

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E  
AMBIENTAL**

**LAURO TIAGO SOUZA SANTOS**

**PALINOFÁCIES E GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO MESO-DEVONIANO: UMA  
CORRELAÇÃO ENTRE AS BACIAS DO PARANÁ E PARNAÍBA**

**SALVADOR**

**2017**

LAURO TIAGO SOUZA SANTOS

PALINOFÁCIES E GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO MESO-DEVONIANO: UMA  
CORRELAÇÃO ENTRE AS BACIAS DO PARANÁ E PARNAÍBA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Karina Santos Garcia

Coorientador: Profa. Dra. Consuelo Lima Navarro de Andrade

SALVADOR

2017

# PALINOFÁCIES E GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO MESO-DEVONIANO: UMA CORRELAÇÃO ENTRE AS BACIAS DO PARANÁ E PARNAÍBA

Lauro Tiago Souza Santos  
(Geólogo, Universidade Federal da Bahia, UFBA – 2014, Brasil)

Orientadora: **Profa. Dra. Karina Santos Garcia**  
Co-Orientadora: **Profa. Dra. Consuelo Lima Navarro de Andrade**

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

*MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE*

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA

\_\_\_\_\_ Profa. Dra. Karina Santos Garcia (UFBA)  
\_\_\_\_\_ Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Quiroz (UFBA)  
\_\_\_\_\_ Dra. Carolina Poggio de Almeida (Membro externo)  
\_\_\_\_\_ Dra. Maristela Bagatin Silva (UFPel)

Data da Defesa Pública: 29/09/2017

SALVADOR-BAHIA  
SETEMBRO/2017

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela proteção e pelas oportunidades de realizar mais um sonho.

A minha família, pelas orações, carinho, todo apoio e os ensinamentos que levarei por toda minha vida.

A minha orientadora Profa. Karina Santos Garcia e minha coorientadora Profa. Consuelo Lima Navarro de Andrade por todo o incentivo e apoio que auxiliaram na realização deste trabalho.

A todos os componentes e professores do NEA/LEPETRO/UFBA que me acolheram e foram também conselheiros durante esse trabalho.

Um agradecimento especial ao Prof. Antônio Fernando de Souza Queiroz, Prof. José Roberto Cerqueira, Prof. Cícero da Paixão Pereira, da Universidade Federal da Bahia, ao Prof. Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro, da Universidade Federal do Norte Fluminense (UENF), ao Prof. Elvio Bosetti, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao Prof. Jefferson Mortatti, do Cena (USP), a Profa. Tereza Regina Machado Cardoso, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, por todas as orientações que auxiliaram no desenvolvimento deste estudo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado concedida.

A BG E&P BRASIL LTDA; atual subsidiária da Shell, pelo apoio à pesquisa e financiamento da ANP por meio do regulamento de coleta de P & D; ao LEPETRO / IGEO / UFBA pelo apoio técnico e científico.

A todos os colegas do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO).

Aos meus amigos que compartilham comigo momentos importantes da vida.

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi caracterizar através de análises de geoquímica orgânica e de estudo palinológico a matéria orgânica presente em 30 amostras de duas seções de afloramentos da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná e correlacioná-la com dados extraídos da literatura dos folhelhos de afloramento da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba. Foram coletadas amostras de forma sistemática, espaçadas de metro a metro, em perfis, recolhidas de duas seções em afloramentos da Formação Ponta Grossa situados no ramal ferroviário Ponta Grossa – Paranaguá, da borda leste da Bacia do Paraná e na rodovia PR 340, nas proximidades do município de Tibagi, PR. As análises petrográficas foram realizadas em Microscópio *ZEISS AXIO Imager.A1m*. Para a classificação dos constituintes orgânicos, foram montadas lâminas que foram analisadas sob luz branca transmitida e sob o modo fluorescência. O Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado com o auxílio de um Analisador Elementar LECO. Os picos S1, S2, Índice de Hidrogênio (IH), índice de oxigênio (IO) e Tmax foram determinados em equipamento Pirolisador *Rock-Eval*. Para as amostras da Formação Ponta Grossa o COT variou de 0,19 a 1,82%. O comportamento geoquímico no aumento dos valores de COT em direção ao topo das seções mostrou uma tendência que sugere as primeiras evidências de subida do nível relativo do mar. O querogênio das amostras foi classificado como sendo II / III, III e IV. As amostras apresentam, em grande parte, valores de Tmax entre 440°C a 443°C e permitem classificar o querogênio na faixa de início de janela de geração de hidrocarbonetos. Alguns valores de Tmax mais elevados mostram que pontos da seção provavelmente podem estar associados a efeito de intrusivas, apesar de estarem associados a baixos valores de S2 e podem não ser confiáveis. Para a Formação Pimenteiras os dados utilizados mostraram teores maiores de COT e melhor qualidade do querogênio, e as amostras estão em estágio de imaturidade para a geração de hidrocarbonetos. Os valores de Índice de Coloração de Esporos (ICE) para a Formação Ponta Grossa ficaram entre 4,0 a 4,5 para seção Fazenda Rivadavia e para o início da seção Tibagi-Telêmaco Borba e valores de 8,0 a 8,5 para o topo da seção Tibagi-Telêmaco Borba. Na base das seções da Formação Ponta Grossa, a concentração de constituintes orgânicos de origem terrestre mostrou-se maior que a concentração desses constituintes no topo. Com isso, a concentração de constituintes orgânicos de origem marinha cresce em direção ao topo dessas seções. Isso sugere que, conforme afloramentos estudados, o início de possíveis eventos de ingresso marinhada da Formação Ponta Grossa, são semelhantes aos processos de subida de nível de base da Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba).

