossa-Itararé). Estima-se um volume de gás *in place* da ordem de 500 milhões de m<sup>3</sup> para esta reserva de gás (ANP - Décima Rodada de Licitações Bacia do Paraná, 2009).

Apesar da longa história exploratória, os conhecimentos acumulados até este presente momento são insuficientes para se traçar a evolução detalhada do preenchimento sedimentar da Bacia do Paraná. Deste modo, diversas questões acerca dos seus sistemas petrolíferos permanecem em aberto. Soma-se a isto a dificuldade na aquisição de dados sísmicos, imposta pela espessa sucessão de rochas ígneas básicas a ácidas que recobrem ou intercalam-se às unidades sedimentares pré-cretáceas. O evento magmático responsável por esta sucessão de rochas ígneas (magmatismo Serra Geral) tornou complexa a evolução termal de toda sucessão sedimentar previamente depositada. Isto dificulta a definição de zonas com rochas geradoras potencialmente maturas e o entendimento dos processos e rotas de migração de hidrocarbonetos (Araújo *et al.*, 2000). Estas questões fazem da Bacia do Paraná, caso particular quanto à evolução dos seus sistemas petrolíferos.

O sistema petrolífero Iratí-Pirambóia (Milani & Zalan, 1999) pertence à superseqüência Gondwana I. As rochas geradoras são representadas pelos folhelhos permianos do Subgrupo Iratí (Hachiro, 1996), mais especificamente o Membro Assistência (Araújo, *et al.*, 2000). Os principais reservatórios são os arenitos eólicos permo-triássicos da Formação Pirambóia (Soares, 1973; Caetano-Chang, 1993). Os folhelhos do Subgrupo Iratí comumente encontram-se impregnados por hidrocarbonetos, o que permite designá-los de folhelhos betuminosos (*oil shale*). Diversos autores associam a geração de hidrocarbonetos a partir dos folhelhos do Subgrupo Iratí ao vulcanismo eocretáceo representado pela Formação Serra Geral (Franzinelli, 1972; Araújo *et al.*, 2000; Araújo, 2003). Estes autores propõem que o magmatismo Serra Geral teria sido o responsável pela maturação dos folhelhos do Subgrupo Iratí na borda ou em porções rasas da Bacia do Paraná.

Souza *et al.* (2008) concluem que o Subgrupo Iratí apresenta quantidade e qualidade adequadas de matéria orgânica para geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, sendo o fator condicionante a influência do efeito térmico. Este efeito térmico dependeria principalmente da espessura das rochas intrusivas em contato com os folhelhos geradores, além de outros fatores, tais como temperatura de intrusão do corpo ígneo, profundidade em que ocorreu a intrusão e condutividade térmica da rocha encaixante. Esses fatores explicariam as diferenças no grau de maturação apresentadas em diferentes seções estudadas.

Na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo (regiões de Anhembi, Bofete, Guareí e Angatuba) há diversas ocorrências de arenitos da Formação Pirambóia impregnados por petróleo de baixo grau API (<10 API). Durante a década de 1940, estas ocorrências, denominadas de arenitos asfálticos, foram utilizadas para produção de petróleo devido a dificuldades de importação impostas pela segunda guerra mundial. Posteriormente, a produção de petróleo a partir dos arenitos da Formação Pirambóia foi abandonada devido aos elevados custos de produção e ao tamanho relativamente reduzido das reservas. Os folhelhos betuminosos do Subgrupo Iratí e os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia

constituem reservas não-convenionais de petróleo, as quais são caracterizadas pela impossibilidade de aplicação dos métodos convencionais de produção por poços. A Bacia do Paraná apresenta inúmeras ocorrências de hidrocarbonetos sob a forma de recursos não-convenionais: arenitos betuminosos (*tar stands*), metano associado a carvão (*coalbed methane*) e folhelhos betuminosos (*oil shales*). Estima-se que estas reservas contenham cerca de 1,12 bilhões de barris de óleo-equivalente (ANP - Décima Rodada de Licitações Bacia do Paraná, 2009).

Estudos realizados por Araújo *et al.* (2005) e Thomaz-Filho *et al.* (2008) sobre a influência do magmatismo Serra Geral na distribuição dos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia na borda leste da bacia do Paraná permitiram elaborar modelos de geração, migração e acumulação de petróleo, que por analogia, pode ser aplicado a outras partes da Bacia do Paraná. Esses autores propõem que o óleo migrou a partir do Subgrupo Iratí para os arenitos Pirambóia ao longo do contato entre diques de basaltos e rochas sedimentares e se acumulou à oeste dos diques. Isto sugere que os diques teriam atuado como barreira para a migração horizontal do petróleo.

Segundo Araújo *et al.* (2000), a expulsão dos hidrocarbonetos a partir dos folhelhos do Subgrupo Iratí seria altamente influenciada por condições de sobrepressão impostas pelo recobrimento dos folhelhos por selantes diagenéticos das unidades sobrejacentes (formações Serra Alta e Teresina). Franzinelli (1972) propôs que a migração do óleo dos folhelhos do Subgrupo Iratí até os arenitos da Formação Pirambóia teria ocorrido ao longo de zonas de falha e seria predominantemente vertical.

Araújo (2003), com base no estudo da ocorrência de arenitos asfálticos no alto estrutural de Anhembi, propõe que a concentração de hidrocarbonetos na base da Formação Pirambóia é produto da exumação de acumulações de subsuperfície. Assim, os hidrocarbonetos teriam migrado sob condições de soterramento. Araújo (2003) afirma também que não há evidências de hidrocarbonetos em rochas Terciárias ou Quaternárias. Camadas argilosas da base da Formação Pirambóia teriam restringido a migração vertical e provocado a concentração de óleo da base da unidade. Porém, isto não explica a ausência de migração vertical por descontinuidades estruturais até horizontes ou unidades estratigráficas superiores à Formação Pirambóia.

No Estado de São Paulo, a sul do Rio Tietê, as rochas do Subgrupo Iratí são recobertas pelos folhelhos da Formação Serra Alta e pelos siltitos, arenitos, silexitos e calcários da Formação Teresina. As rochas da Formação Teresina destacam-se pela sua intensa cimentação carbonática e silicosa, o que a torna relativamente impermeável em termos de sua porosidade. A intensa cimentação da Formação Teresina dificultaria a acumulação de hidrocarbonetos em suas fácies arenosas e carbonáticas. Deste modo, as rochas do Subgrupo Iratí são recobertas por litologias selantes na área de ocorrência das unidades Serra Alta e Teresina no Estado de São Paulo. Medidas de temperaturas de

homogeneização realizadas em inclusões fluidas aquosas indicaram temperaturas de cristalização acima de 100°C para cimentos carbonáticos da Formação Teresina aflorante no Estado de São Paulo (Sawakuchi *et al.*, 2006). Isto sugere influência do magmatismo Serra Geral sobre a precipitação destes cimentos, já que temperaturas acima de 100°C não seriam atingidas por simples soterramento na borda da bacia. A cimentação da Formação Teresina auxiliaria na formação de compartimentos pressurizados com hidrocarbonetos no Subgrupo Iratí, tal como proposto por Araújo *et al.* (2000), cuja exumação favoreceria a geração de descontinuidades por alívio de pressão e a migração dos hidrocarbonetos até a Formação Pirambóia.

## 6.2. Formação Teresina – Contexto estratigráfico

Moraes Rego (1930) empregou pela primeira vez o termo “Teresina”, sob a designação de Grupo para referir-se aos sedimentos encontrados na localidade tipo expostos na margem direita do Rio Ivaí, próximo à Teresa Cristina (antiga Teresina) no Paraná. Gordon Jr (1947) categorizou a unidade como Membro da porção superior da Formação Estrada Nova.

Neste trabalho adotou-se a divisão litoestratigráfica proposta por Schneider *et al.* (1974) que considera a unidade Teresina como Formação do Grupo Passa Dois (Mendes, 1967).

O Grupo Passa Dois constitui-se pela unidade Iratí, anteriormente referida como formação e elevada à categoria de Subgrupo por Hachiro (1996), e pelas formações Serra Alta, Teresina, Rio do Rasto e Corumbataí (Schneider *et al.*, 1974).

A Formação Serra Alta é formada por argilitos, folhelhos e siltitos cinza escuros a pretos com fraturas conchoidais, lentes e concreções carbonáticas. Está situada acima dos folhelhos e argilitos cinza escuros pirobetuminosos do Subgrupo Iratí (Schneider *et al.*, 1974).

A Formação Rio do Rasto compreende siltitos e arenitos finos esverdeados e arroxeados, na porção basal, e argilitos e siltitos vermelhos com intercalações de arenitos finos, no topo (Schneider *et al.*, 1974).

Schneider *et al.* (1974) caracteriza a Formação Teresina pela alternância de argilitos e folhelhos com siltitos e arenitos muito finos cinza claros. Na porção basal, ocorrem folhelhos cinza escuros. No topo, ocorrem calcários, por vezes oolíticos, e leitos de coquina. Laminações onduladas, fendas de ressecamento, marcas onduladas e diques de arenitos são citados como estruturas sedimentares típicas desta unidade. Relata-se a ocorrência de estruturas estromatolíticas nas camadas carbonáticas.

O contato da Formação Teresina com a Formação Serra Alta subjacente seria concordante (Schneider *et al.*, 1974).

Matos (1995) *apud* Araújo (2003) define a Camada Porangaba como uma nova unidade litoestratigráfica presente no topo das formações Teresina, Corumbataí e Rio do Rasto. Esta camada seria composta por brechas de matriz pelítica ou arenosa e intraclastos. O contato Teresina-Camada Porangaba seria transicional. Em contato, ora abrupto, ora transicional com a camada Porangaba encontram-se os arenitos da Formação Pirambóia, constituídos por arenitos médios a finos com séries métricas de estratificações plano-paralelas a cruzadas acanaladas.

Para Schneider *et al.* (1974), a Formação Teresina, juntamente com as formações Serra Alta e Rio do Rasto, distribuí-se desde o Rio Grande do Sul até o nordeste do Paraná. Almeida e Melo (1981) estende sua ocorrência até a porção sul do Estado de São Paulo, onde a partir do norte do divisor de águas entre os rios Tietê e Piracicaba, as cores predominantemente cinzentas ou esverdeadas com que se apresenta no Paraná e na vizinhança de São Paulo passam a cores avermelhadas, características da Formação Corumbataí. Assim, conforme adentram o Estado de São Paulo, as formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto passam a corresponder à Formação Corumbataí que é indivisa.

A Formação Corumbataí é composta por argilitos, siltitos e folhelhos cinzentos a roxo-acidentados, além de arenitos e lentes de calcário (Almeida e Melo, 1981).

Lamelibrâquios, restos de plantas e palinomorfos constituem o conteúdo fossilífero da Formação Teresina. Daemon e Quadros *apud* Schneider (1974) indicam idade permiana superior (Kazaniano) para esta formação com base em dados palinológicos.

### 6.3. Geologia Estrutural da região de Taguaí e Fartura (SP)

Zaine (1980) descreveu na região de Fartura e arredores predomínio de lineamentos de direção NW-SE, além de estruturas subordinadas NE-SW. As estruturas NW-SE estariam ligadas a sistema de falhamentos escalonados, geralmente preenchidos por diques de rochas ígneas maficas. Isto condicionaria o padrão de drenagem principal verificado na região, exemplo do Rio Itararé, afluente do Rio Paranapanema. Esses falhamentos associados a diques de rochas maficas teriam orientado a morfologia do relevo atual na região, cuja expressão principal é a Serra da Fartura. Por sua vez, as estruturas subordinadas estariam relacionadas a um sistema de falhas NE-SW, que truncam falhas de direção NW-SE. Segundo Zaine (1980), as estruturas NE-SW seriam produto de evento de deformação posterior ao magmatismo Juro-Cretáceo, pois não se verifica diques associados. A existência de anfiteatros de erosão como feições morfológicas de recuo da frente da Serra da Fartura seria evidência da influência desse sistema de falhas NE-SW.

Zaine (1980) também descreve sils de até 20 quilômetros de extensão na região de Fartura-Taguaí, de espessura variável e que foram alojados principalmente no contato entre as unidades Tubarão-Irati e Irati-Teresina. A cidade de Fartura está sobre sil que recobre

sedimentos da Formação Teresina. Em Taguaí, os sedimentos capeados por esse corpo magmático pertencem ao topo do Grupo Tubarão.

Fúlfaro e Suguio (1967), ao estudarem zonas de ocorrência de diques de rochas básicas na Bacia do Paraná, distinguiram três áreas em que a concentração dos diques escapa dos padrões até então referidos na literatura, sendo uma delas a região de Fartura (SP). Nesta região, há diques de direção NW, com comprimento quilométrico e espessuras de até 1 km, como verificado na Fazenda São Vicente, Taguaí (Fúlfaro e Suguio, 1967).

Ferreira (1981 e 1982) associa a existência de fraturas NW-SE preenchidas por rochas básicas na região de Fartura ao Alinhamento Estrutural de Guapiara, que limita a porção setentrional do Arco de Ponta Grossa desde a região litorânea de Iguape até a confluência dos rios Verde e Paraná na Bacia do Paraná.

## 7. RESULTADOS

### 7.1. Análise de fácies sedimentares

A análise das fácies sedimentares presentes na pedreira em estudo permitiu elaborar uma seção colunar (Figura 2) e interpretar as fácies em termos dos seus processos deposicionais formadores. Assim, na área de estudo, foi possível sugerir um modelo de sistema deposicional para a Formação Teresina.

A pedreira estudada tem diversas frentes de lavra. Desta forma, escolheu-se a frente onde foi possível descrever as fácies representativas da unidade. Sua localização é dada pela coordenada (22K 0670632 // 7403121) e cota aproximada da base de 666 m.

Foram descritas seis fácies:

#### 1) *Calcarenito oolítico fino com estratificação cruzada (CaOc)*

Apresentam séries lenticulares de estratificações cruzadas acanaladas e planares. As estratificações cruzadas acanaladas predominam nas porções basais e medianas desta fácie, enquanto que as planares ocorrem no topo desta fácie. Apresentam séries de 1 a 2 m de espessura. Esta fácie pode ser interpretada como produto de fluxo trativo unidirecional em zona de água constantemente agitada.

#### 2) *Calcarenito oolítico fino maciço (CaOm)*

A espessura das camadas varia de 0,2 a 0,5 m. Apresenta-se silicificado e forma estruturas de sobrecarga na camada subjacente (CaOc). Esta fácie poderia indicar a fluidificação da fácie CaOc. A presença de granodecrescência ascendente sugere deposição por fluxo trativo com diminuição gradativa da intensidade.

### 3) *Calcarenito fino com intraclastos (CaFi)*

É maciço e silicificado. Apresenta fragmentos milimétricos a centimétricos de siltito e elevada quantidade de fósseis silicificados (conchas de bivalves e ostracodes, fragmentos de ossos, dentes ou escamas de peixe). A espessura das camadas varia de 0,1 a 0,2 m. Está fácie indicaria a deposição de material bioclástico alóctone por fluxo trativo.

### 4) *Siltito arenoso com laminação heterolítica (SAh)*

Pode apresentar marcas onduladas, porções maciças e granocrescência ascendente. A espessura das camadas varia de 1 a 2 m. Teria se depositado em zona de baixa energia, com alternância de processos de fluxo trativo e de suspensão, porém com domínio de fluxo trativo. A ausência de laminação, verificada em ocorrência local, pode ser explicada pela ação de bioturbação.

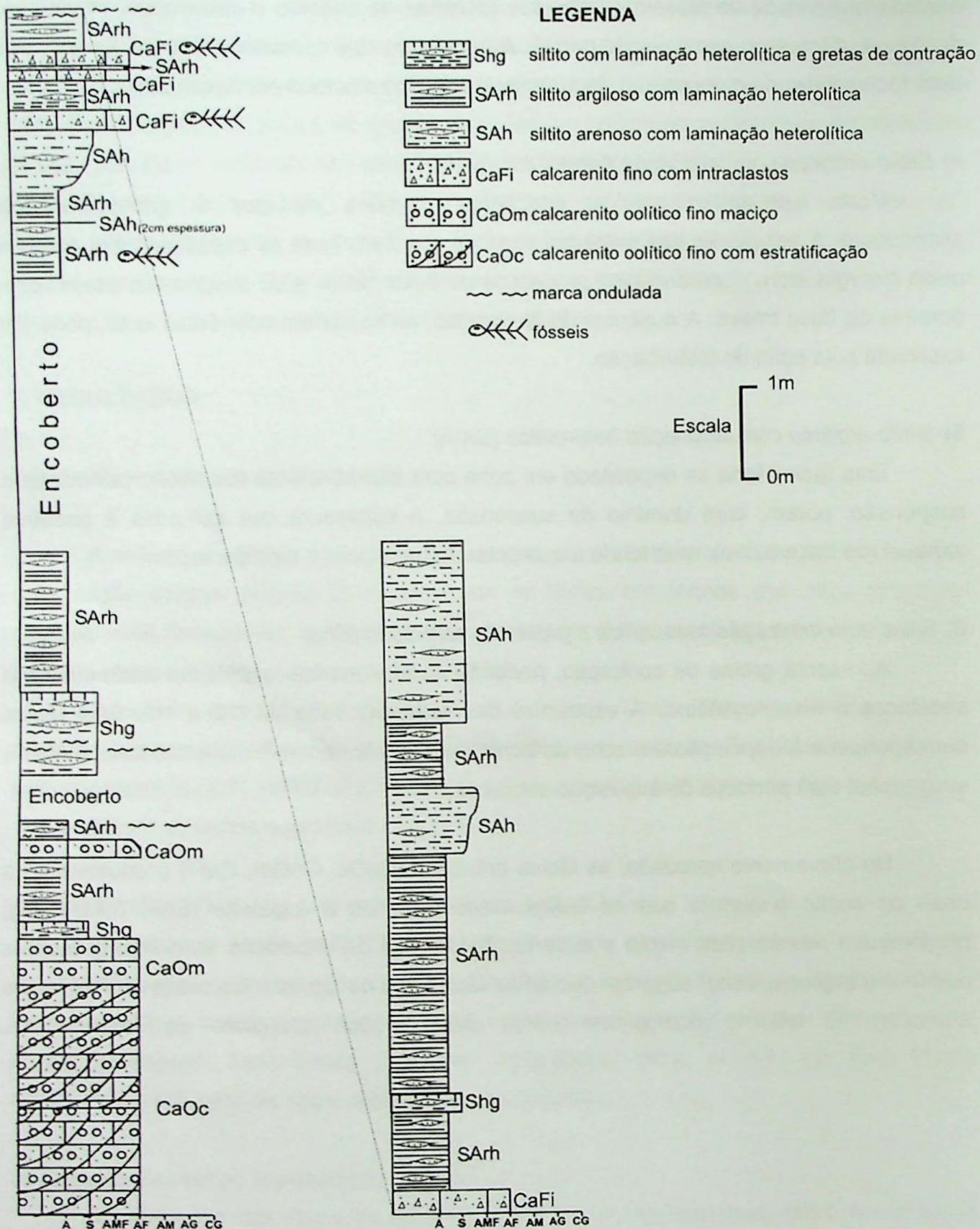
### 5) *Siltito argiloso com laminação heterolítica (SArh)*

Esta fácie teria se depositado em zona com alternância de deposição por tração e suspensão, porém, com domínio de suspensão. A espessura das camadas é bastante variável (de 0,2 a 3,0 m), mas tende a aumentar da base para o topo da seção.

### 6) *Siltito com laminação heterolítica e gretas de contração (Shg)*

Apresenta gretas de contração, podendo ocorrer marcas onduladas assimétricas e simétricas e nível fossilífero. A espessura das camadas varia de 0,2 a 1m. Esta fácie corresponderia à deposição em zona de baixa energia com alternância entre fluxo trativo e suspensão, com períodos de exposição subaérea.

No afloramento estudado, as fácies arenosas (CaOc, CaOm, CaFi) predominam na base da seção enquanto que as fácies siltico-arenosas a argilosas (SAh, SArh, Shg) predominam nas porções média e superior. Evidências de exposição subaérea presentes nas fácies argilosas (Shg) sugerem que estas fácies são de águas mais rasas que as fácies arenosas. O betume ocorre em poros das porções arenosas da fácie SAh.

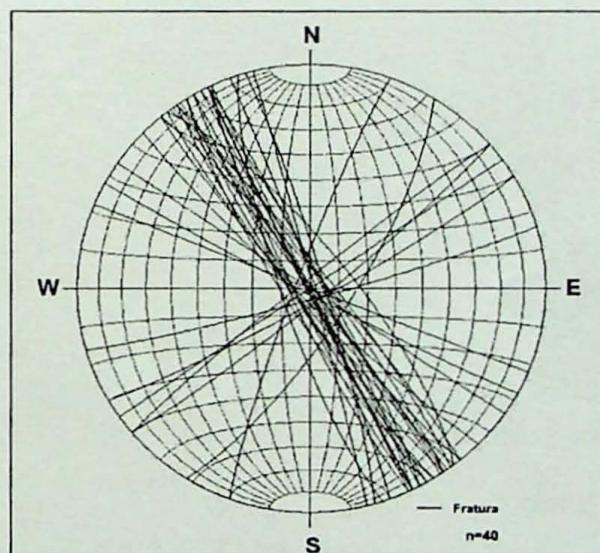


**Figura 2.** Seção colunar das fácies descritas na Formação Teresina, Pedreira de Calcário Irmãos Gobbo, Taguaí (SP).

## 7.2. Análise de Juntas

O afloramento estudado apresenta fraturas verticais com espaçamento decimétrico a métrico das quais foram medidas 40 juntas (Figura 3). Verifica-se família de juntas com orientação preferencial NNW-SSE, além de juntas mais dispersas ao longo das direções NW-SE e NE-SW. As juntas mais freqüentes permitem situar o eixo de tensão principal mínima ( $\sigma_3$ ), de distensão, na direção ENE-WSW a NE-SW, horizontal. Verifica-se também pequena freqüência de atitudes de juntas ao longo da direção ENE-WSW. Isto permite sugerir a atuação de um segundo campo de paleotensões com eixo de tensão principal mínima ( $\sigma_3$ ) na direção NNW-SSE.

Fraturas verticais milimétricas preenchidas por betume foram encontradas em amostras de blocos rolados de siltito com laminação heterolítica, contudo sua orientação não foi obtida, uma vez que não foi possível localizar sua ocorrência no afloramento. Essas fraturas podem ter se originado do mesmo padrão de fraturamento que gerou as juntas de orientação NNW-SSE.



**Figura 3.** Estereograma referente às famílias de juntas na Pedreira de Calcário Irmãos Gobbo, Taguaí, SP (projecção no hemisfério inferior, rede de Schmidt-Lambert,).

## 7.3. Caracterização do modo de ocorrência do betume

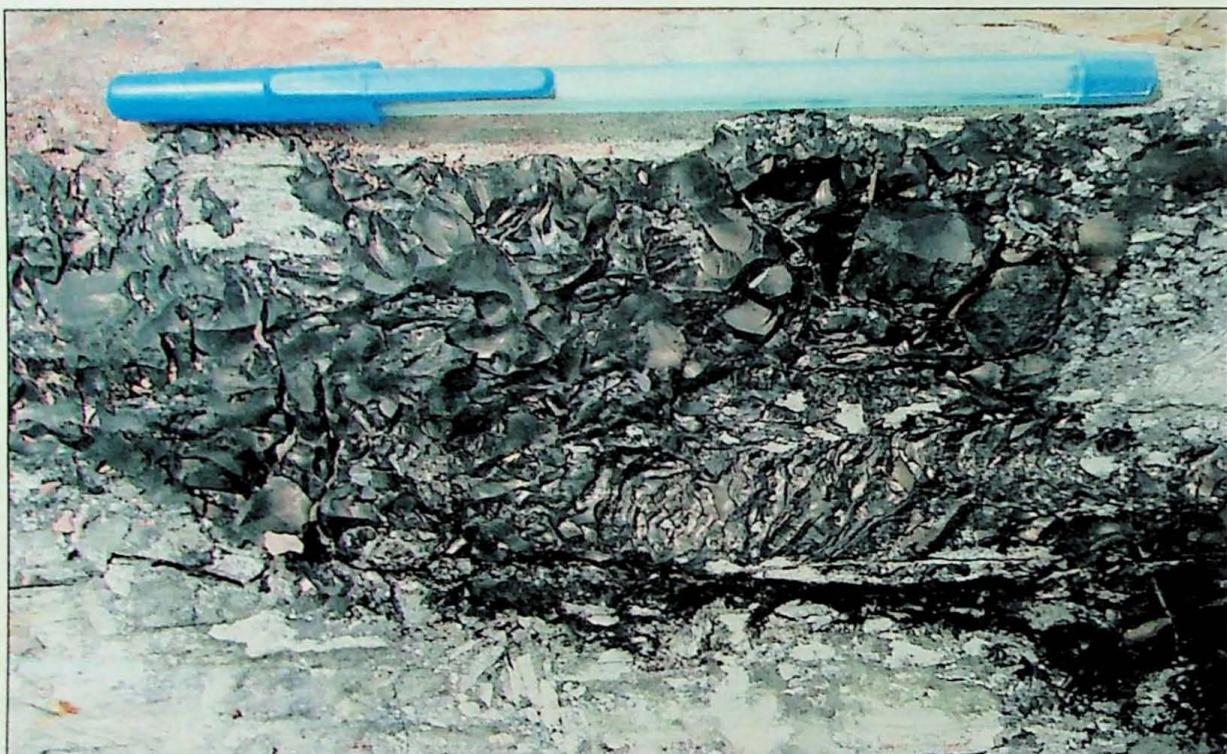
### 7.3.1. Descrição macroscópica

O betume foi identificado em blocos das fácies SAh (siltito arenoso com laminação heterolítica). Trata-se de material de cor preta, brilho vítreo, fraturas conchoidais e baixa dureza.

O betume ocorre em poros das porções arenosas (fácies SAh), em fraturas verticais milimétricas (Figuras 4 e 5) e poros de veio carbonático horizontal (1 cm de espessura) (Figura 6).

Verificou-se em blocos, que o betume preenche fraturas com mesma direção preferencial. Estas fraturas apresentam baixa continuidade, com espaçamento e comprimento da ordem de milímetros a poucos centímetros (2mm a 2cm)

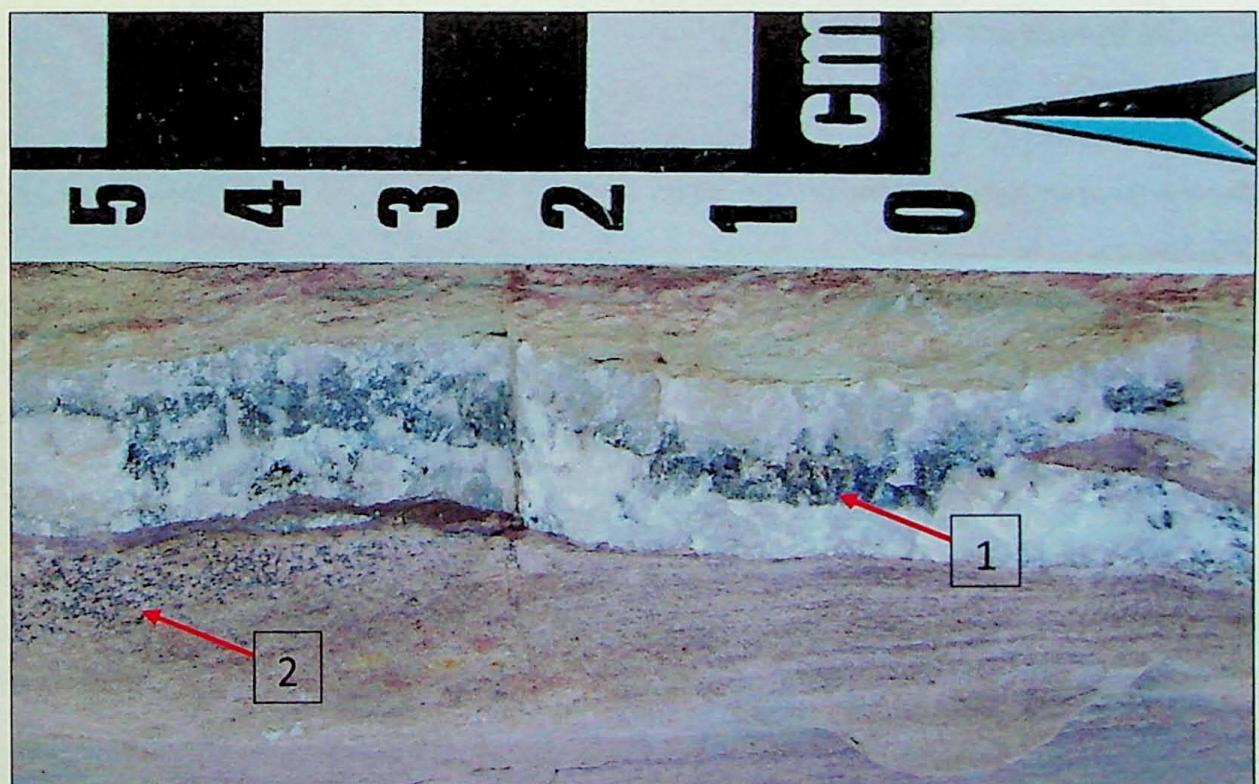
Teste de combustão foi realizado em fragmentos do betume contido nessas fraturas. Sua queima confirmou tratar-se de substância inflamável com baixo ponto de fusão e odor característico de hidrocarboneto aromático.



**Figura 4.** Betume em plano de fratura do siltito esverdeado com laminação heterolítica (fácies SAh).



**Figura 5.** Betume em fraturas verticais milimétricas em siltito com laminação heterolítica.



**Figura 6.** Veio carbonático paralelo ao acamadamento, com poros preenchidos por betume (seta 1). Os poros da fácie arenosa do siltito marrom-arroxeado com laminação heterolítica (fácie SAh) também estão preenchidos por betume (seta 2).

### 7.3.2. Análise por difratometria de raios X

A difratometria de raios X foi utilizada para caracterização inicial (além do teste de combustão citado no tópico anterior) do betume. Esta análise confirmou seu caráter de substância amorfia (Figura 7).

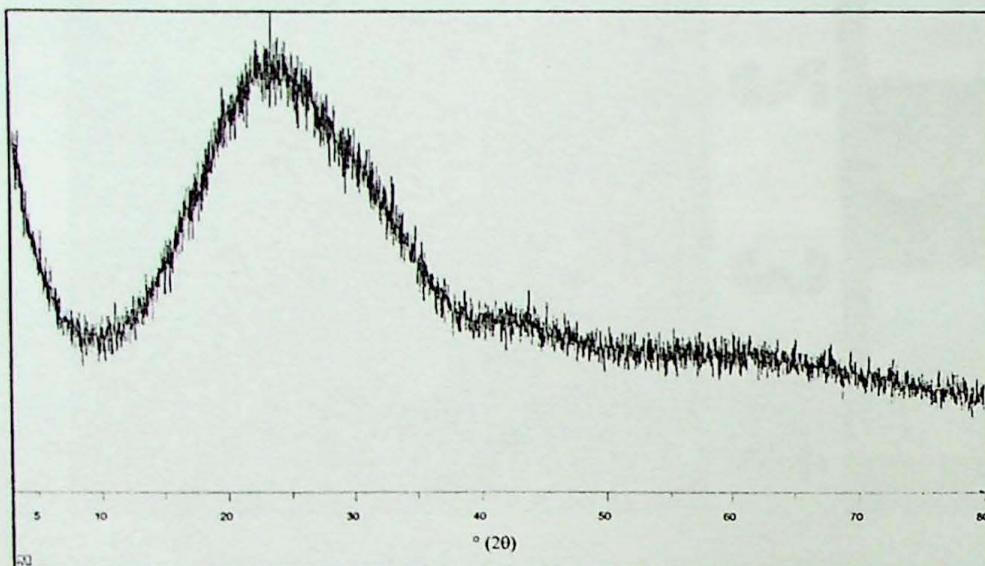


Figura 7. Difratograma de raios X do betume.

### 7.3.3. Petrografia por microscopia óptica

Amostras com betume em poros do veio carbonático horizontal e em fraturas verticais milimétricas de amostra de siltito arenoso foram selecionadas para a descrição petrográfica.

A análise dos veios carbonáticos em microscópio óptico identificou três unidades, quanto à composição e texturas presentes.

A primeira unidade, com aproximadamente um centímetro de espessura, corresponde a carbonato espático (calcita). Em amostra macroscópica esta porção representa a maior parte do veio carbonático. A calcita apresenta textura xenotópica, ou seja, disposição em mosaico. Nesta porção, o betume ocorre em porosidade intercristalina (Figura 8). Em algumas porções desta camada, os carbonatos encontram-se com crescimento alongado, em direção perpendicular ao acamadamento, indicativo de textura típica de minerais evaporíticos (anidrita) (Tucker, 1982). Neste caso, o preenchimento por betume acompanha a direção do eixo maior dos cristais (Figura 9). A segunda unidade é formada por carbonato micrítico com laminação milimétrica ondulada, sugestiva de laminação microbialítica (*bindstone*). A terceira unidade corresponde a mistura de micrito e grãos terrígenos (quartzo) na fração pelítica. Esta porção também apresenta fósseis de

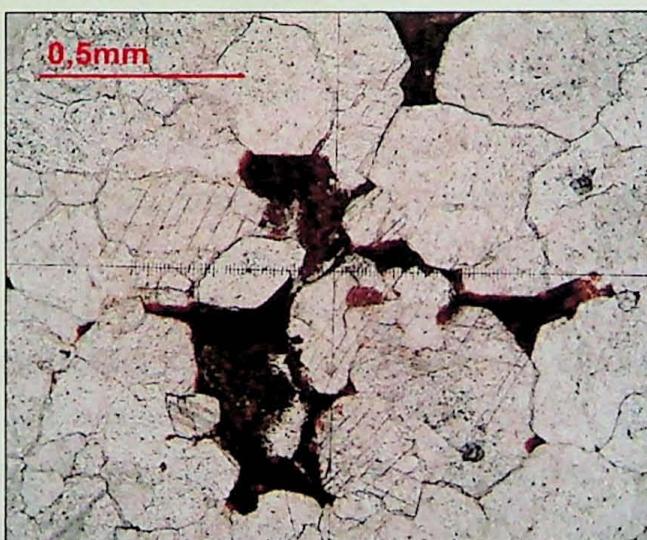
composição fosfática (baixa birrefringência sob nicóis cruzados), além de aparente porosidade fenestral (Figura 10).

A ocorrência de estilólito com poros preenchidos por betume também foi verificada na primeira unidade, onde o carbonato é espático (Figura 11). O estilólito evidencia a ocorrência de compactação química.

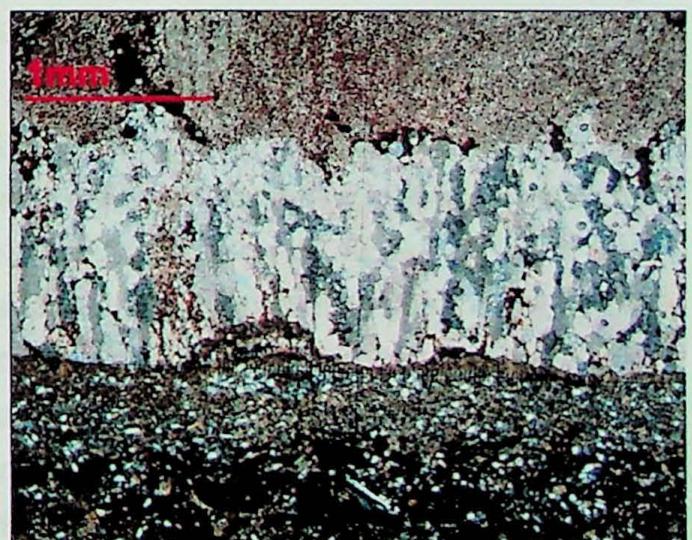
A seqüência descrita sugere sedimentação em zona evaporítica com presença de esteiras microbiálicas. Dentre as evidências que embasam esta interpretação, cita-se a laminação microbialítica submilimétrica ondulada em micrita e textura reliquiar de minerais evaporíticos. A porosidade fenestral observada na camada micrítica estaria relacionada à liberação de CO<sub>2</sub> gerado pela decomposição de matéria orgânica.