**Palavras-chave:** Formação Ponta Grossa, Formação Pimenteiras, matéria orgânica e análises geoquímicas.

## ABSTRACT

The objective of this study was to characterize through organic geochemical analyses and palynological study the organic matter present in 30 samples from two outcrops of the Ponta Grossa Formation, Paraná Basin and to correlate it with data extracted from the literature on the outcrop shales of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin. Samples were collected systematically, spaced from meter to meter, in profiles, retrieved from two sections on outcrops of the Ponta Grossa Formation situated on the Ponta Grossa - Paranaguá railway line, on the eastern border of the Paraná Basin and on the PR 340 highway, in the vicinity of the municipality of Tibagi, PR. The petrographic analyzes were performed in ZEISS AXIO Imager.A1m Microscope. For the classification of the organic constituents, slides were assembled and analyzed under white light and under fluorescence mode. Total Organic Carbon (TOC) was determined with the aid of an Elemental Analyzer. The peaks S1, S2, Hydrogen Index (HI), Oxygen Index (OI) and Tmax were determined in Rock-Eval pyrolyzer equipment. For samples from the Ponta Grossa Formation the TOC ranged from 0.19 to 1.82%. The geochemical behavior in increasing TOC values towards the top of the sections showed a possible trend of first evidence of sea level rise. The kerogen of the samples was classified as II / III, III and IV. The samples have, in large part, values of Tmax between 440°C and 443°C and allow to classify the kerogen in the beginning of hydrocarbons generation window. Some higher Tmax values show that section points are likely to be associated with intrusive effects, although they are associated to low S2 values and may not be trusted. For the Pimenteiras Formation, the data showed better TOC concentrations and better kerogen quality, but the samples are in the immature stage for hydrocarbons generation. The values of Spore Coloration Index (SCI) for the Ponta Grossa Formation were between 4.0 to 4.5 for the Fazenda Rivadavia and for the beginning of the section Tibagi-Telemaco Borba and values of 8.0 to 8.5 for the top of the Tibagi-Telêmaco Borba section. At the base of the sections of the Ponta Grossa Formation, the concentration of organic constituents of terrestrial origin were higher than the concentrations of these constituents at the top. With this, according to outcrops studied, the beginning of possible events of marine ingress of the Ponta Grossa Formation, are similar to the baseline processes of the Pimenteiras Formation (Parnaíba Basin).

**Keywords:** Ponta Grossa Formation, Pimenteiras Formation, Organic Matter and Geochemical Analyses.

## LISTA DE ABREVIATURAS

CAPES: Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior

CG/EM: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

CG: Cromatografia Gasosa

COT: Carbono Orgânico Total

EST: esteranos

Fm.: Formação

FZR: Seção Fazenda Rivadávia

ICE: Índice de Coloração de Esporomorfos

IH: Índice de Hidrogênio (mg HC/g COT)

IO: Índice de Oxigênio (mg CO<sub>2</sub>/g COT)

LENEP: Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo

m: metros

cm: centímetros

mL: mililitros

mm: milímetros

MOA - Matéria Orgânica Amorfa

NEA: Núcleo de Estudos Ambientais da Universidade Federal da Bahia.

NSO: nitrogênio, enxofre e oxigênio.

PDB: padrão internacional Pee Dee Belemnite

POSPETRO: Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente

PR: Paraná

Tmax (°C): Temperatura de geração máxima de hidrocarboneto durante a Pirólise Rock Eval