Além disso, observações adicionais sugerem que a composição carbonática da primeira porção (camada) descrita teria origem diagenética, de substituição de antiga camada evaporítica. As evidências para isto são a ocorrência de estruturas nodulares típicas de evaporitos (gipso nodular) e estruturas de sobrecarga entre a camada de carbonato e a laminação microbialítica. A presença de feição dúctil gerada por sobrecarga é incompatível com a deposição singenética de carbonato espático devido ao seu caráter rúptil (Figura 12).

Uma amostra de siltito arenoso também foi estudada, onde o betume preenche fraturas verticais milimétricas em zona brechada (Figura 13). Em lâmina petrográfica, verifica-se que o betume preenche os espaços entre os fragmentos líticos, sem direção preferencial. Essas fraturas preenchidas por betume podem evidenciar a atuação de mecanismo de expulsão de hidrocarbonetos (migração primária). Este mecanismo ocorre durante a transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos. A expansão volumétrica associada a este processo aumenta a pressão hidrostática e causa fraturamento hidráulico da rocha.



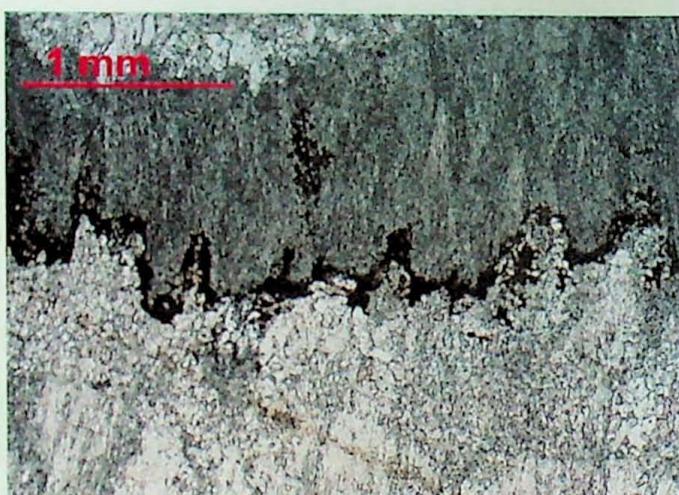
**Figura 8.** Calcita espática com textura xenotópica e betume em porosidade intercristalina (nicóis paralelos).



**Figura 9.** Cristais de calcita alongados, perpendiculares ao acamadamento e preenchimento de porosidade intercristalina por betume (nicóis cruzados).



**Figura 10.** Camada siltico-argilosa fossilífera (nicóis paralelos).



**Figura 11.** Estilólite em carbonato espático, com poros preenchidos por betume (nicóis paralelos)



**Figura 12.** Estrutura de sobrecarga entre camada do veio carbonático e o calcário com laminação microbialítica (nicóis paralelos).



**Figura 13.** Fraturas preenchidas por betume em zona brechada de siltito arenoso (nicóis paralelos).

#### **7.3.4. Petrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises por EDS**

Amostras contendo betume preenchendo poros das porções arenosas (fácies SAh) e poros de veio carbonático horizontal foram utilizadas para a petrografia por microscopia eletrônica de varredura.

Análises ao MEV indicaram que os veios carbonáticos são formados por três fases texturais-composicionais, caracterizadas em imagens de elétrons retro-espalhados por diferentes tons de cinza: 1) cinza escuro; 2) cinza claro com cristais relativamente grandes e; 3) cinza claro de cristais pequenos (Figura 1 do anexo). As fases cinza claro (alto peso molecular) com cristais relativamente grandes e cinza claro de cristais pequenos

correspondem ao arcabouço mineralógico do veio carbonático. Enquanto que a fase cinza escuro (baixo peso molecular) corresponde ao betume.

Verificou-se que a fase cinza escuro, correspondente ao betume, ocorre de duas formas no veio carbonático: como preenchimento de porosidade secundária de distribuição uniforme, gerada pela dissolução da calcita e como preenchimento dos poros de estilólito (Figuras 1 e 2 do anexo). O estilólito ocorre na fase cinza clara de cristais pequenos (Figura 3 do anexo).

A análise química por EDS detectou a presença de enxofre, na fase cinza escuro (Figuras 4 e 5 do anexo).

Devido ao recobrimento das amostras por película de carbono, não é possível avaliar se as amostras apresentam carbono em sua composição.

Nas fases cinza clara com cristais relativamente grandes (da ordem de 50 a 100  $\mu\text{m}$ ) e cinza clara de cristais pequenos (menores que 10  $\mu\text{m}$ ) foi verificada a existência de cálcio e oxigênio (Figuras 6, 7 e 8 do anexo), o que sugere composição homogênea de  $\text{CaCO}_3$ .

Microcristais de composição fosfática (P e O) e com elementos terras-raras (Co, Ce e Th) sugerem existência de apatita nos poros do estilólito (Figura 9 do anexo).

A amostra da fácie SAh (de siltito esverdeado a arroxeados com laminação heterolítica) também possui três fases texturais-composicionais, representadas por diferentes tons de cinza em imagens de elétrons retroespelhados: 1) cinza escuro; 2) cinza moderado e; 3) cinza muito claro. (Figura 10 do anexo).

A análise das texturas permite associar a fase cinza moderado aos grãos do arcabouço e a fase cinza escuro ao betume. Além disso, observa-se que o betume ocorre em poros maiores que os grãos do arcabouço. Isto sugere que o preenchimento se deu em poros secundários gerados por dissolução do arcabouço.

A análise química por EDS indicou que a fase cinza escuro (betume), que preenche os poros da porção arenosa da fácie SAh, apresenta enxofre (S). Esta composição é igual à verificada na fase cinza escuro dos poros do veio carbonático (Figura 11 do anexo).

A fase cinza moderado, representada pelos grãos do arcabouço da fácie SAh, apresenta os elementos Al, K, Si e O, além de Na e Mg em baixas proporções (Figura 12 do anexo). Isto pode indicar ocorrência de quartzo, além de feldspato ou micas.

A análise química da fase cinza muito claro indicou presença de Fe e S, a qual sugere a presença de cristais de pirita (Figura 13 do anexo). Cristais em tons de cinza muito claro, quase branco, distribuem-se por toda a fase de alto peso molecular.

A análise ao MEV do betume permitiu caracterizá-lo como substância com baixo peso atômico, já que é representado por tons de cinza escuro em imagens de elétrons retroespelhados, e com teor relativamente elevado de enxofre.

A presença de carbono (C) e hidrogênio (H) no betume é inviabilizada pelas condições analíticas, uma vez que o MEV limita-se somente à detecção de elementos acima da massa do boro e utiliza-se de recobrimento das amostras por película de carbono.

## 7.4. Análise das inclusões fluidas

### 7.4.1. Petrografia das inclusões fluidas

Foram descritas inclusões fluidas aprisionadas em cristais de calcita da amostra do veio carbonático impregnado por betume. Quanto ao número das fases fluidas à temperatura ambiente, as inclusões se apresentam monofásicas ou bifásicas. Quanto à coloração, podem ser classificadas como: 1) claras e incolores e; 2) escuras.

As inclusões claras e incolores podem ser monofásicas ou bifásicas à temperatura ambiente. As inclusões bifásicas incolores apresentam morfologia, em geral, regular e arredondada e freqüência de ocorrência relativamente baixa. Ocorrem de forma isolada ou em pequenos agrupamentos de duas ou três inclusões (Figura 14). Somente algumas regiões se destacam pela maior concentração relativa das inclusões bifásicas em um mesmo campo de observação (Figura 15).

As inclusões monofásicas incolores, assim como as mais escurecidas, ocorrem com maior freqüência e estão distribuídas por todo o cristal. As monofásicas apresentam morfologias, em geral, mais alongadas e prismáticas, embora também ocorram algumas mais arredondadas (Figura 16).

As inclusões escuras são relativamente maiores e com morfologias muito irregulares, geralmente com prolongamento nas extremidades, o que indica a ocorrência de escape de fluidos (Figura 17). O número de fases é incerto devido à coloração muito escurecida, o que faz com que, às vezes, as inclusões bifásicas aparentem ser monofásicas. Pequenos sólidos escuros, da ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  a no máximo algumas unidades de micrômetros, ora euédricos, ora irregulares, podem ocorrer no interior dessas inclusões fluidas.

Quanto às relações entre o volume da fase vapor e o volume da inclusão fluida (V<sub>vap</sub>/VIF), as inclusões bifásicas apresentam, preferencialmente, proporções entre ~0,10 e 0,20. Entretanto, valores elevados para esta relação, entre 0,80 e 0,90, também foram verificados para algumas inclusões.

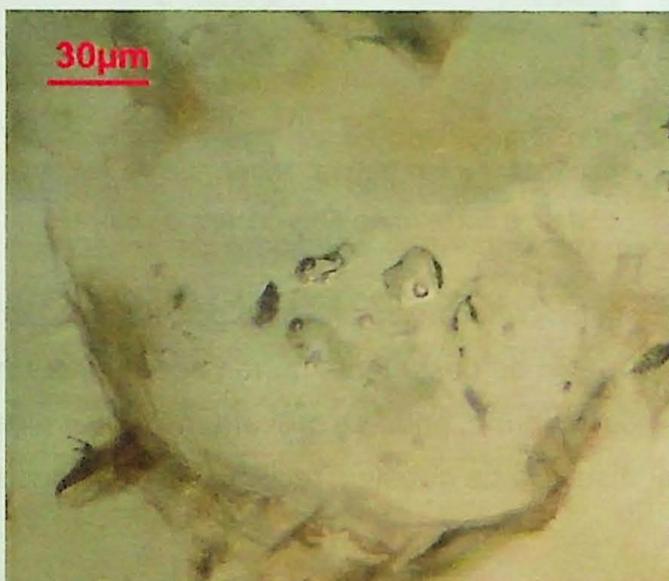
Quanto à origem, foram descritas inclusões primárias, secundárias e pseudo-secundárias.

A maioria das inclusões observadas apresenta características de origem primária. Possuem formato regular sem feições aparentes de modificações posteriores, como prolongamentos sugestivos de escape e estão distribuídas de forma aleatória (sem orientação) no interior dos cristais. Porém, muitas vezes, as inclusões mais alongadas estão

orientadas segundo uma direção preferencial, mas sem seguir um único alinhamento ou plano indicativo de cicatrização de fratura. Ou seja, estão distribuídas por todo o cristal de forma orientada, o que sugere condicionamento a um plano de clivagem do cristal de calcita, o que indica uma origem primária (Figura 18).

Algumas inclusões menores que 5  $\mu\text{m}$  apresentam-se segundo um alinhamento que não ultrapassa o limite do cristal, ou seja, permanece em seu interior. Isto sugere origem pseudo-secundária para estas inclusões.

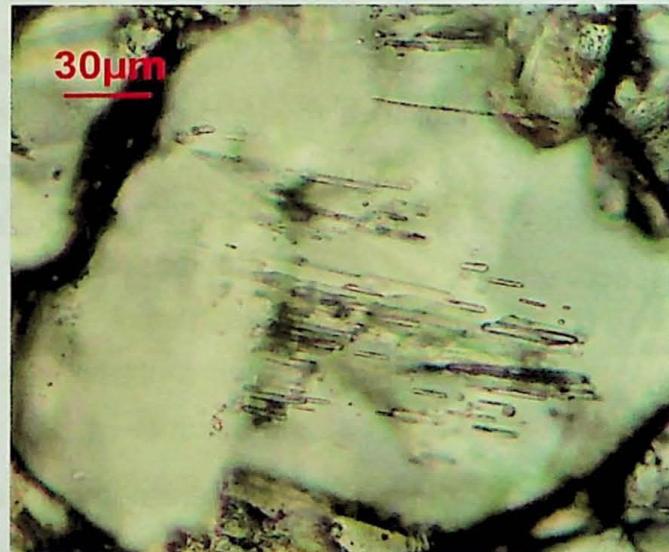
Inclusões secundárias são observadas, mais raramente, segundo alinhamentos sutis que aparentemente atravessam a borda dos cristais. (Figura 19).



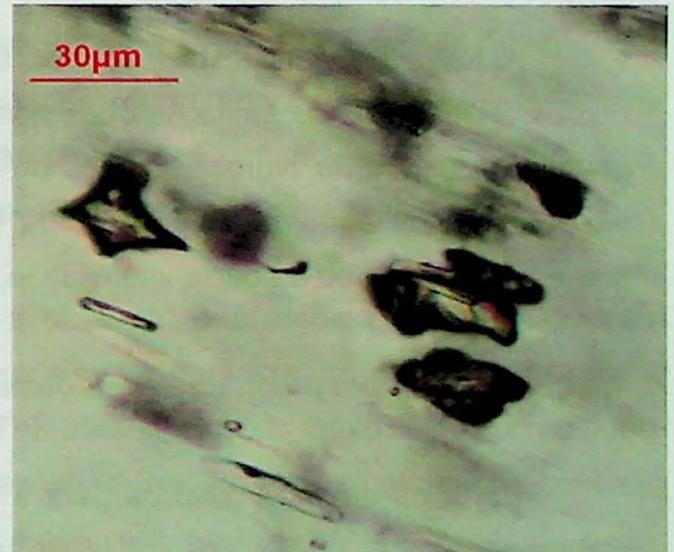
**Figura 14.** Agrupamento de inclusões fluidas bifásicas incolores em cristal de calcita.



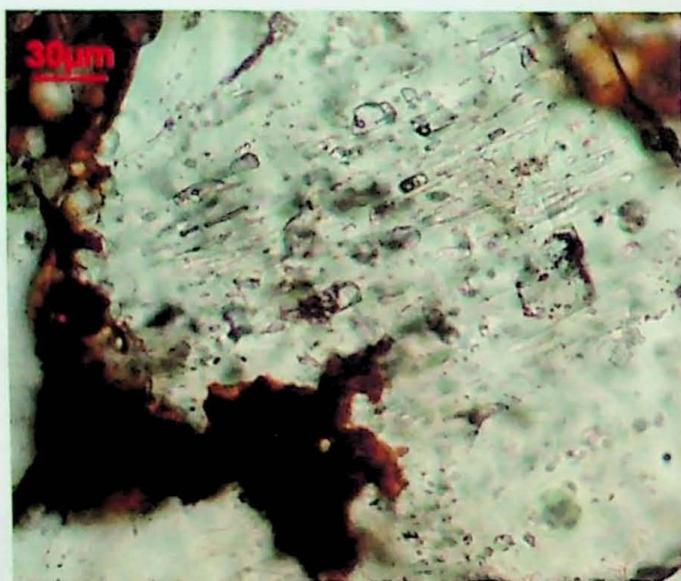
**Figura 15.** Agrupamento de inclusões fluidas bifásicas no mesmo campo de observação em cristal de calcita.



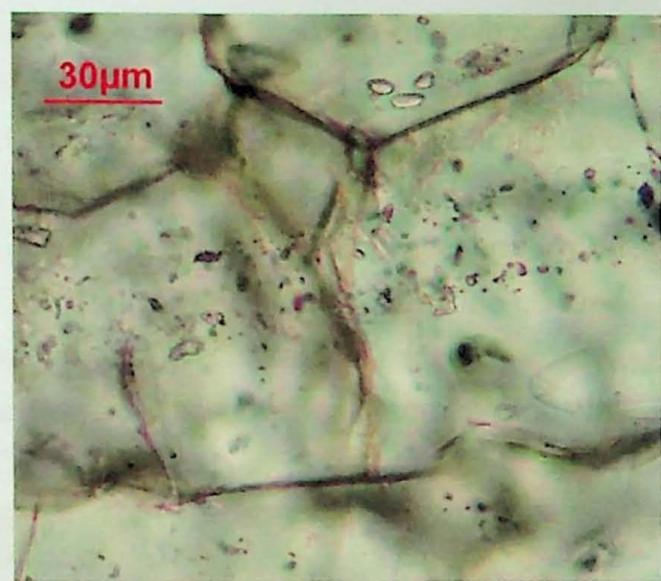
**Figura 16.** Inclusões fluidas monofásicas incolores com formato alongado (cristal de calcita).



**Figura 17.** Inclusões fluidas escuras com morfologia irregular em cristal de calcita.



**Figura 18.** Inclusões fluidas orientadas segundo o plano de clivagem da calcita.



**Figura 19.** Trilha de inclusões fluidas secundárias em fratura. Notar que as inclusões cortam o limite entre dois cristais de calcita..

O reconhecimento de hidrocarbonetos com inclusões fluidas foi feito por meio do uso de uma lanterna manual com luz ultravioleta (UV). O uso desta lanterna fornece resultados mais precisos quanto maior for a inclusão, pois desta forma, pode-se utilizar uma objetiva de menor aumento (3,5x, por exemplo) com maior distância de trabalho, facilitando a incidência do feixe de luz UV sobre a inclusão estudada.

Contudo, as dimensões muito reduzidas das inclusões só permitiram o uso de objetivas com aumento de no mínimo 50x, o que dificultou a visualização da interação da luz UV com a amostra. Raras inclusões apresentaram fluorescência, em tons que variaram de amarelo a esverdeado. Esta cor de fluorescência indicaria um grau API moderado (25 a 35 API).

A baixa freqüência de inclusões fluidas com fluorescência pode decorrer de três razões: 1) as próprias limitações das condições de trabalho; 2) a existência, de fato, de poucas inclusões de hidrocarbonetos ou 3) a ocorrência de inclusões de metano ou de hidrocarbonetos com predominância da fase gasosa, cujas respostas à luz UV são a fluorescência nula ou de baixa intensidade, respectivamente.

#### **7.4.2. Ensaios com platina de esmagamento**

Parte da amostra utilizada para a microtermometria foi usada para ensaios com a platina de esmagamento. Ensaios foram utilizados com imersão da amostra em glicerina e em querosene. Este ensaio é ideal para a análise de inclusão que seja visível ao microscópio para que se possa distinguir inclusões aprisionadas em alta temperatura ou pressão ( $> 1$  atm) daquelas aprisionadas sob pressão atmosférica e temperatura superficial

(CNTP) (zona vadosa ou freática). Contudo, o equipamento limita-se a utilização de objetiva com aumento de até 20x, o que impossibilitou a observação de inclusões individuais. Portanto, o ensaio foi realizado com uma assembléia de inclusões que não estavam visíveis no campo do microscópio no momento do esmagamento.