TTB: Seção Tibagi – Telêmaco - Borba

TO: Tocantins

TPP: poliprenóides tetracíclicos

TR: terpanos tricíclicos

UFBA: Universidade Federal da Bahia

USP: Universidade de São Paulo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>BACIAS ESTUDADAS.....</b>	<b>9</b>
2.1	BACIA DO PARANÁ.....	9
2.2	BACIA DO PARNAÍBA.....	11
<b>3</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>14</b>
3.1	MATÉRIA ORGÂNICA.....	14
3.2	PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES.....	15
<b>3.2.1</b>	<b>Carbono Orgânico Total (COT).....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Análise de Pirólise <i>Rock-Eval</i>.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Palinofácies.....</b>	<b>16</b>
3.3	QUALIDADE E MATURAÇÃO TÉRMICA.....	21
<b>3.3.1</b>	<b>Análise qualitativa da Matéria Orgânica por Fluorescência.....</b>	<b>21</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Índice de Coloração de Esporo (ICE).....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
4.1	OBJETIVO GERAL.....	23
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
<b>5</b>	<b>Materiais e Métodos.....</b>	<b>24</b>
5.1	ÁREA DE ESTUDO.....	24
5.2	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	27
<b>5.2.1</b>	<b>Carbono Orgânico Total (COT).....</b>	<b>27</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Isótopos Estáveis de Carbono.....</b>	<b>28</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Pirólise <i>Rock Eval</i>.....</b>	<b>28</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Extração <i>Soxhlet</i>.....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Cromatografia preparativa.....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.6</b>	<b>Palinofácies.....</b>	<b>30</b>
<b>5.2.7</b>	<b>Apresentação de texto científico.....</b>	<b>32</b>

<b>6</b>	<b>PALINOFÁCIES E GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO MESO-DEVONIANO: UMA CORRELAÇÃO ENTRE AS BACIAS DO PARANÁ E PARNAÍBA, BRASIL..</b>	<b>34</b>
6.1	INTRODUÇÃO .....	35
6.2	GEOLOGIA .....	36
6.3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
6.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
<b>6.4.1</b>	<b>Potencial de geração e Tipo de Querogênio .....</b>	<b>39</b>
<b>6.4.2</b>	<b>Biomarcadores Saturados .....</b>	<b>43</b>
<b>6.4.3</b>	<b>Isótopos Estáveis de Carbono .....</b>	<b>45</b>
<b>6.4.4</b>	<b>Parâmetros de Maturação .....</b>	<b>46</b>
<b>6.4.5</b>	<b>Palinofácies .....</b>	<b>47</b>
6.5	CONCLUSÃO .....	53
6.6	AGRADECIMENTOS .....	53
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>56</b>
	<b>APÊNDICE A – FICHA DE CONTAGEM PALINOFÁCIES E ICE .....</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que depósitos no Devoniano na América do Sul são também constituídos por bacias de sedimentação em ambiente marinho que nesse período foram interligados durante eventos de subida do nível de base (GRAHN, 2006; TRINDADE et al., 2015; DI PASQUO et al., 2015). Durante o Devoniano um extenso mar epicontinental inundou a Bacia do Paraná, assim como outras grandes bacias cratônicas do interior brasileiro, a exemplo da Bacia do Parnaíba, Amazonas e Solimões (TRINDADE et al., 2015). Eventos regressivos-transgressivos no Devoniano também são registrados e estudados em outros lugares do mundo (LARGE, 1967; ALEKSEEV et al., 1996; ACHAB et al., 1997; GRAHN et al., 2013; TRINDADE et al., 2015; RUBINSTEIN et al., 2016; CRAIGIE et al., 2016). Grahn, Melo e Loboziak (2006) reconheceram biozonas semelhantes entre a Bacia do Parnaíba e Bacia Amazônica pré-Carbonífero, bem como outras bacias do Gondwana Ocidental.

Em ambientes deposicionais marinhos, a tendência proximal-distal é um dos principais fatores que controlam a distribuição do querogênio nas formações. Grandes quantidades de matéria orgânica podem ser preservadas devido a ambientes de baixa energia e elevada taxa de produção de matéria orgânica (TRINDADE et al., 2015). Com isso, a análise de palinofácies e o estudo do querogênio são conhecidos por serem uma ferramenta eficaz no estudo das partículas orgânicas e a sua distribuição pode refletir as alterações que ocorrem nos paleoambientes deposicionais (TRINDADE et al., 2015). Essas alterações podem ter influência local ou global.

No estudo do querogênio, tem sido utilizado a integração de técnicas de microscopia e geoquímica orgânica (Carbono Orgânico Total, Pirólise *Rock-Eval*, Biomarcadores, Isótopos Estáveis de Carbono etc.) (BALBINOT, 2008; MENEZES et al., 2008; FERREIRA, 2009; DELGADO, 2012; TRINDADE, 2015; MENDES, 2015; ANDRADE, 2015; ATFY, 2016). Dentre tantas técnicas aplicadas à caracterização quantitativa e qualitativa, os parâmetros supracitados permitem inferir o tipo de querogênio das rochas, o potencial de geração de hidrocarbonetos e o grau de maturação térmica (TISSOT; WELTE, 1984). A caracterização da matéria orgânica em rochas sedimentares é importante na avaliação do potencial petrolífero de bacias sedimentares (HUC, 1990).