No ensaio em imersão com glicerina, foi possível observar o surgimento de bolhas durante o esmagamento com a platina. Desta análise, pode-se concluir que existe pelo menos uma geração de inclusões fluidas aprisionadas ou reequilibradas a altas temperaturas e/ou pressões, uma vez que a expansão de bolhas é indicativa da presença de gases, sob pressão  $> 1$  atm.

Deste modo, mesmo que as inclusões tenham sido aprisionadas na zona vadosa ou freática de baixa temperatura, os reequilíbrios decorrentes de vazamento das inclusões e repreenchimento com novos fluidos em maior profundidade foram responsáveis pelo aparecimento dos gases observados durante o ensaio de esmagamento. Contudo, feições dúcteis (estruturas de sobrecarga) presentes no veio de calcita indicam a ocorrência de compactação mecânica (soterramento) anterior à cristalização da calcita. Isto exclui a possibilidade de aprisionamento na zona vadosa ou freática de baixa temperatura.

No ensaio com imersão em querosene, verificou-se que durante o esmagamento a amostra liberou gás, que imediatamente foi solubilizado. Isto sugere a presença de inclusões com  $\text{CH}_4$  ou outros hidrocarbonetos gasosos, uma vez que esses componentes são solúveis em querosene.

#### **7.4.3. Microtermometria das inclusões fluidas**

Após a caracterização petrográfica das inclusões fluidas, prossegue-se com a análise de microtermometria. Para isto, são selecionados campos de interesse com assembléias de inclusões fluidas sem feições indicativas de modificações posteriores (*necking down, leakage*). Os campos selecionados foram principalmente aqueles com inclusões primárias ou pseudosecundárias, cujas dimensões variam de 10 a 40  $\mu\text{m}$ . Não foram encontradas assembléias de inclusões secundárias com dimensões apropriadas à microtermometria.

Foram estudados quatro campos para a obtenção das medidas de aquecimento (temperatura de homogeneização -  $\text{Th}$ ) e/ou resfriamento (temperatura de fusão do gelo -  $\text{T}_{\text{fg}}$  e temperatura do ponto eutético -  $\text{Te}$ ) das inclusões fluidas. As medidas microtermométricas de cada campo são apresentadas na Tabela 1 juntamente com as razões  $\text{V}_{\text{vap}}/\text{VIF}$  ( $\text{V}_{\text{vap}}$ : volume da fase vapor e  $\text{VIF}$ : volume da inclusão fluida) de cada inclusão. Ocorrem inclusões cuja fase líquida é composta por soluções aquosas salinas. Isto é evidenciado pelas medidas de  $\text{Te}$  e  $\text{T}_{\text{fg}}$ , embora outras inclusões, provavelmente

cogenéticas, constituídas por hidrocarbonetos também foram identificadas por análises de espectrometria Raman. Isto será discutido no tópico *Espectrometria Raman*.

Nem todas as medidas de resfriamento puderam ser obtidas, devido às dimensões muito reduzidas de algumas inclusões fluidas que impossibilitaram a visualização das mudanças de fase. A crepitação de algumas inclusões durante o aquecimento a altas temperaturas também inviabilizou medidas de resfriamento obtidas posteriormente.

Valores de salinidade, densidade e frações molares de NaCl e H<sub>2</sub>O foram calculados através de equações de estado do aplicativo BULK do pacote FLUIDS (Bakker, 2003) a partir da entrada de dados de Th e T<sub>fg</sub> ou V<sub>vap</sub>/VIF. Estes valores também estão contidos na Tabela 1.

Adicionalmente, mais quatro campos foram selecionados para obtenção apenas de medidas de Th para uma melhor observação amostral desses dados.

No caso dos carbonatos, a microtermometria inicia-se pela obtenção das medidas de temperatura de homogeneização (Th) com o aquecimento da amostra e, posteriormente, prossegue-se com as de resfriamento para a obtenção das temperaturas do ponto eutético e da fusão do gelo. Estas etapas devem ser executadas nessa ordem, pois o resfriamento pode causar a dilatação inelástica do mineral e o consequente aumento do volume das inclusões. Isto conduz a valores falsos (maiores) de temperaturas de homogeneização.

As temperaturas de homogeneização (Th) do fluido, durante o aquecimento, variaram de 45,6 a 178,0°C (Figura 20), com homogeneização para o líquido. A distribuição de freqüências das temperaturas de homogeneização obtidas apresentaram modas em 80°C, 120-130°C e 170°C. Também foram registradas duas temperaturas muito distintas das presentes neste intervalo, cujos valores são 362,1 e 388,1°C. Em alguns campos selecionados ocorreram ainda dificuldades na visualização da homogeneização do fluido com o incremento da temperatura. Isto ocorreu quando se atingiu temperatura num intervalo aproximado entre 120 a 130°C. Nestas temperaturas, o campo de visão do microscópio se tornou esfumaçado pela produção de vapores e impossibilitou a visão das inclusões que ainda não tinham sido homogeneizadas. Interpreta-se que houve a liberação ou produção de hidrocarbonetos gasosos, os quais se condensaram na lente de sílica utilizada para isolar o sistema de aquecimento. Desta forma, é provável que a distribuição das temperaturas de homogeneização obtidas não sejam representativas de todas as temperaturas existentes.

**Tabela 1** - Dados de microtermometria e valores calculados de densidade, frações molares (X) de H<sub>2</sub>O e NaCl e salinidade.

Campo	Nº IF	Tipo IF	TE (°C) (1)	Tfg (°C) (2)	Densidade Total (g/cm <sup>3</sup> )	X H <sub>2</sub> O (3)	X NaCl (3)	Salinidade (4)	Vvap/VIF (5)	Th (°C) (6)	Tipo de Homogeneização
1	1	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 10	81,5	Líq.
	2	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10,00	109,8	Líq.
	3	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 10	70,1	Líq.
	4	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 10	57,3	Líq.
	5	H <sub>2</sub> O + sais	-26,8	-9,6	0,88	0,91	0,09	13,74	20,00	-----	-----
	6	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	27,00	362,1	Líq.
	7	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 10	111,6	Líq.
	8	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-9,6	0,73	0,91	0,09	13,74	36,15	388,1	Líq.
	9	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10,00	108,4	Líq.
	10	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 10	84,3	Líq.
	11	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10,00	132,4	Líq.
2	1	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-5,7	-----	-----	-----	-----	10,00	82,5	Líq.
	2	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-10,3	0,99	0,91	0,09	14,51	13,89	171,1	Líq.
	3	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-14,6	1,01	0,88	0,12	18,71	15,60	178,0	Líq.
	4	H <sub>2</sub> O + sais	-28,0	-8,7	1,05	0,92	0,08	12,72	7,47	67,9	Líq.
	5	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-13,7	1,04	0,89	0,11	17,89	12,42	132,0	Líq.
	6	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10,00	139,5	Líq.
	7	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	20-30	> 200,0	-----
	8	H <sub>2</sub> O + sais	-32,1	-13,6	1,05	0,89	0,11	17,80	11,76	122,0	Líq.
	9	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-15,5	-----	-----	-----	-----	10,00	123,7	Líq.
	10	H <sub>2</sub> O + sais	-25,0	-12,5	1,06	0,90	0,10	16,76	9,75	93,5	Líq.
	11	H <sub>2</sub> O + sais	-26,3	-17,1	1,07	0,87	0,13	20,81	12,54	126,9	Líq.
	12	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	7,00	90,5	Líq.
	13	H <sub>2</sub> O + sais	-34,9	-14,0	1,05	0,89	0,11	18,17	10,00	125,5	Líq.
	14	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	7,00	77,0	Líq.
	15	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	5,00	160,9	Líq.
3	1	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	7	77,2	Líq.
	2	H <sub>2</sub> O + sais	-32,0	-----	-----	-----	-----	-----	7	85,1	Líq.
	3	H <sub>2</sub> O + sais	-25,0	-9,6	-----	-----	-----	-----	7	83,4	Líq.
	4	H <sub>2</sub> O + sais	-28,1	-22,20	1,07	0,85	0,15	24,52	15,91	165,0	Líq.
	5	H <sub>2</sub> O + sais	-29,7	-19,70	1,09	0,86	0,14	22,79	12,44	124,5	Líq.
	6	H <sub>2</sub> O + sais	-26,5	-15,30	1,09	0,88	0,12	19,32	9,56	88,2	Líq.
	7	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	7	93,3	Líq.
	8	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	7	102,0	Líq.
4	1	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-13,9	1,01	0,89	0,11	18,08	10	-----	-----
	2	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-11,7	1,00	0,90	0,10	15,97	10	-----	-----
	3	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-12,3	1,05	0,90	0,10	16,46	6	-----	-----
	4	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-12,4	1,00	0,90	0,10	16,66	10	-----	-----
	5	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-3,2	0,21	0,97	0,03	5,33	80	-----	-----
	6	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-22,7	-----	-----	-----	-----	33	-----	-----
	7	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-13,7	1,05	0,89	0,06	17,89	7	-----	-----
	8	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10	-----	-----
	9	H <sub>2</sub> O + sais	-----	-11,1	1,00	0,90	0,10	15,35	10	-----	-----

(1) TE: Temperatura do ponto eutético em °C.

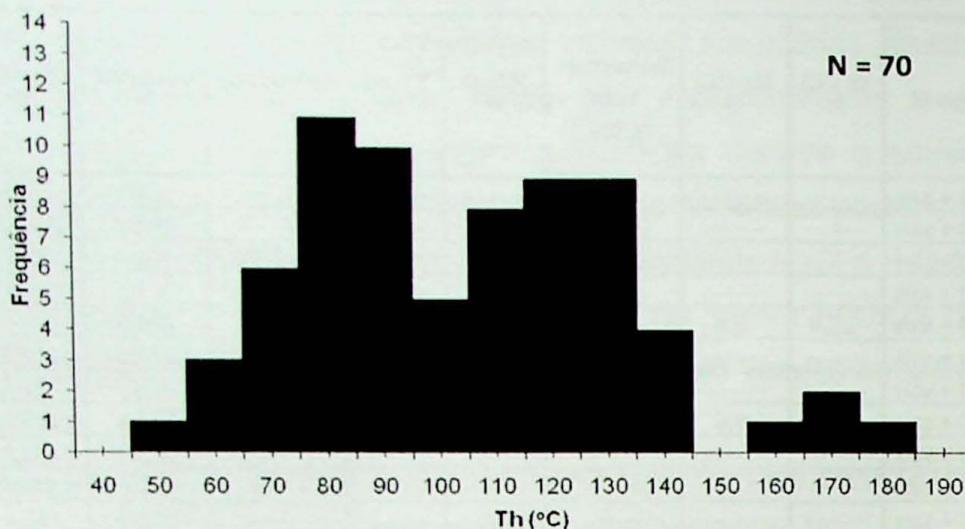
(2) Tfg: Temperatura de fusão do gelo em °C.

(3) X H<sub>2</sub>O e X NaCl: X H<sub>2</sub>O é a fração molar (X) da água e X NaCl é a fração molar (X) do NaCl.

(4) Salinidade: É a salinidade do fluido aquoso equivalente à % em peso do NaCl.

(5) Vvap/VIF: É a razão volume da fase vapor (Vvap) e volume da inclusão fluida (VIF).

(6) Th: Temperatura de homogeneização em °C.



**Figura 20:** Histograma das medidas de temperatura de homogeneização (Th) das inclusões fluidas presentes em veio de calcita.

Verificou-se que algumas inclusões apresentaram fases sólidas escuras e/ou transparentes aprisionadas, que podem corresponder a minerais de saturação.

Sólidos de saturação são formados a partir do resfriamento do fluido original, quando este contém proporções elevadas de íons dissolvidos. Neste caso, todas as inclusões cogenéticas devem apresentar à temperatura ambiente as mesmas proporções desses sólidos. Por outro lado, sólidos ocasionais constituem fases cristalizadas já existentes na época de aprisionamento do fluido. Estes sólidos ocorrem em proporções bem distintas em algumas inclusões e podem estar ausentes em outras (Roedder 1984, Shepherd *et al.* 1985).

A dificuldade em se determinar se os sólidos observados nas inclusões estudadas são ou não de saturação deve-se às suas pequenas dimensões, o que não permitiu observar as proporções em que ocorrem. Além disso, inclusões aparentemente cogenéticas podem ter sofrido reequilíbrios posteriores, que modificaram as características iniciais dos fluidos. Por exemplo, se após o aprisionamento, as modificações nas condições de pressão e temperatura causaram o escape de fluidos de algumas inclusões e o repreenchimento com novas soluções (reequilíbrios), as proporções de sólidos aprisionados podem não refletir as condições originais.

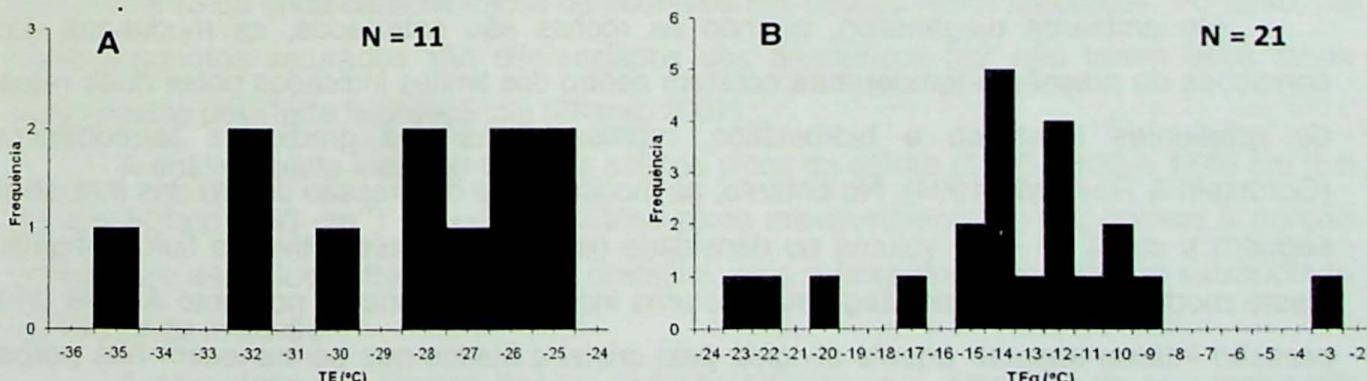
De qualquer modo, não foi possível obter a temperatura de fusão dos sólidos transparentes, pois a maioria das inclusões crepita em temperatura aproximada de 300°C ou se torna de difícil observação pelo embaçamento da lente de sílica (citado anteriormente) antes da fusão do sólido.

Os sólidos de coloração escura podem constituir uma fase de betume formada a partir da alteração de hidrocarboneto líquido (aprisionado como fluido homogêneo). Outra

hipótese seria a de que o betume já estaria presente durante seu aprisionamento com o fluido. No entanto, não é possível a obtenção das temperaturas de fusão desses sólidos, uma vez que a formação do betume constitui uma mudança irreversível (Goldstein & Reynolds, 1994) de forma que permanecem estáveis com o aquecimento. Isto constitui uma dificuldade no estudo de inclusões de hidrocarbonetos com sólidos. Se os sólidos forem formados após o aprisionamento, essas mudanças irreversíveis causam modificação na composição do petróleo aprisionado originalmente na inclusão, o que dificulta sua caracterização.

A primeira mudança de fase ocorrida, no resfriamento, está associada ao ponto eutético das soluções. As temperaturas do ponto eutético obtidas variam de -34,9 a -25,0°C (Figura 21A). Isto indica a presença de NaCl na solução aquosa. De acordo com dados obtidos por Davis *et al.* (1990) discutidos em Goldstein & Reynolds (1994), a temperatura eutética estável do sistema H<sub>2</sub>O + NaCl é de -21,2°C, embora essas temperaturas podem se estender até -35°C. No entanto, mudanças sutis nas texturas da fase aquosa congelada são observadas entre -52,5 e -43,5°C. Roedder (1984) e Goldstein & Reynolds (1994) discutem que temperaturas de eutético inferiores a -40°C já são indicativas da existência de um íon bivalente (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) na solução. Porém, como não foi possível observar com clareza a continuidade na mudança textural, pode-se apenas sugerir a possibilidade da presença de CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> na solução. Segundo Goldstein & Reynolds (1994) essas mudanças devem ser contínuas para indicarem pontos eutéticos. Caso contrário, podem tratar-se apenas de recristalizações do sistema salino.

A segunda mudança de fase corresponde às temperaturas de fusão do gelo. Foram obtidas temperaturas de fusão do gelo de -22,2 a -3,2°C (Figura 21B). Isto indica presença de fluidos com grande variação na salinidade desde 5,33 a 24,52 % em peso de NaCl equivalente. Observa-se que a maior freqüência de medidas ocorre de -15,3 a -9,6°C e são indicativas de salinidade relativamente elevada, de 19,32 a 13,74 % em peso de NaCl equivalente. Essa salinidade pode ser ainda maior se as fases sólidas observadas nas inclusões constituírem cristais salinos de saturação.

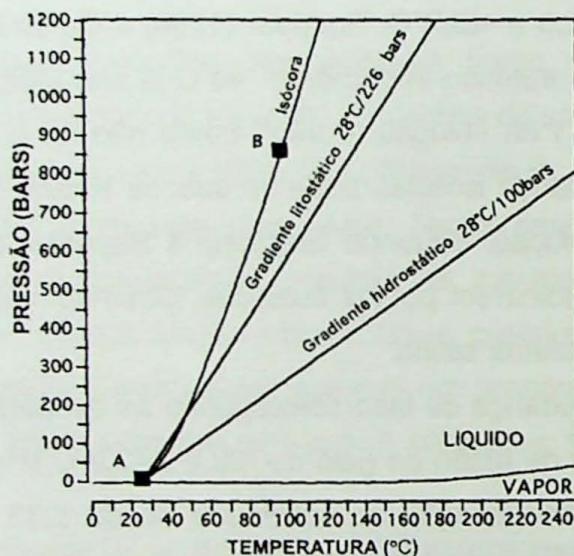


**Figura 21:** Histogramas das medidas de temperatura do ponto eutético, TE (A) e do ponto de fusão do gelo, TFg (B).

A grande variação nas medidas de Th estaria mais relacionada a reequilíbrios ocorridos durante o soterramento que às condições de aprisionamento dos fluidos. Segundo Prezbindowski (1987), temperaturas de homogeneização de inclusões fluidas aprisionadas em cristais de calcita tendem a aumentar com o crescente soterramento da bacia. Além disso, dados experimentais indicam que a máxima temperatura de homogeneização, se aproxima da máxima temperatura atingida pelo soterramento (Prezbindowski, 1987).

Durante um estágio de soterramento, pode ocorrer um acréscimo no volume das inclusões fluidas como resultado do aumento das pressões internas do fluido aprisionado em relação às pressões externas às quais estão submetidos os minerais hospedeiros. Isto leva ao aumento no valor de Th. Também os valores de Th tornam-se mais dispersos, pois essas modificações não são uniformes para todas as inclusões fluidas.

Estas relações podem ser explicadas a partir do diagrama (Figura 22) de Goldstein & Reynolds (1994).



**Figura 22.** Diagrama P-T para o sistema  $\text{H}_2\text{O}$ , onde são observados os gradientes termobáricos do ambiente diagenético e a isócora representativa de uma inclusão aprisionada no ponto A (Traduzido de Goldstein & Reynolds, 1994).

No ambiente diagenético, quando as rochas são soterradas, as mudanças nas condições de pressão e temperatura ocorrem dentro dos limites indicados pelas duas retas, de gradientes litostático e hidrostático, representativas dos gradientes termobáricos (Goldstein & Reynolds 1994). No entanto, as modificações de pressão dentro das inclusões seguem a curva de igual volume ou densidade (isócora), representativa do fluido original. Deste modo, observa-se no diagrama que uma inclusão aprisionada, no ponto A, terá uma pressão interna superior àquela atingida pelo cristal e fluidos que permanecem nos poros, após o soterramento (ponto B). Essa diferença de pressão causa o aumento do volume das inclusões ou o escape de fluidos se existirem fissuras próximas às suas paredes. Isto

possibilita processos de reequilíbrio, os quais são muito acentuados no caso da calcita, devido à presença de clivagens e à sua baixa dureza.

Assim, a história termal da amostra do veio de calcita com betume abrangeu temperaturas principalmente, entre 45,6 e 178,0°C, com valores pouco freqüentes acima de 300°C.

#### **7.4.4. Espectrometria Raman**

Análises por espectrometria Raman também confirmam a presença de inclusões de hidrocarbonetos.

A análise de inclusão com dimensão do maior eixo de aproximadamente 13 µm, e V<sub>vap</sub>/VIF (Volume da fase vapor / volume da inclusão fluida) entre 50 a 60% (Figura 23), apresentou, um espectro com picos em 2858, 2879, 2914, 2936 cm<sup>-1</sup> na fase vapor (Figura 24), e picos com 2874, 2913 e 2937 cm<sup>-1</sup> na fase líquida (Figura 25). Picos na faixa de 2700 a 2970 cm<sup>-1</sup> indicam presença de hidrocarbonetos saturados (Zhang, 2007).

Contudo, não é possível distinguir entre os tipos de hidrocarbonetos. Ainda que diferentes hidrocarbonetos saturados têm números distintos de átomos de carbono, estes apresentam a mesma estrutura molecular, pois suas moléculas são compostas predominantemente por ligações de metil (-CH<sub>3</sub>) e metíleno (-CH<sub>2</sub>-). Uma vez que a espectrometria Raman é resposta do tipo de estrutura (ligações) molecular, hidrocarbonetos que apresentam as mesmas estruturas moleculares predominantes terão o mesmo espectro, independente do número de átomos de carbono (Zhang, 2007).

Hidrocarbonetos insaturados como os aromáticos também apresentam ligações de metil e metíleno, mas estas ocorrem em proporções relativamente menores que nos hidrocarbonetos saturados. Em hidrocarbonetos aromáticos predominam ligações duplas e simples alternadas, porém como elas são mais complexas e apresentam maior quantidade de átomos de carbono, a fluorescência é intensa e se sobrepõe à maioria dos picos que identificam as estruturas moleculares. Assim, são analisados os picos de grande comprimento de onda característicos da fluorescência desses hidrocarbonetos. Portanto, os hidrocarbonetos saturados são diferenciados dos aromáticos por não terem seus picos sobrepostos pela forte fluorescência (Zhang, 2007).

A análise desta inclusão também acusou picos da calcita (1086, 1436 e 1749 cm<sup>-1</sup>) e do íon sulfato (983 cm<sup>-1</sup>) (Figura 26). Estes picos provavelmente correspondem à porção hospedeira da inclusão fluida, a matriz cristalina, pois o feixe do laser pode ter extrapolado os limites da inclusão.

A espectrometria Raman de uma inclusão bifásica com dimensão do eixo maior em cerca de 10 µm, e V<sub>vap</sub>/VIF (Volume da fase vapor / volume da inclusão fluida) de 10% (Figura 27) não detectou pico na fase vapor. A fase líquida apresentou espectro com ruído

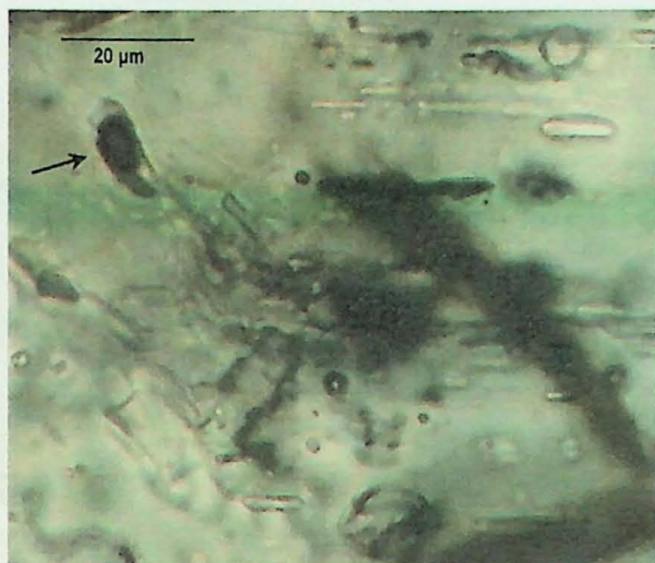
elevado (*background*). Contudo, é possível visualizar neste espectro dois intervalos (2900-3000  $\text{cm}^{-1}$  e 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 28) com picos fracos, porém característicos da existência de hidrocarboneto e água, respectivamente.

Uma inclusão monofásica com dimensão do eixo maior de aproximadamente de 7 a 8  $\mu\text{m}$  (Figura 29), forneceu um espectro com ruído intenso sugestivo, embora com grande incerteza, da presença de água (Figura 30). Isto caracterizaria o fluido como essencialmente aquoso.

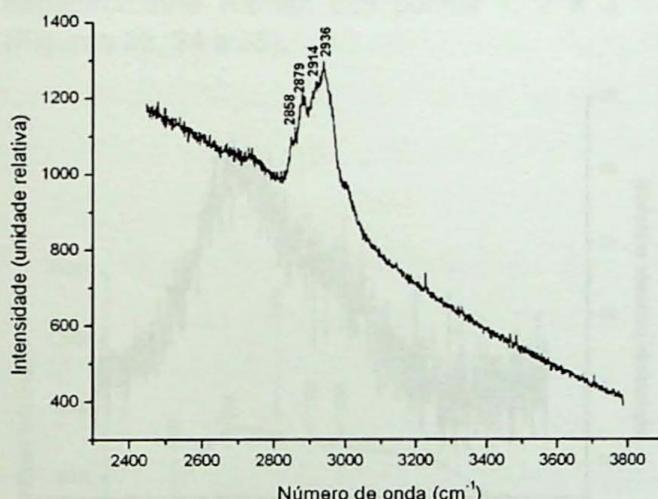
A análise de uma inclusão bifásica com dimensão do eixo maior de 7  $\mu\text{m}$  apresentou forte fluorescência que provavelmente sobrepõe picos com baixa intensidade. Assim, foram detectados somente picos de maior intensidade, característicos da calcita (281, 713 e 1089  $\text{cm}^{-1}$ ) e de íon sulfato (983  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 31). Além disso, esses picos provavelmente correspondem à matriz cristalina hospedeira do fluido.

A ocorrência de betume também foi confirmada pela espectrometria Raman. O fato do betume ter moléculas com número elevado de átomos de carbono resulta em espectro Raman com fluorescência intensa. Segundo Zhang (2007) dois picos causados por essa fluorescência permitem identificar o betume:  $1360 \pm \text{cm}^{-1}$  e  $1620 \pm \text{cm}^{-1}$ . Foi estudada uma porção da amostra em que o betume ocorre entre os cristais de calcita. Nesta porção notou-se que o betume é heterogêneo pela variação na coloração em imagem por luz transmitida (Figura 32). Desta forma, a análise foi realizada em três porções correspondentes a três diferentes tons de marrom: 1) marrom claro (Figura 33), 2) marrom médio (Figura 34) e, 3) marrom escuro (Figura 35). Em todos os casos, foram identificados os dois picos característicos do betume, além de picos correspondentes à calcita. A porção marrom escuro apresentou fluorescência de intensidade cerca de 5 a 6 vezes maior que a intensidade verificada nas porções marrom médio e claro. Isto sugere que essa porção, apresenta maior quantidade de carbono (hidrocarbonetos mais pesados).

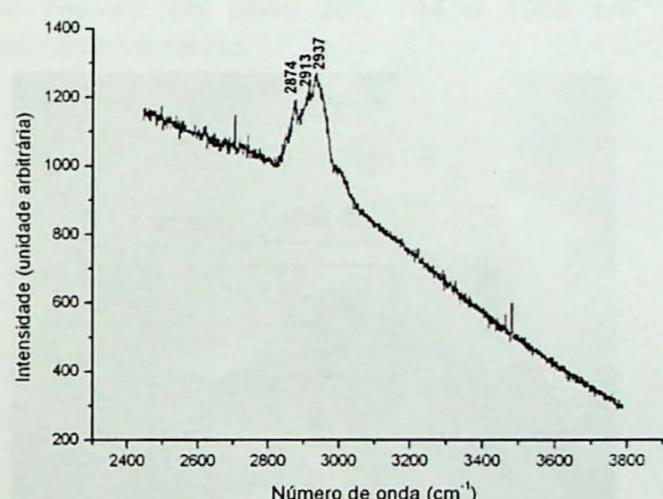
A grande variação composicional das inclusões fluidas reforça a idéia de que elas pertençam à gerações diferentes. Fluidos de diferentes gerações poderiam ter modificado inclusões pré-existentes por preenchimento e mistura com novos fluidos durante o soterramento. A observação petrográfica das inclusões fluidas com feições de estiramento, prolongamentos nas suas porções terminais, indicativos de escape de fluido, e feições de *necking down* (estrangulamento) podem ser resultantes da ocorrência de reequilíbrios.



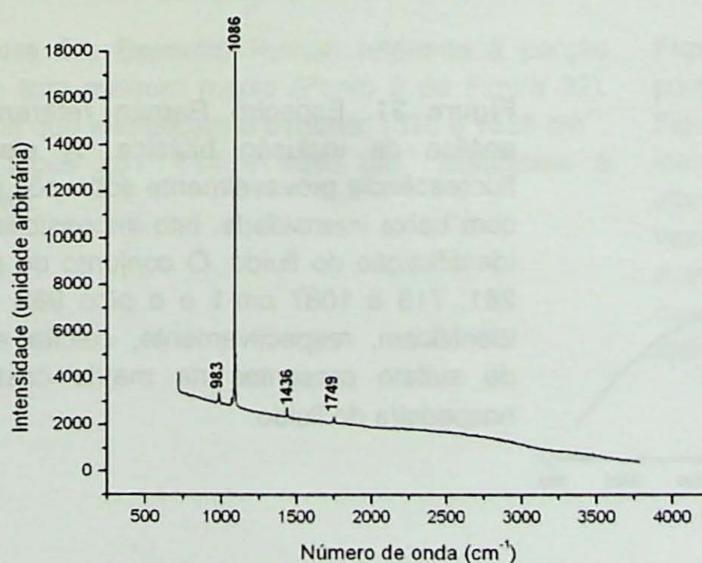
**Figura 23.** Inclusão bifásica de hidrocarboneto (seta) em calcita de veio carbonático.



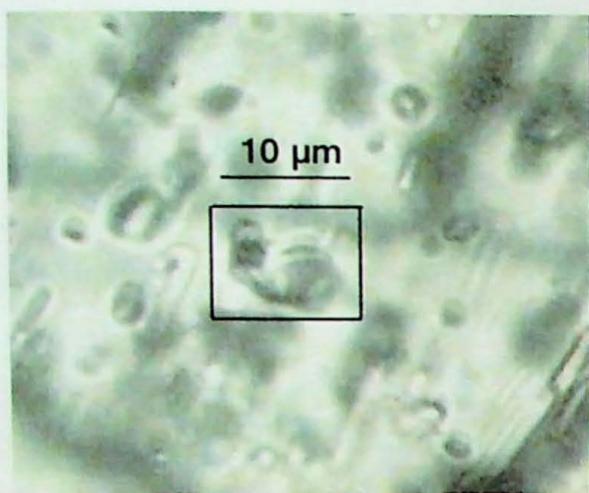
**Figura 24.** Espectro Raman referente à fase vapor da inclusão fluida bifásica da Figura 23. Os picos 2858, 2879, 2914, 2936  $\text{cm}^{-1}$  identificam hidrocarbonetos saturados.



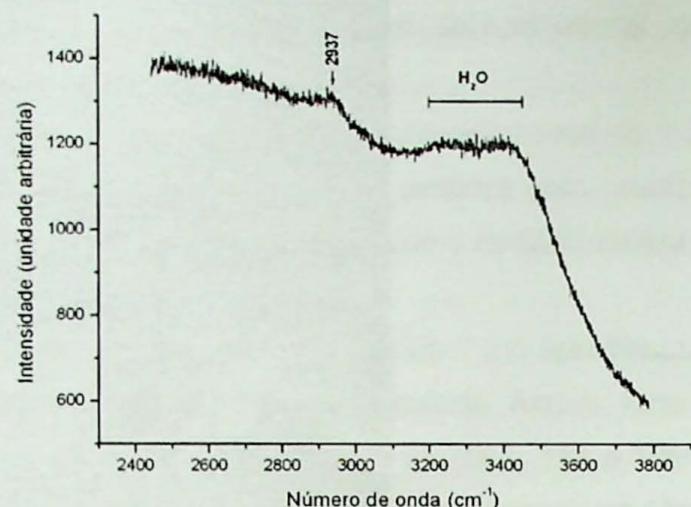
**Figura 25.** Espectro Raman referente à fase líquida da inclusão bifásica da Figura 23. Os picos 2874, 2913 e 2937  $\text{cm}^{-1}$  indicam presença de hidrocarbonetos saturados.



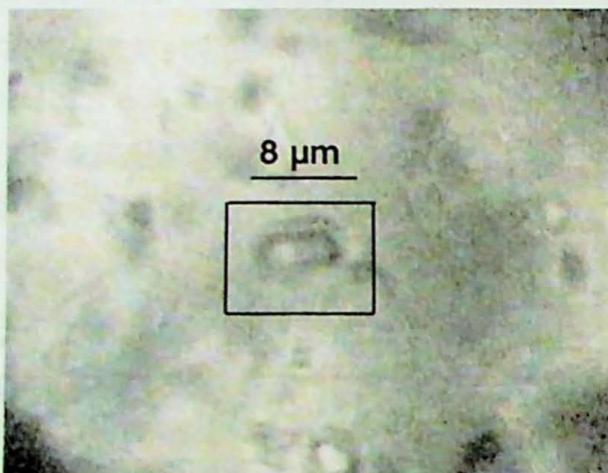
**Figura 26.** Espectro Raman referente aos minerais hospedeiros das inclusões com identificação de picos da calcita (1086, 1436 e 1749  $\text{cm}^{-1}$ ) e do íon sulfato (983  $\text{cm}^{-1}$ ).



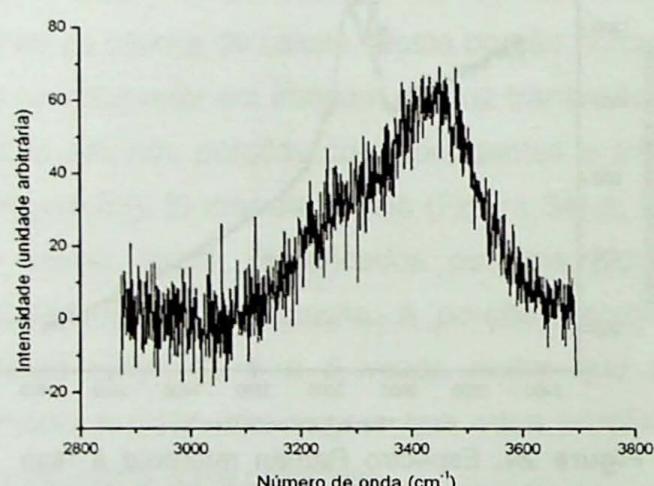
**Figura 27.** Inclusão fluida bifásica (em destaque), cuja análise por espectrometria Raman identificou composição de hidrocarboneto e água na fase líquida.



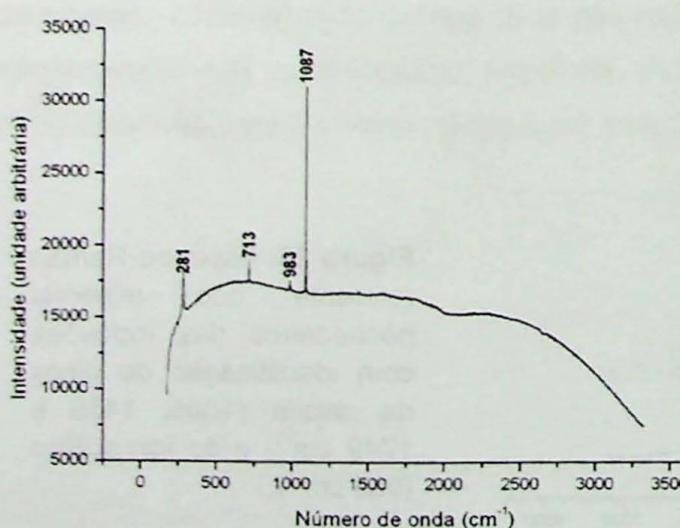
**Figura 28.** Espectro Raman referente à fase líquida da inclusão bifásica da Figura 27. Os intervalos 2900-3000  $\text{cm}^{-1}$  e 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem às bandas do hidrocarboneto e da água, respectivamente.