Segundo Tyson (1995) a utilização dessas técnicas requer entendimento dos fatores ambientais que controlaram a distribuição e decomposição da matéria orgânica. Inclui também a compreensão dos fatores que influenciam sua preservação, dos processos geoquímicos e físicos que modificam a matéria orgânica durante sua incorporação nas rochas

associados à complexa interação entre a origem, o transporte e a deposição das partículas orgânicas.

Os estudos científicos detalhados que analisam o paleoambiente de deposição utilizando palinologia, que estão disponíveis no domínio público, ainda são poucos (ATFY, 2016) e são técnicas relativamente recentes (TYSON, 1995). Logo, a escolha do tema, aqui abordado, se deve à atualização dos dados de trabalhos publicados referentes ao Meso-Devoniano da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná, em especial do seu potencial para geração de hidrocarbonetos e a contribuição com informações novas que podem inferir uma correlação paleoambiental com seção de mesma idade da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba.

Com isso, a análise de palinofácies e estudo do querogênio são ferramentas importantes por serem eficazes no estudo das partículas orgânicas e sua distribuição reflete as alterações paleoambientais (TRINDADE et al., 2015), que podem ter influência local ou global. Com a caracterização das palinofácies é possível determinar a composição dos componentes orgânicos, o grau de maturação térmica registrado nas rochas e o contexto paleoambiental (FERREIRA, 2009). Para essas bacias as referidas informações são importantes para a compreensão de variações no ambiente deposicional e a possível interação entre essas bacias durante o Meso-Devoniano.

## 2 BACIAS ESTUDADAS

Inicialmente serão descritas as características principais da evolução da Bacia do Paraná e Bacia do Parnaíba.

### 2.1 BACIA DO PARANÁ

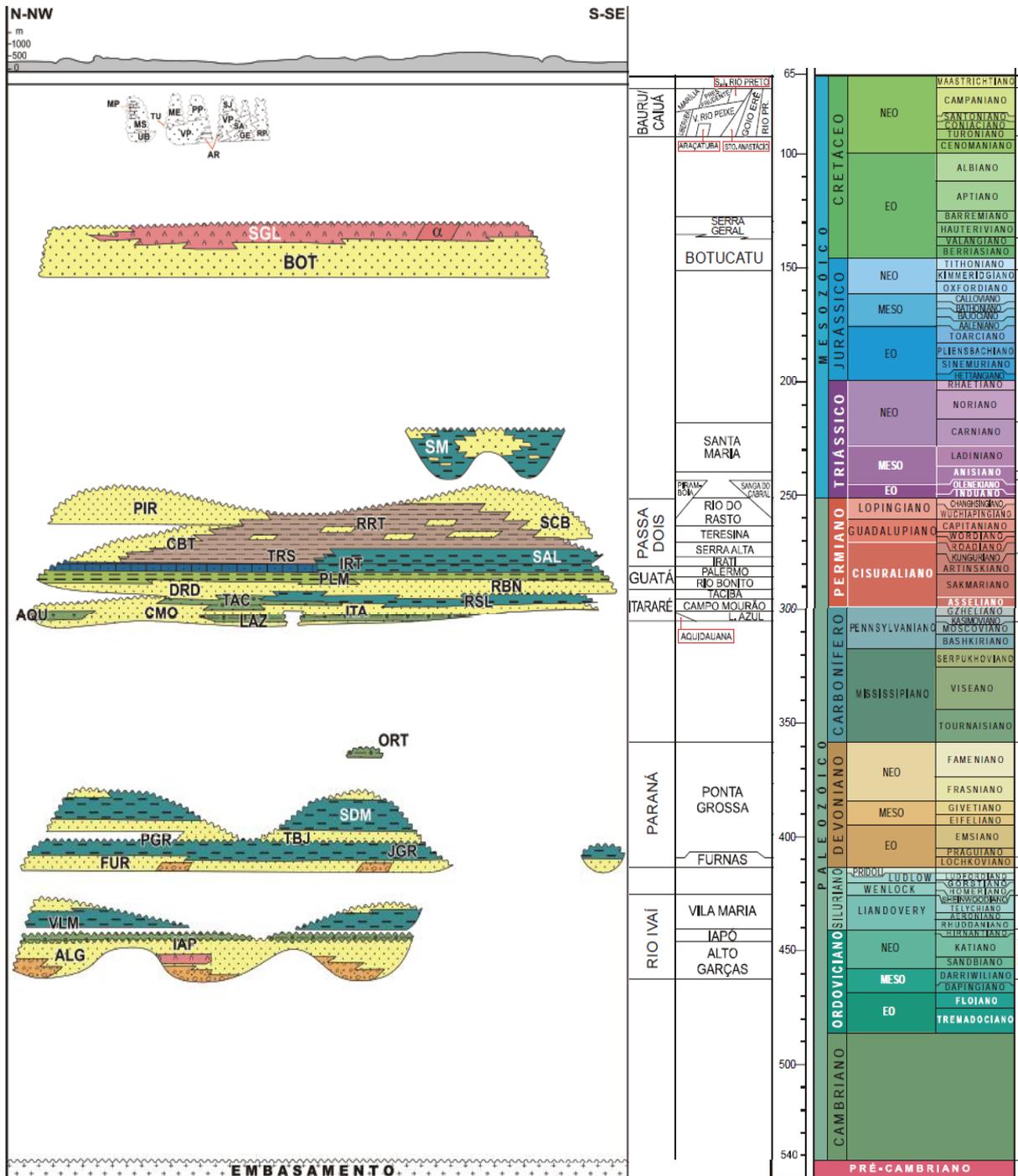
A Bacia do Paraná é uma ampla área sedimentar sul-americana que inclui porções territoriais do Brasil, Paraguai, Argentina e do Uruguai (GERRIENNE et al., 2001; MILANI et al., 2007), desenvolvida por depressão marginal, passando a depressão interior devido à obstrução da margem aberta (KINGSTON et al., 1983).