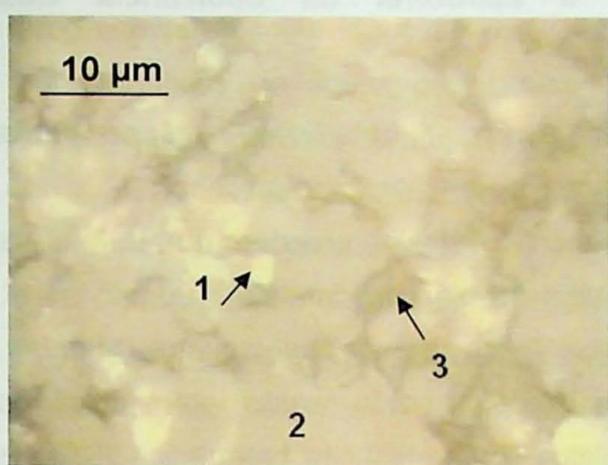
**Figura 29.** Inclusão fluida monofásica (em destaque), cuja análise por espectrometria Raman caracterizou o fluido como aquoso.



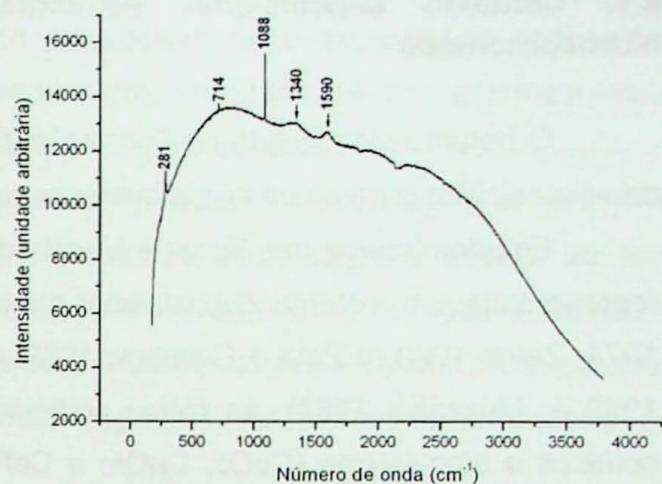
**Figura 30.** Espectro Raman da inclusão fluida referida na Figura 29. Embora o espectro apresente elevado ruído, sugere-se intervalo correspondente à banda da água.



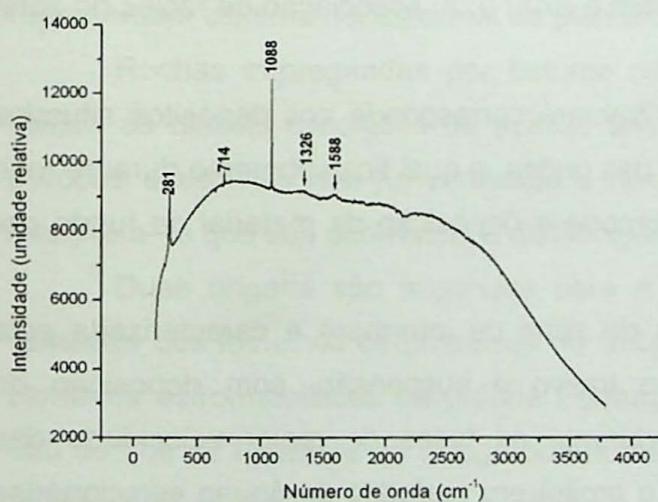
**Figura 31.** Espectro Raman referente à análise de inclusão bifásica. A elevada fluorescência provavelmente sobrepõe picos com baixa intensidade. Isto impossibilitou a identificação do fluido. O conjunto de picos 281, 713 e 1087  $\text{cm}^{-1}$  e o pico 983  $\text{cm}^{-1}$  identificam, respectivamente, calcita e íon de sulfato presentes na matriz cristalina hospedeira do fluido.



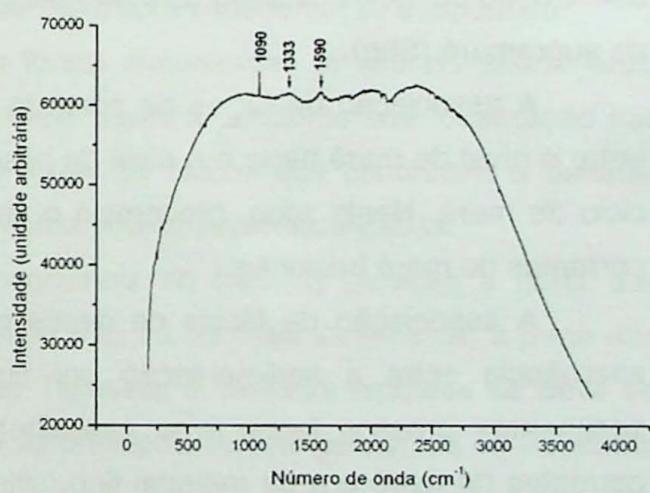
**Figura 32.** Textura do betume, cuja imagem por luz refletida indica a composição heterogênea confirmada pela análise por espectrometria Raman dos pontos 1, 2 e 3 (Figuras 33, 34 e 35).



**Figura 33.** Espectro Raman referente à porção com tom marrom claro (Ponto 1 da Figura 32). Picos  $13540$  e  $1550$   $\text{cm}^{-1}$  identificam a presença de betume. Os picos  $281$ ,  $714$  e  $1088$   $\text{cm}^{-1}$  identificam a calcita.



**Figura 34.** Espectro Raman referente à porção com tom marrom médio (Ponto 2 da Figura 32). Picos que identificam o betume:  $1326$  e  $1558$   $\text{cm}^{-1}$ . Os picos  $281$ ,  $714$  e  $1088$   $\text{cm}^{-1}$  identificam a calcita.



**Figura 35.** Espectro Raman referente à porção com tom marrom escuro (Ponto 3 da Figura 32). Os picos  $1333$  e  $1590$   $\text{cm}^{-1}$  identificam o betume. Notar a elevada intensidade da fluorescência, cerca de 5 a 6 vezes maior que a verificada nas porções marrom médio e claro. Isto sugere maior quantidade de carbono. O pico  $1090$   $\text{cm}^{-1}$  identifica a calcita.

## 8. DISCUSSÕES

### 8.1. Contexto deposicional, estratigráfico e estrutural da ocorrência dos hidrocarbonetos

O betume identificado na Formação Teresina ocorre em fraturas verticais, em poros de veio calcítico e poros de níveis arenosos de siltitos com laminação heterolítica.

Estudos acerca das fácies e fósseis da Formação Teresina propõem que a unidade representaria um sistema deposicional marinho raso de planície de maré (Suguió *et al.* 1974; Zaine 1980 e; Petri e Coimbra, 1982) ou um sistema deposicional lacustre (Mendes, 1952 e; Mezzalira 1964). As fácies sedimentares descritas neste estudo foram calcários oolíticos e bioclásticos (CaOc, CaOm e CaFi), siltitos com laminação heterolítica (SArh e SAh) e siltitos com laminação heterolítica e gretas de contração (Shg). De acordo com Schneider *et al.* (1974), os calcários oolíticos ocorrem no topo da Formação Teresina. O fato das fácies descritas neste estudo apontarem para sistema com alternância regular entre tração e suspensão, predomínio das fácies lamosas, em relação às arenosas, na porção mais rasa do sistema, é compatível com o modelo de planície de marés. Neste caso, as fácies sedimentares descritas, podem ser agrupadas em três associações de fácies genéticas: 1) associação de fácies de zona de inframaré (CaOc, CaOm e CaFi); 2) associação de fácies de zona de intermaré (SArh e SAh) e; 3) associação de fácies de zona de supramaré (Shg).

A associação de fácies de zona de inframaré corresponde aos depósitos situados entre o nível de maré baixa e o nível de base das ondas, o qual fica submerso durante todo ciclo de maré. Nesta zona, predomina o transporte e deposição de material de fundo por correntes de maré tracionais.

A associação de fácies de depósitos de zona de intermaré é caracterizada pela alternância entre a sedimentação por fluxo trativo e suspensão, com deposição de sedimentos grossos (areia e/ou cascalho) durante as fases de maior velocidade das correntes de maré e a de material fino (silte e argila) em períodos de águas estacionárias após as marés enchente ou vazante. A associação de fácies de zona de supramaré corresponde aos depósitos formados acima do nível de maré alta, os quais estão em zona submersa por curto período de tempo durante maré anômala. Nesta zona predominam os processos de sedimentação por suspensão, que ocorre na fase de menor velocidade da corrente durante a maré alta, exposição subaérea e intensa ação de organismos bentônicos.

As fácies de zonas de inframaré e de intermaré predominam na seção estudada. A maior freqüência de ocorrência das fácies de inframaré na base da seção sugere tratar-se de sucessão progradacional.

Mello e Souza (1985) também descreveram empilhamento progradacional de depósitos de planície de maré para a Formação Teresina. Esta progradação estaria associada ao preenchimento sedimentar de mar epicontinental. O empilhamento progradacional foi evidenciado pelo aumento progressivo rumo ao topo de sedimentos característicos de águas mais rasas, de sedimentos arenosos de cor avermelhada e tendência à continentalização, devido à presença de fósseis vegetais.

Estudos dos calcários oolíticos de Taguaí (SP) realizados por Suguió *et al.* (1974) apontaram para paleoambiente com características de água salgada devido ao teor relativamente baixo de elementos-traços mais comuns em ambientes de água doce (Ga e Rb) e aos valores elevados da razão isotópica  $\delta O^{18}$ . Porém, valores altos de  $O^{18}$ , sugestivos de condições climáticas de elevada evaporação, podem indicar ambiente lacustre de elevada salinidade.

As feições observadas em lâminas petrográficas do veio carbonático com betume, como laminação microbialítica, sugerem a existência de estromatólitos. Estruturas de sobrecarga associadas à feições sugestivas de nódulos de gipsita, presença de sulfato (indicada pela espectrometria Raman) e inclusões fluidas com salinidade acima de 10% em equivalente em peso do NaCl (salmoura) indicam provável ocorrência de evaporitos substituídos por calcita diagenética.

Assim, o betume ocorre em rochas do topo da Formação Teresina, as quais representam sistema deposicional de planície de maré com sedimentação evaporítica.

Rochas impregnadas por betume não foram encontradas *in situ* no afloramento, devido às difíceis condições de acesso aos níveis superiores. Como sua localização nas porções acessíveis não foi verificada e raras foram os blocos que continham o betume, interpreta-se que sua ocorrência e distribuição estratigráfica sejam localizadas.

Duas origens são sugeridas para a ocorrência do óleo: 1) geração a partir das camadas dos folhelhos betuminosos do Subgrupo Iratí ou; 2) mais localmente, a partir das camadas estromatolíticas da própria Formação Teresina. A primeira hipótese se deve ao fato de que os folhelhos do Subgrupo Iratí são as principais rochas geradoras do Permiano da Bacia do Paraná. A segunda hipótese é sugerida devido à ocorrência localizada do óleo na pedreira, não havendo conhecimento da sua presença nas vizinhanças. Desta forma, a primeira origem é sugerida pelo fato de que na região de Taguaí ocorre um sil (Zaine, 1980) entre o Subgrupo Iratí e o Grupo Tubarão sotoposto. Isto pode ter gerado anomalia térmica adicional, juntamente com os diques e contribuído para o maior grau de maturação de folhelhos ricos em matéria orgânica e consequente facilitação da migração vertical de hidrocarbonetos em direção à Formação Teresina. Esta hipótese é enfraquecida pelo confinamento estratigráfico do betume e pelas fraturas verticais preenchidas por betume, cujo estudo petrográfico evidencia a atuação de mecanismo local de expulsão de hidrocarbonetos. Este mecanismo pode estar associado à migração primária, ou seja, é a

expulsão de hidrocarbonetos da rocha geradora. Isto sugere que o óleo se originou da maturação de camadas portadoras de matéria orgânica (siltito com laminação microbialítica), imediatamente adjacentes às zonas de acumulação (níveis arenosos e fraturas). Conseqüentemente, teria havido pequena expulsão e curta migração secundária do óleo, devido à baixa quantidade de matéria orgânica disponível para maturação, restrita à pequena espessura na camada de siltito com laminação microbialítica.

As fraturas verticais preenchidas por betume podem estar associadas ao padrão estrutural predominante na área de estudo, caracterizado por falhas e juntas de direção NW. A ocorrência de diques ligados ao magmatismo cretácico Serra Geral na região de Fartura e Taguaí teria condicionado o padrão de fraturamento segundo a direção NW (Zaine, 1980). Ferreira (1991 e 1992) associa essas estruturas ao Alinhamento Estrutural de Guapiara (limite do flanco norte do Arco de Ponta Grossa). Grandes corpos de diques com centenas de metros de espessura são verificados na região, especialmente na Fazenda São Vicente, onde se situa a pedreira em estudo. Assim, as descontinuidades geradas pelas intrusões teriam gerado caminhos para a percolação de fluidos aquosos e hidrocarbonetos. Portanto, a ocorrência de hidrocarbonetos em fraturas ligadas ao magmatismo Serra Geral indicaria migração sin- ou pós-cretácea.

## 8.2. Contexto termobarométrico de geração e migração dos hidrocarbonetos

Análises de inclusões fluidas demonstram diagênese com percolação de fluidos aquosos e hidrocarbonetos aprisionados em irregularidades das superfícies do cristal de calcita em formação. A variação na composição das inclusões fluidas sugere a existência de várias gerações de fluidos. Uma das gerações corresponde a hidrocarboneto leve (de alta maturidade), evidenciado por espectrometria Raman. O amplo intervalo abrangido pelas medidas de temperatura de homogeneização (Th) estaria mais relacionado à reequilíbrios ocorridos durante o soterramento do que às condições de aprisionamento dos fluidos. A máxima temperatura atingida durante o soterramento da bacia corresponde à máxima temperatura de homogeneização obtida em análises microtermométricas, aproximadamente 380°C.

Valores elevados de temperaturas de homogeneização, da ordem de centenas de graus Celsius, sugerem duas hipóteses para explicar os reequilíbrios sofridos pelas inclusões: 1) que a rocha teria alcançado altas profundidades de soterramento, que implica grande espessura de pacote rochoso sobreposto ou 2) teria passado por zona ou fase de anomalia termal ligada a evento magmático.

A primeira hipótese é descartada, pois a máxima temperatura de homogeneização (~380°C) necessitaria de soterramento da ordem de 10.000m (assumindo-se uma

temperatura de superfície igual à 30°C e gradiente geotérmico de 35°C/Km). Esta espessura não é atingida pela somatória das espessuras das formações sobrepostas à Formação Teresina na borda leste da bacia do Paraná (Tabela 2).

**Tabela 2** - Valores aproximados das espessuras das unidades estratigráficas sobrepostas à Formação Teresina na área de estudo. Dados adquiridos em Almeida & Melo (1981) e Milani *et al.* (2007).

Unidade estratigráfica	Espessura máxima na borda da bacia (m)
Grupo Bauru-Cauiá	260
Formação Serra Geral	600
Formação Botucatu	100
Formação Pirambóia	350
<b>Total</b>	<b>1.310</b>

Mesmo temperaturas de homogeneização próximas a 170,0°C, cuja freqüência de ocorrência é relativamente maior que a de 380°C, requer uma profundidade de 4.000m. Assim, esta temperatura de homogeneização também não pode ser explicada apenas pelo soterramento. Desta forma, interpreta-se a segunda hipótese como a mais válida. Os reequilíbrios teriam ocorrido devido a aquecimentos ligados a episódios magmáticos do Serra Geral. Isto é compatível com a grande quantidade de sills e diques de rochas ígneas na área de estudo.

Eventos termais ligados a pulsos magmáticos dificultam a preservação de hidrocarbonetos líquidos previamente gerados. A meia vida de hidrocarbonetos líquidos (taxa de transformação em hidrocarbonetos gasosos) é cerca de 10 Ma sob temperatura de aproximadamente 160°C e cerca de 1.000 anos para temperaturas acima de 240°C (Selley, 1998). Segundo Stewart *et al.* (1996), a duração do magmatismo Serra Geral teria sido entre 10 e 12 Ma. Assim, considerando que o episódio magmático foi relativamente curto, haveria condições de preservação de hidrocarbonetos líquidos.

A presença de hidrocarbonetos pesados (betume) pode ser explicada de duas maneiras: 1) trata-se de hidrocarboneto pouco maturo ou; 2) hidrocarboneto de maturidade relativamente maior, que sofreu biodegradação e/ou oxidação. A ocorrência do betume na região estudada aponta a segunda explicação como a mais válida, uma vez que há evidência do aprisionamento de hidrocarbonetos leves (de alta maturidade) como inclusões fluidas. Portanto, o betume presente nas rochas estudadas seria produto de degradação e não representaria a composição original dos hidrocarbonetos gerados.

### 8.3. A ocorrência de hidrocarbonetos da Formação Teresina: síntese geológica

Após a deposição da camada de evaporito (anidrita ou gipsita), esta teria se deformado com a sobrecarga de sedimentos depositados posteriormente. A substituição do evaporito pela calcita teria se iniciado com a concomitante percolação de fluidos diagenéticos (aquosos e/ou hidrocarbonetos), os quais teriam sido aprisionados em irregularidades das superfícies do cristal de calcita em formação, gerando inclusões fluidas primárias de temperaturas relativamente baixas.

Com o contínuo soterramento da bacia, após a primeira fase de cristalização da calcita, outras gerações de fluidos teriam percolado a rocha hospedeira dos hidrocarbonetos. Estes fluidos teriam se misturado com fluidos de inclusões pretéritas, devido à abertura das cavidades, ou teriam sido aprisionados em novas cavidades geradas pela recristalização mineral.

Registros de elevadas temperaturas de homogeneização (Th) não seriam explicados apenas pelo contínuo soterramento da bacia, pois a profundidade máxima atingida seria insuficiente para gerar os altos valores observados de Th. As temperaturas elevadas estariam associadas a múltiplos pulsos magmáticos, sendo que a rocha teria alcançado seu pico termal em aproximadamente 380°C.

O soterramento máximo da rocha é evidenciado pela presença de estilólito, que indica a ocorrência de compactação química. A continuidade do soterramento após a formação do estilólito impediria sua preservação devido à tendência de recristalização mineral da calcita.

A presença do betume em poros associados ao estilólito, fraturas e espaços intercristalinos do veio de calcita indica a existência de migração após a última fase de recristalização da calcita. Contudo, a intensa cimentação já existente nesta época, dificultaria a migração dos hidrocarbonetos na Formação Teresina.