O seu registro estratigráfico compreende um pacote sedimentar-magmático que Milani (1997) reconheceu estratigraficamente com seis unidades na forma de pacotes rochosos: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo), ilustrado na figura 1. As três primeiras supersequências são representadas por sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivos-regressivos, como os eventos mencionados anteriormente, que estão ligados a oscilação do nível do mar no Paleozoico e as demais correspondem a pacotes de sedimentos continentais com rochas ígneas associadas (MILANI et al., 2007).

A seção do Devoniano da Bacia do Paraná foi dividida em duas unidades. A primeira corresponde a um pacote arenoso na porção inferior (Formação Furnas), e a segunda unidade é um pacote pelítico sobreposto (Formação Ponta Grossa). O contato entre as formações Furnas e Ponta Grossa é uma superfície bem definida, produzida durante uma rápida inundação do sistema costeiro (GERRIENNE et al., 2001). Apresenta espessura aproximada de 800 metros na região oeste do Estado do Paraná, similar a porções orientais nas quais ocorrem intervalos do Devoniano em superfície. A base do pacote devoniano coincide com uma superfície de discordância regular e aplainada, e o topo é associado à outra discordância regional desenvolvida no final do Devoniano e sobretudo no Carbonífero (MILANI et al., 2007). Em superfície, a porção mais superior da Formação Furnas mostra uma mudança gradual que indica um aumento contínuo de argilosidade, evidenciando uma passagem gradual para a Formação Ponta Grossa. As “camadas de transição” com arranjo granodecrescente indicam na base o típico arenito da Formação Furnas e terminam em algumas dezenas de metros acima com folhelhos da Formação Ponta Grossa. A Formação Ponta Grossa é representada por três membros: Jaguariaíva, Tibagi e São Domingos (MILANI et al., 2007). O inferior, representado por folhelhos contendo lentes de arenito fino com

estratificações retrabalhadas por onda e à cima, ocorre folhelho preto laminado e carbonoso que configura um importante marco de correlação estratigráfica, além de bom potencial gerador de hidrocarbonetos gasosos. O membro Tibaji, areno-siltico, reflete contexto regressivo de progradação de sistema deltaico (ANDRADE; CAMARGO, 1982). O membro São Domingos, predominantemente pelítico, demonstra nova inundação, que fecha o registro do Devoniano (MILANI et al., 2007).

Figura 1 - Coluna estratigráfica da bacia sedimentar do Paraná



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

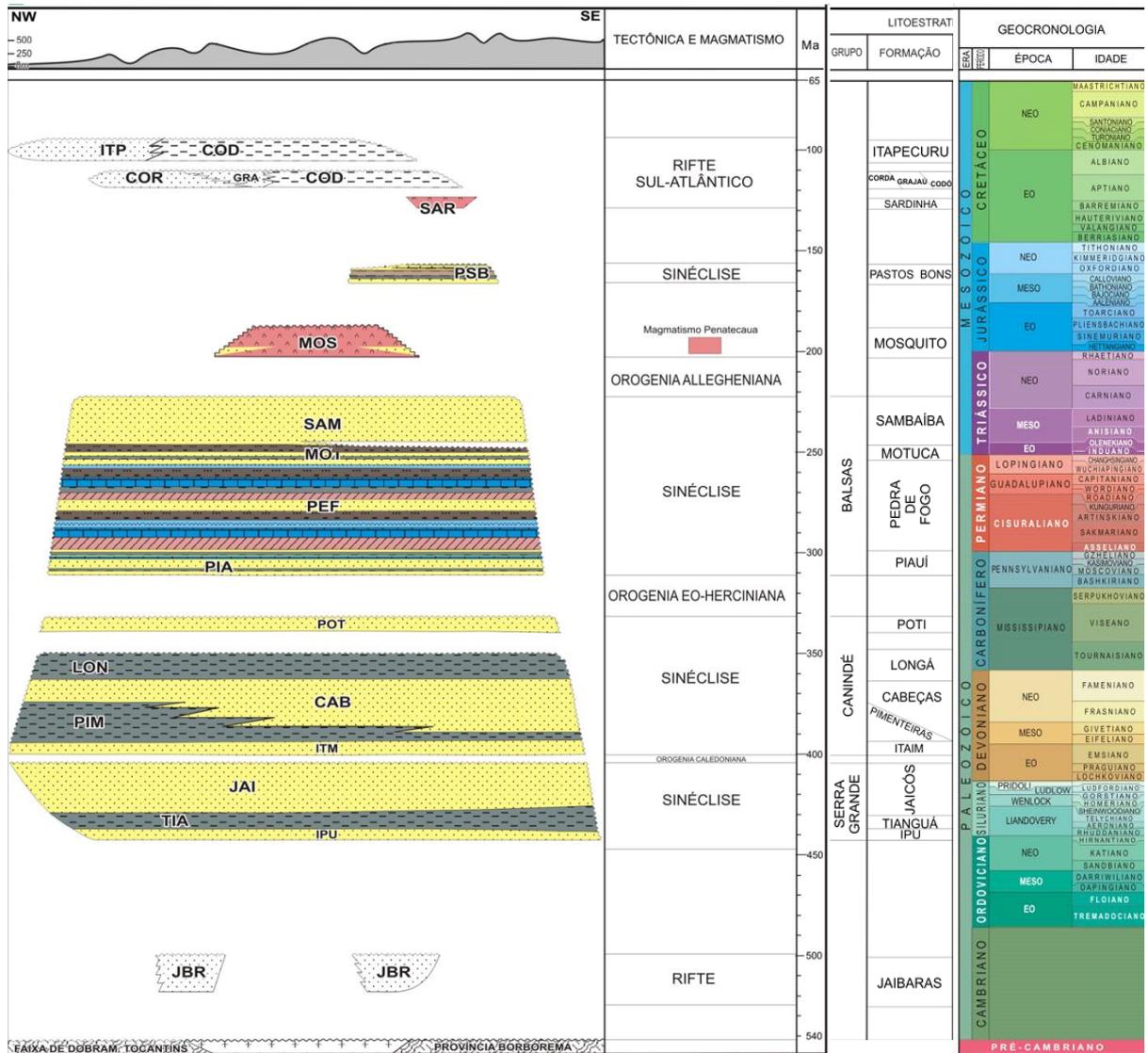
A supersequência Paraná constitui o segundo ciclo transgressivo-regressivo do registro estratigráfico da Bacia do Paraná, e o pacote Ponta Grossa é interpretado como marinho com seção predominantemente pelítica, correspondendo às variações eustáticas localmente pontuadas por progressões arenosas (FÚRFARO et al., 1973; OLIVEIRA, 1997; SILVA et al., 2003).

## 2.2 BACIA DO PARNAÍBA

O Paleozóico na Bacia do Parnaíba é representado por três sequências de deposição: Siluriano, Devoniano e Carbonífero-Triássico (TRINDADE et al., 2015). A Bacia do Parnaíba ocupa uma porção noroeste do Nordeste brasileiro sendo resultado de fraturas interiores, produzidas por esforços distensionais e depressão interior, causadas por movimentos verticais (SILVA et al., 2003). Essa bacia desenvolveu-se sobre um embasamento continental durante o estágio de estabilização da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA; CARNEIRO, 2000). A sucessão de rochas sedimentares e magmáticas pode ser disposta em cinco supersequências: Siluriana, Mesodevoniana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea, que são delimitadas por discordâncias que têm gênese em parte associadas às flutuações dos elevados níveis eustáticos dos mares epicontinentais do Paleozóico (Figura 2). A sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera aflora nas regiões leste e sudoeste da bacia. Seus estratos foram depositados discordantemente sobre a sequência mais antiga. Essa sequência é composta pelo Grupo Canindé, dividido em quatro formações: i) Fm. Itaim depositada em ambientes plataformais e deltaicos; ii) Fm. Pimenteiras depositada em ambiente plataformal dominado por tempestade; iii) Fm. Cabeças depositada em ambiente plataformal dominado por marés e fluvio-estuarino periglacial; iv) Fm. Poti depositada em ambiente de deltas e plataformal dominado por maré e tempestade (DELLA FÁVERA, 1990).

A Formação Pimenteiras consiste, principalmente, de folhelhos cinza-escuro a pretos, esverdeados, em parte bioturbados. São folhelhos ricos em matéria orgânica e representam importante ingresso marinha na bacia (VAZ et al., 2007). Os primeiros trabalhos de palinologia divulgaram a primeira tabela cronoestratigráfica para o Devoniano da Bacia do Parnaíba, e mostra a correlação entre os palinomorfos em diferentes amostragens, estabelecendo intervalos bioestratigráficos para essa bacia com a identificação de microfósseis marinhos, acritarcas e quitinozoários que possuem nítida diferenciação morfológica.