## 9. CONCLUSÕES

- A ocorrência do betume nas rochas estudadas é evidência da geração e migração de hidrocarbonetos na borda leste da Bacia do Paraná, sobre o Arco de Ponta Grossa;
- O betume ocorre no topo da Formação Teresina em fraturas verticais, em poros de veio calcítico e poros de níveis arenosos de siltitos com laminação heterolítica (fácies SAh);
- As rochas hospedeiras do betume teriam sido formadas em sistema deposicional de planície de maré, com formação de estromatólitos e ocorrência de evaporitos. Durante a diagênese, os evaporitos teriam sido substituídos por calcita diagenética;

- Fraturas verticais preenchidas por betume podem estar associadas às descontinuidades de direção NW geradas por intrusão de diques e sils do magmatismo Serra Geral na região em estudo;
- A origem dos hidrocarbonetos pode ser explicada por duas hipóteses: 1. gênese a partir das camadas dos folhelhos betuminosos do Subgrupo Iratí; 2. ou mais localmente, gênese a partir das camadas estromatolíticas da própria Formação Teresina.
- Fluidos aquosos e hidrocarbonetos foram aprisionados em irregularidades das superfícies do cristal de calcita em formação;
- A variação na composição das inclusões fluidas indica a existência de várias gerações de fluidos diagenéticos. Uma destas gerações corresponde à hidrocarboneto leve saturado, portanto, de alta maturidade;
- O amplo intervalo abrangido pelas medidas de temperatura de homogeneização (Th) estaria relacionado mais à reequilíbrios ocorridos durante o soterramento que às condições de aprisionamento dos fluidos;
- A máxima temperatura atingida pelas rochas estudadas teria sido aproximadamente 380°C;
- Valores elevados de temperaturas de homogeneização, da ordem de centenas de graus Celsius, sugerem que a rocha teria passado por zona ou fase de anomalia termal, a qual estaria associada aos diques e sils de rochas básicas do magmatismo Serra Geral na região estudada;
- Este estudo demonstra que o magmatismo Serra Geral foi responsável por múltiplos episódios de geração, migração e alteração termal de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

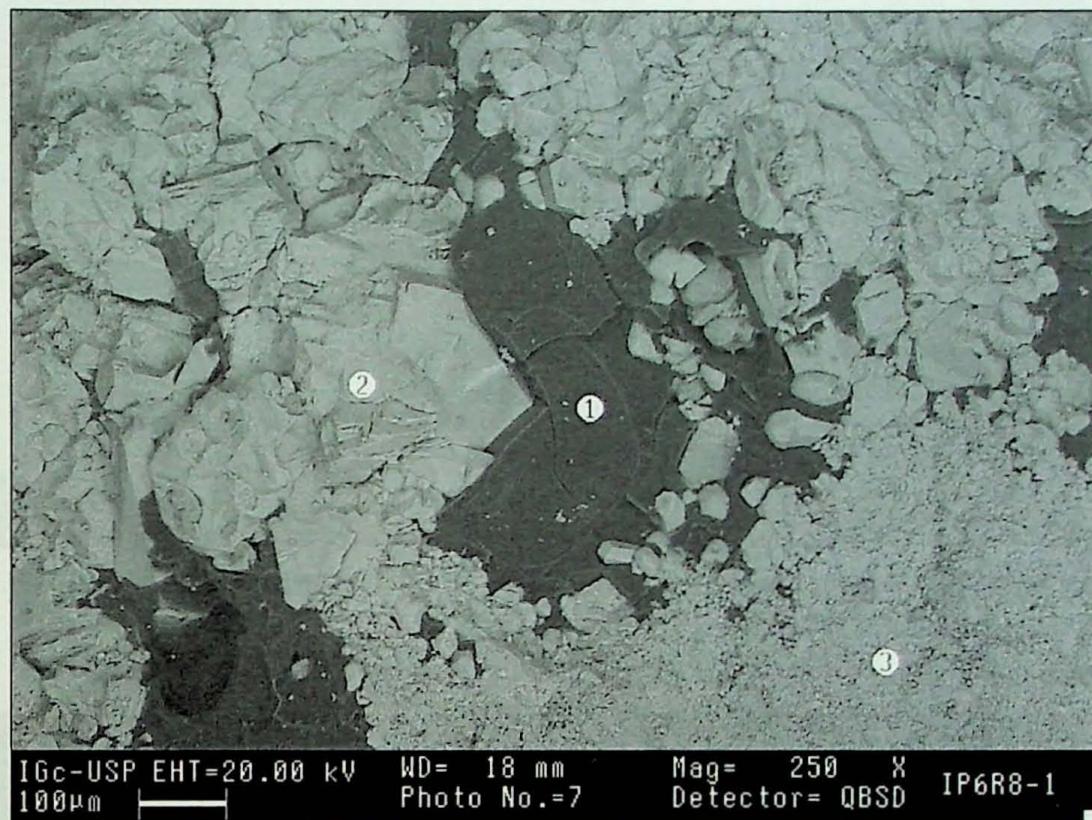
- Agência Nacional do Petróleo (ANP). 2009. *Décima Rodada de Licitações Bacia do Paraná*. Disponível em: [http://www.brasil-rounds.gov.br/arquivos/seminarios/STA\\_6-Bacia%20do%20Paran%C3%A1%20\(portugu%C3%A9s\).pdf](http://www.brasil-rounds.gov.br/arquivos/seminarios/STA_6-Bacia%20do%20Paran%C3%A1%20(portugu%C3%A9s).pdf). Acesso em 05/03/2009.
- Almeida F.F.M. & Melo M.S. 1981. A Bacia do Paraná e o vulcanismo Mesozóico. In: IPT, Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500000, São Paulo, monografia nº06, 1: 46-81.
- Araújo L.M., Trigüis J.A., Cerqueira J.R., Freitas L. C. da S. 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M.R. & Katz, B.J. (eds.). *Petroleum systems of South Atlantic margins. AAPG Memoir*, 73: 377-402.
- Araújo C.C. 2003. *Gênese das ocorrências de arenito asfáltico da borda leste da Bacia do Paraná*, SP. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 135 p.
- Araújo C. C., Yamamoto J. K., Rostiolla S. P., Madrucci V, Tankard A. 2005. Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: structural and magmatic controls of hydrocarbon charge. *Marine and Petroleum Geology*, Guildford, 22 (5): 671-685.
- Bakker, R.J., 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 194: 3-23.
- Burke E.A.J. 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 55: 139–158.
- Burrus, R.C. 2003. Petroleum Fluid Inclusions, An Introduction. I: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (Eds). *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 32: 159-174.
- Caetano-Chang M.R. 1993. Estado d'arte dos conhecimentos sedimentológicos/estratigráficos das Formações Pirambóia e Botucatu no Estado de São Paulo. In: Simpósio de Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, 1, Rio Claro, SP, *Boletim de Resumos Expandidos*, UNESP-SBG, p. 84-85.
- Ferreira F.J.F., Moraes R.A.V., Ferrari M.P. 1981. Contribuição ao Estudo do Alinhamento Estrutural de Guapiara. In: Simpósio Regional de Geologia, 3, Rio Claro. Atas...Curitiba: SBG, 1: 226-240.
- Ferreira, F.J.F. 1982. Alinhamentos Estruturais Magnéticos da Região Oriental da Bacia do Paraná e seu significado tectônico. In: Geologia da Bacia do Paraná - Reavaliação da Potencialidade e Prospectividade em Hidrocarbonetos. Paulipetro, Consórcio IPT-CESP, p. 143-166.
- Franzinelli E. 1972. *Arenitos asfálticos do estado de São Paulo*. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 104 p.
- Fúlfaro V.J. & Suguio K. 1967. Campos de dique de diabásio da Bacia do Paraná. In: Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, São Paulo. 16(2): 23-38.
- Fúlfaro V.J. & Suguio K. 1974. Geologia da Região de Fartura, SP. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, Anais, 4: 173-180.
- Goldstein R.H. 1993. Fluid inclusions as carbonate microfabrics: a petrographic method to determine diagenetic history. In: Rezak, R. & Lavoie, D. L. (eds) *Carbonate Microfabrics: Frontiers in Sedimentary Geology*. Springer-Verlag, p. 279–290.
- Goldstein R.H. & Reynolds T.J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. Society for Sedimentary Geology Short Course, 31, Tulsa, Society of Sedimentary Geology, 199 p.

- Gordon Jr. M. 1947. Classificação das formações gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. DNPM/DGM, Notas Preliminares e Estudos, 38, 19 p.
- Hachiro J. 1996. O Subgrupo Iratí (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 196 p.
- Hunt J.M. 1995. Petroleum Geochimistry and Geology. Second Edition, p. 412-413.
- Mello e Souza S.H. 1985. Fácies sedimentares das formações Estrada Nova e Corumbataí no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 142 p.
- Mendes J.C. 1952. A Formação Corumbataí na região do rio Corumbataí (Estratigrafia e descrição dos lamelibrânquios). *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo*, 145 (8), 119 p.
- Mendes J.C. 1967. The Passa Dois Group (The Brazilian portion of the Paraná Basin). In: Bigarella J.J., Becker G.D., Pinto I.D. ed. Problems in Brazilian Gondwana Geology, Curitiba, p.119-166.
- Mezzalira, S. 1964. Grupo Estrada Nova. In: Geologia do Estado de São Paulo, *Boletim, Instituto de Geogr. Geol.* 41: 63-84.
- Milani E.J. 1997. *Evolução tectônico-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Oeste*. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 255 p.
- Milani E.J. & Zalán P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the paleozoic interior basin of South America. *Episodes*, 22: 199-205.
- 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
- Moraes Rego L.F. 1930. A geologia do petróleo no Estado de São Paulo. Rio de Janeiro. *Boletim Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil*, 46: 1-110.
- Petri S. & Coimbra A.M. 1982. Estruturas Sedimentares das Formações Iratí e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores. In: Congresso Latino Americano de Geologia, 5, Argentina, Atas, 2: 352-371.
- Prezbindowski D.R e Larese R.E. 1987. Experimental stretching of fluid inclusions in calcite - Implications for diagenetic studies. *Geology*, 15: 333-336
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. In: Ribbe, P.H. (Ed). *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of América*, 12, 646p.
- Sawakuchi A. O., Bello R. M. S., Giannini P. C. F., Gesicki, A. L. 2006. Considerações sobre condições de cristalização de cimentos carbonáticos e silicosos em calcários da Formação Teresina, a partir da análise de inclusões fluidas. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 43, Aracaju, *Anais*. p. 276.
- Schneider R.L, Muhlmann H., Tommasi E., Medeiros, R. A.; Daemon R. F. Nogueira A. A. 1974. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, *Anais*, 1: 41-64.
- Selley, R.C. 1998. Elements of petroleum geology. Academic Press, San Diego, 470 p.
- Shepherd, T.J., Rankin, <sup>a</sup>H., Alderton, D.H.H. 1985. A Practical Guide to Fluid Inclusions Studies. Blackie and Son Ltd, New York, 239p.

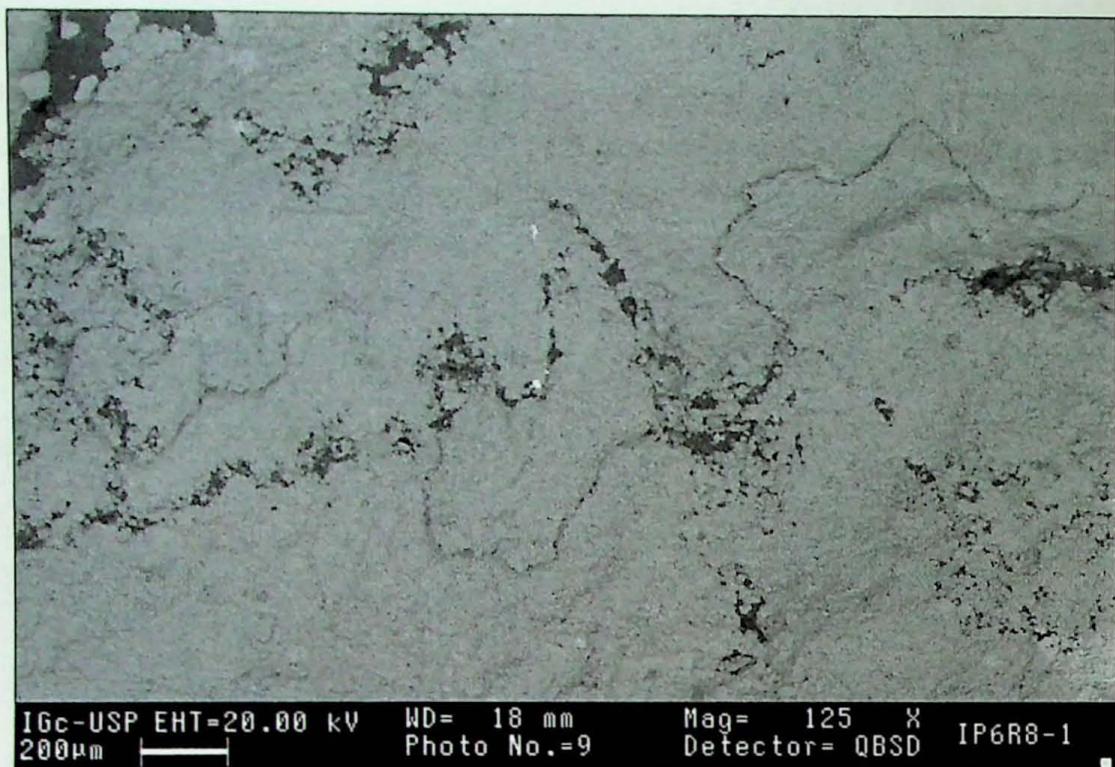
- Soares P.C. 1973. *O Mesozóico Gondwânico no Estado de São Paulo*. Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia e Mineralogia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Rio Claro, Rio Claro, 512 p.
- Souza I.V.A.F., Mendonça-Filho J.G., Menezes T.R. 2008. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Iratí. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2-suplemento): 138-148.
- Stewart K., Turner S., Kelley S., Hawkesworth C., Kirsten L., Mantovani M. 1996. 3-d,  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  geochronology in the Paraná continental flood basalt province. *Earth and Planetary Science Letters*, 143: 95-109.
- Suguió K., Salati E., Barcelos J. H. 1974. Calcários oolíticos de Taguáí (SP) e seu possível significado paleoambiental na deposição da Formação Estrada Nova. *Revista Brasileira de Geociências*, 4(3):142-166.
- Thomaz-Filho A., Mizusaki A.M.P., Antonioli L. 2008. Magmatism and Petroleum Exploration in the Brazilian Palaeozoic Basins. *Marine and Petroleum Geology*, 25: 143-151.
- Tucker M. E. 1982. The field description of sedimentary rocks, p.173.
- Zaine M.F. 1980. *Uma barreira geográfica no Paleozóico Superior na região de Fartura, SP*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 89 p.
- Zhang N., Tian Z., Leng Y.Y., Wang H.T., Song F.Q. & M. J.H. 2007. Raman characteristics of hydrocarbon and hydrocarbon inclusions. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 50(8): 1171-1178.

## ANEXOS

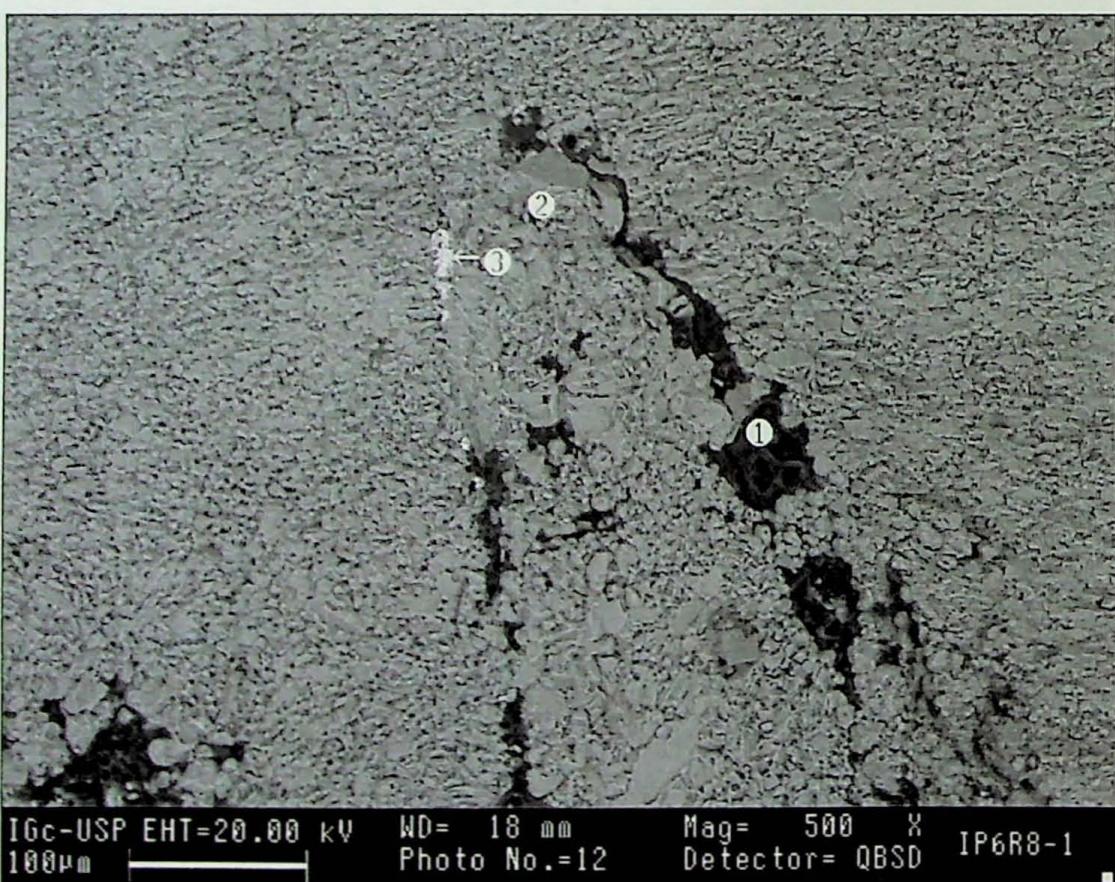
Figuras referentes à petrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises por EDS



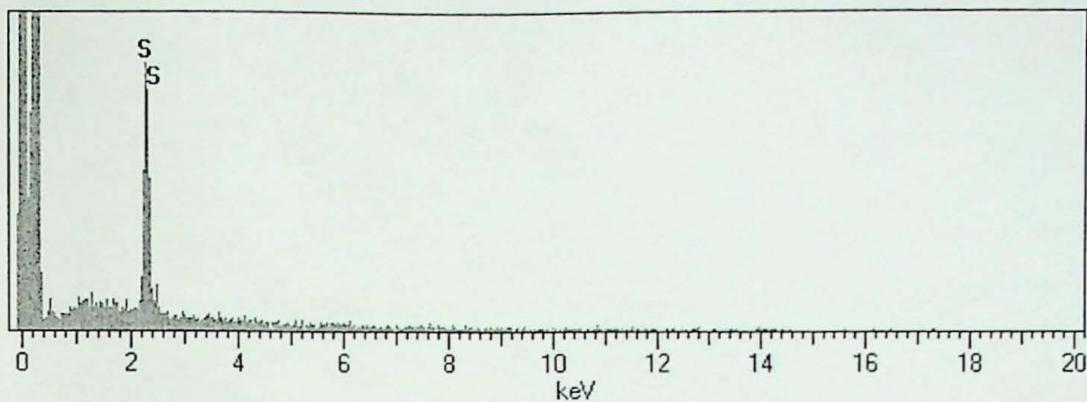
**Figura 1.** Veio carbonático de composição calcítica (pontos 2 e 3) com betume em porosidade secundária de dissolução da calcita (ponto 1). Imagem formada por elétrons retro-espalhados.