Figura 2 - Coluna estratigráfica da bacia sedimentar do Parnaíba



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

Do Ensiano ao Fameniano da Formação Pimenteiras, prevalecem palinórfos marinhos, sugerindo um paleoambiente deposicional marinho, mas sob influência deltaica devido a entrada de material terrígeno fortemente controlado pela entrada fluvial em ambiente marinho raso (TRINDADE et al., 2015). No Meso e Neodevoniano as formas de quitinozoários e acritarcas se diversificam, e seu declínio e extinção global no Devoniano é também um bioevento identificado mundialmente. Com a base da Fm. Pimenteiras colocada no Efeliano, observa-se que os quitinozoários apresentam maior percentagem de espécies no Eodevoniano (GRAHN, 1992) e no final do Devoniano inicia as associações de esporórfos. Souza (2007) estudou as palinofácies em amostras de poço da borda leste da

bacia e identificou uma influência deltaica nas condições deposicionais e baixo potencial gerador de hidrocarbonetos, assim como tendências regressivas e transgressivas a partir do decréscimo ou incremento no conteúdo de palinomorfos marinhos, COT e IH.

Os estudos abordados revelam que é possível a aplicabilidade dos métodos de Geoquímica Orgânica e Palinofácies na caracterização de rochas com potencial de geração de hidrocarbonetos. Além disso, essas ferramentas assumiram grande importância tanto na caracterização do potencial gerador quanto na caracterização paleoambiental e deposicional de pacotes sedimentares (MENEZES, 2008).

Para o presente estudo foram selecionadas amostras de folhelhos de afloramentos da Formação Ponta Grossa na borda leste da Bacia do Paraná, no Estado do Paraná e dados de amostras já coletadas em afloramento da Formação Pimenteiras na borda oeste da Bacia do Parnaíba, no Estado do Tocantins. Assim, o presente trabalho contribuirá para a atualização das informações sobre a palinologia e geoquímica orgânica das seções do Meso-Devoniano na Bacia do Paraná, bem como as variações no ambiente deposicional e sua correlação com o Meso-Devoniano da Bacia do Parnaíba.

### 3 ESTADO DA ARTE

A seguir, serão contextualizadas as principais classificações científicas que auxiliam no entendimento do paleoambiente deposicional e potencial gerador de uma rocha.

#### 3.1 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica presente nas rochas sedimentares é resultante da acumulação de restos de plantas terrestres e organismos planctônicos e bactérias no ambiente de sedimentação. A preservação desse material depende da produção de matéria orgânica, ambientes de baixa energia e anoxia. Esses locais geralmente correspondem a lagos e ambientes marinhos de circulação restrita. A matéria orgânica se transforma no querogênio através de processos biogeoquímicos, e passa por diversas alterações devido ao aumento progressivo do soterramento e da temperatura. Dessa forma o querogênio pode ser classificado como imaturo, maturo ou senil, dependendo do seu estágio térmico de maturação da matéria orgânica (TISSOT; WELTE, 1984).

A quantidade e composição da M.O. dentro das rochas sedimentares podem variar verticalmente e lateralmente, e indicar o potencial na geração de hidrocarbonetos (PETERS; CASSA, 1994). A proporção desses elementos depende da origem, estado de preservação, idade e evolução térmica da matéria orgânica (COELHO et al., 2014). Considerando uma visão paleoambiental, a caracterização de fácies orgânicas pode identificar modificações de ciclos relacionados a eventos subida ou descida do nível de base.

O tipo querogênio é determinado pelo Índice de Hidrogênio (IH), obtido pela relação  $S2/COT$  (mg HC/g COT), e pelo Índice de Oxigênio (IO), obtido pela relação  $S3/COT$  (mg  $CO_2/g$  COT) (BALBINOT, 2008). Conforme mostrado no quadro 1, essa matéria orgânica pode ser classificada em, pelo menos, quatro tipos principais de querogênio para a geração de hidrocarbonetos, na ordem decrescente da razão H/C e O/C. A variação na classificação do querogênio inicialmente foi associada às configurações geológicas específicas (TISSOT e WELTE, 1984). Querogênio Tipo I exibe alto potencial de geração de hidrocarbonetos líquidos, o que diminui no querogênio tipo II, enquanto o potencial do querogênio tipo III é apenas moderado, embora ainda possa gerar gás em maiores profundidades (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012) e o tipo IV composto por matéria orgânica retrabalhada e oxidada sem potencial para geração.

**Quadro 1** - Tipos de querogênio e carácter principal dos produtos

Tipo de Querogênio	IH (mgHC/atômico)	S2/S3	H/C atômico	Principal produto
I	>600	>15	>1,5	Óleo
II	300-600	10-15	1,2-1,5	Óleo
II/III	200-300	5-10	1,0-1,2	Óleo-Gás
III	50-200	1-5	0,7-1,0	Gás
IV	<50	<1	<0,7	Nenhum

<sup>a</sup> Com base em rochas geradoras termicamente imaturas. Os intervalos são aproximados. <sup>b</sup> Tipo II/III Designa querogênios com composição entre os tipos II e III, que mostram um IH intermediário.