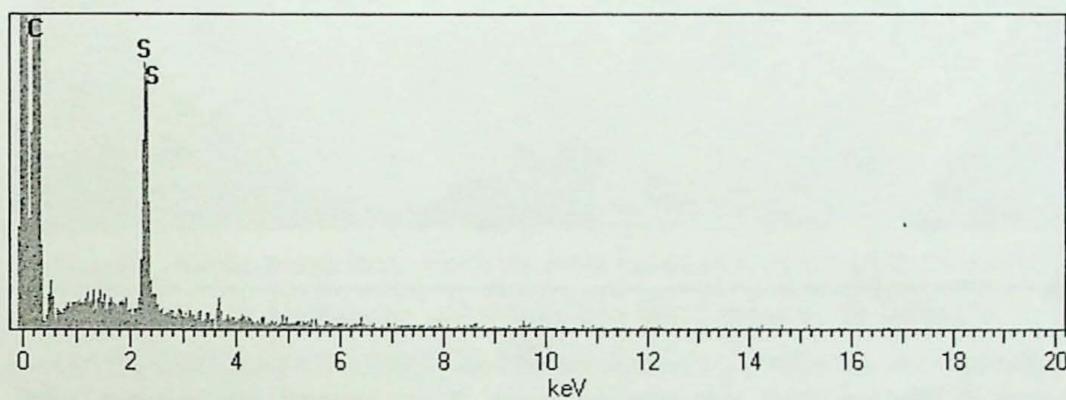
**Figura 2.** Veio de calcita com poros ao longo de estilólito preenchidos por betume. Imagem formada por elétrons retro-espalhados.



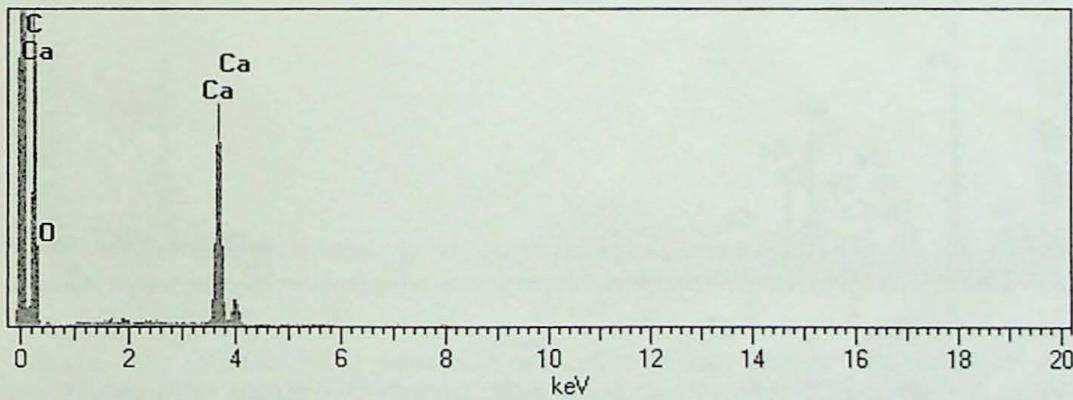
**Figura 3.** Veio de calcita com poros ao longo de estilólito preenchidos por betume e microcristais de apatita (ponto 3). Imagem formada por elétrons retro-espalhados.



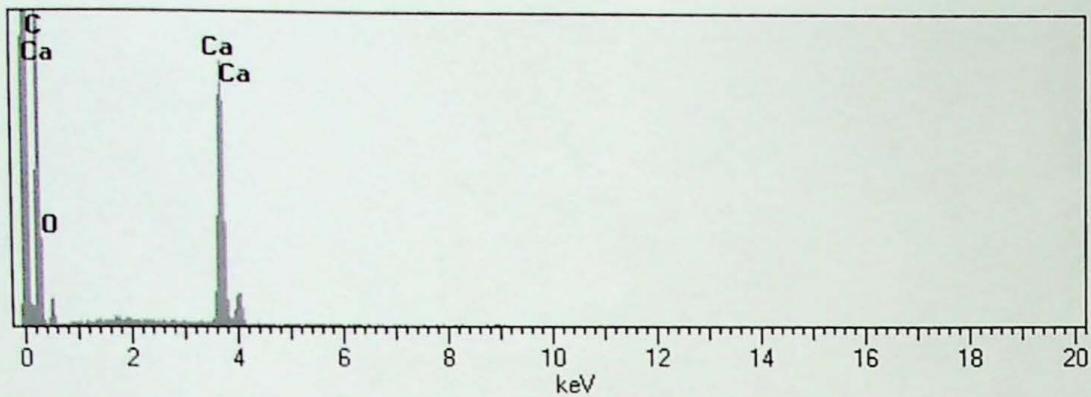
**Figura 4.** Gráfico EDS referente ao ponto 1 da imagem de elétrons retro-espalhados do veio de calcita (Figura 1), com indicação da presença de S.



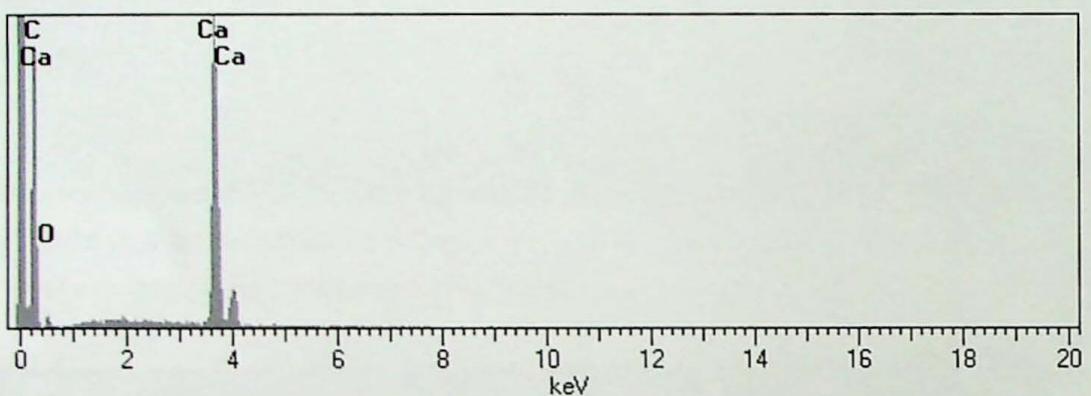
**Figura 5.** Gráfico EDS referente ao ponto 1 da imagem de elétrons retro-espalhados do estilólito (Figura 3) com indicação da presença de S.



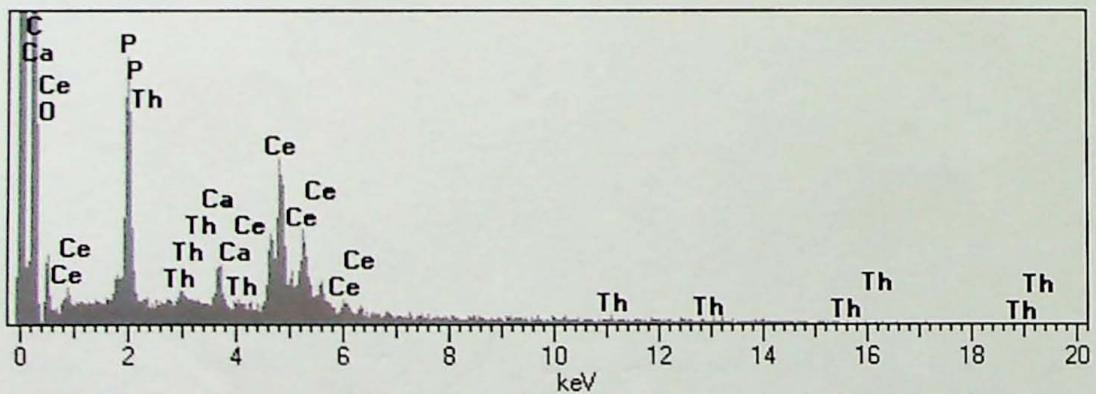
**Figura 6.** Gráfico EDS referente ao ponto 2 da imagem de elétrons retro-espalhados do veio de calcita (Figura 1), com indicação da presença de Ca, C e O.



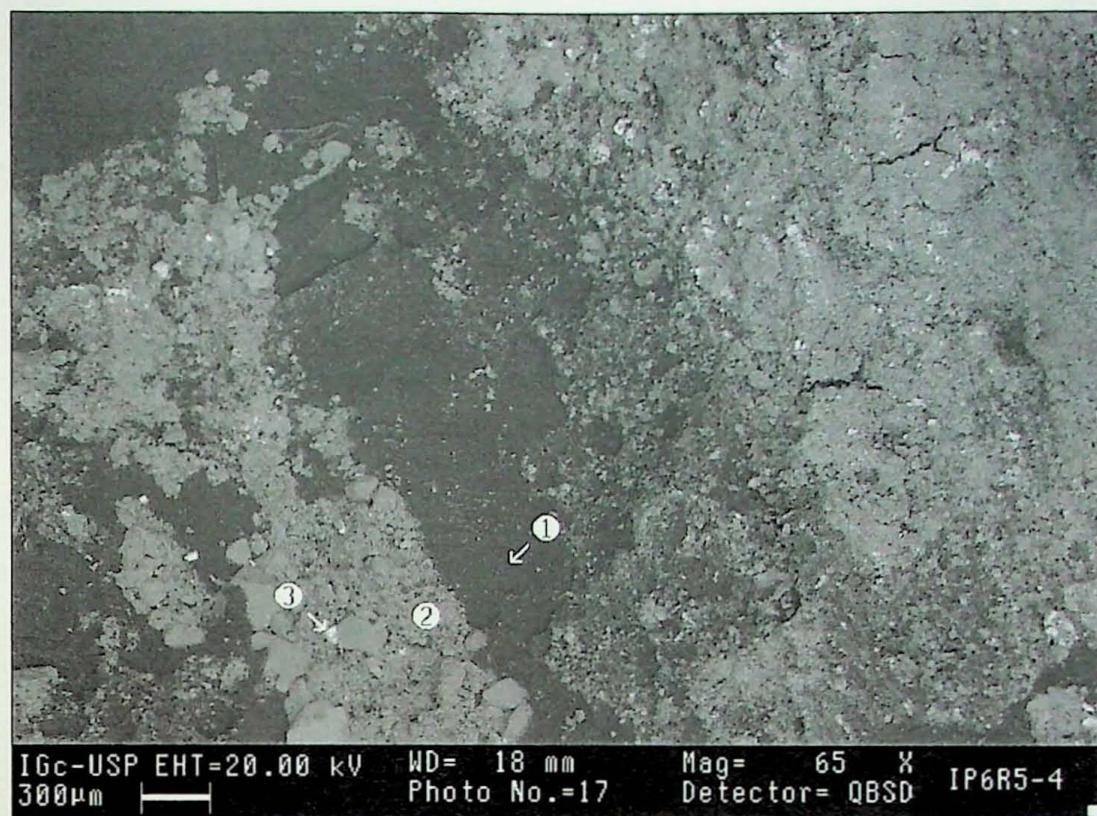
**Figura 7.** Gráfico EDS referente ao ponto 3 da imagem de elétrons retro-espalhados do veio de calcita (Figura 1), com indicação da presença de Ca, C e O.



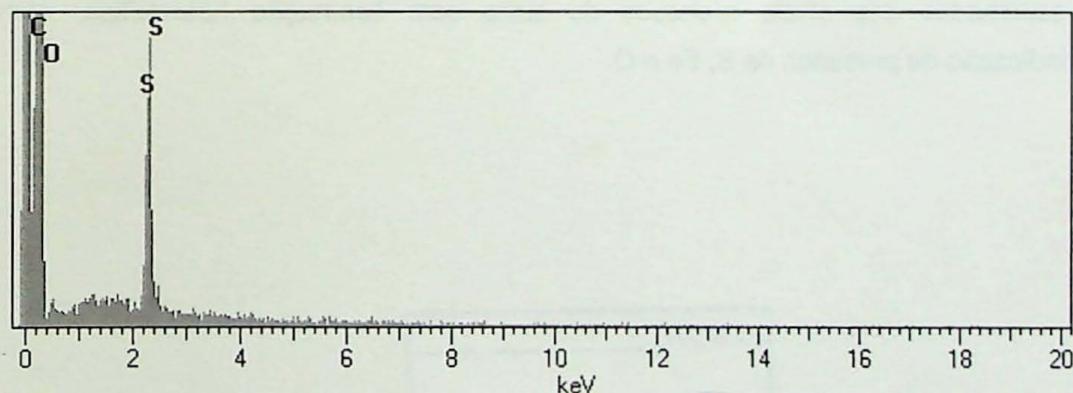
**Figura 8.** Gráfico EDS referente ao ponto 2 da imagem de elétrons retro-espalhados do estilólito (Figura 3) com indicação da presença de Ca, C e O.



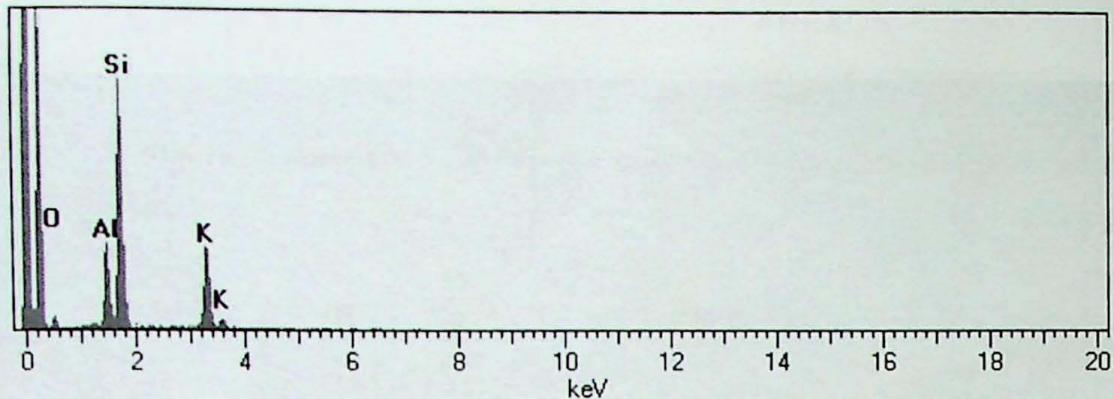
**Figura 9.** Gráfico EDS referente ao ponto 3 da imagem de elétrons retro-espalhados do estilólito (Figura 3) com indicação da presença de P, O e elementos terras raras.



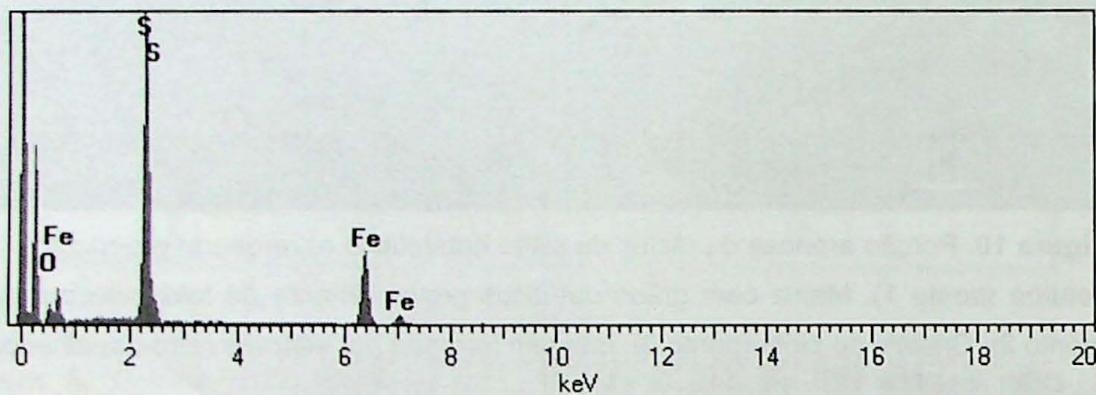
**Figura 10.** Porção arenosa da fácie de siltito heterolítico esverdeado preenchida por betume (ponto 1). Matriz com grãos detriticos provavelmente de feldspato ou mica (ponto 2). Cristais de pirita (ponto 3). Imagem formada por elétrons retro-espalhados.



**Figura 11.** Gráfico EDS referente ao ponto 1 da imagem de elétrons retro-espalhados dos níveis arenosos do siltito com laminação heterolítica, com indicação da presença de O e S.



**Figura 12.** Gráfico EDS referente ao ponto 2 da imagem de elétrons retroespalhados dos níveis arenosos do siltito com laminação heterolítica, com indicação da presença de Si, Al, K e O.



**Figura 13.** Gráfico EDS referente ao ponto 3 da imagem de elétrons retroespalhados dos níveis arenosos do siltito com laminação heterolítica, com indicação da presença de S, Fe e O.