Fonte: Peters e Cassa (1994).

## 3.2 PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES

Nessa seção será descrito as principais classificações que auxiliaram na caracterização das rochas.

### 3.2.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O COT corresponde à quantidade de carbono orgânico contido nas rochas sedimentares, considerando tanto a matéria orgânica solúvel (betume) quanto a insolúvel (querogênio) (BALBINOT, 2008; DELGADO, 2012). A abundância da M.O. pode ser avaliada pelo percentual do COT. O COT consiste em um parâmetro que pode determinar a possibilidade da rocha ser ou não propensa à geração de hidrocarbonetos (seja óleo ou gás). A abundância de M.O. nos sedimentos geralmente é expressa como porcentagem do carbono orgânico, e o teor de M.O. na rocha dependem da fonte, preservação, sua idade e efeitos de maturação térmica (JARVIE, 1991). Os dados quantitativos dos resultados do COT podem fornecer informações do potencial de geração dos hidrocarbonetos (COELHO et al., 2014).

### 3.2.2 Análise de Pirólise *Rock-Eval*

A técnica simula o processo de alteração térmica do querogênio na ausência de oxigênio (BALBINOT, 2008). Possibilita avaliar a qualidade (Quadro 2) e nível de maturação da matéria orgânica. Os componentes orgânicos podem gerar óleo e gás em diferentes quantidades. Os dados de pirólise são obtidos pela detecção de voláteis liberados em três fases de temperaturas crescentes. Permitem obtenção de parâmetros como: i) pico S1, que corresponde aos hidrocarbonetos livres presentes na rocha gerados na natureza e anteriormente contidos na amostra; ii) o pico S2 representa os hidrocarbonetos derivados da pirólise, ou seja, o potencial que a rocha tem para gerar hidrocarbonetos; iii) o pico S3, associado ao dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) liberado pela matéria orgânica da rocha durante o aquecimento e Tmax que indica a temperatura de geração máxima de hidrocarbonetos na

pirólise e pode ser útil para avaliação do grau de maturidade do querogênio (BALBINOT, 2008).

**Quadro 2** - Parâmetro geoquímico de potencial de rochas imaturas

Potencial	Matéria Orgânica			Betume (ppm)	Hidrocarbonetos (ppm)
	COT	Pirólise de <i>Rock Eval</i>			
	(%)	S1 <sup>a</sup>	S2 <sup>b</sup>		
Pobre	0-0,5	0-0,5	0-2,5	0-500	0-300
Regular	0,5-1	0,5-1	2,5-5	500-1000	300-600
Bom	1-2	1-2	5-10	1000-2000	600-1200
Muito bom	2-4	2-4	10-20	2000-4000	1200-2400
Excelente	>4	>4	>20	>4000	>2400

<sup>a</sup>mgHC/g rocha seca destilada por Pirólise. <sup>b</sup>mgHC/g rocha craqueada do querogênio por Pirólise.

Fonte: Peters e Cassa (1994).

### 3.2.3 Palinofácies

A base de petrologia orgânica é a microscopia óptica, que inclui luz branca transmitida, luz branca refletida e modo fluorescência (UV e excitação por luz azul) para Palinofácies e, quando possível, o Índice de Coloração de Esporos (ICE). O estudo da matéria orgânica por luz transmitida é complementar para o seu diagnóstico. Uma fácies orgânica é principalmente uma mistura de matéria orgânica complexa e heterogênea. Essa mistura de matéria orgânica depende da sua origem, da natureza (planctônicos e biomassa bacteriana, plantas terrestres ou material orgânico retrabalhado), da produtividade orgânica, das condições físico-químicas e da evolução térmica que acompanha a subsidência de sedimentos (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012). Esses tipos de observações são focados no estudo de palinofácies, que consiste na descrição dos componentes observados nos resíduos palinológicos (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012).

A análise de palinofácies envolve o estudo integrado de todos os aspectos dos constituintes orgânicos para refletir um conjunto específico de condições ambientais que podem ser associados com o potencial de geração de hidrocarbonetos (TYSON, 1995). Essa descrição consiste na observação da matéria orgânica contida no sedimento, após remoção da matriz mineral pela acidificação com ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF) (DURAN, 1980; TYSON, 1995; COELHO et al., 2014; ATFY, 2016).

A análise é baseada nas proporções relativas dos grupos e subgrupos do querogênio com o objetivo de classificar individualmente cerca de 300 a 500 componentes orgânicos por lâmina (TYSON, 1995; MENDONÇA FILHO, 1999). É possível utilizar técnicas de microscópio de luz branca transmitida e refletida com fluorescência (MENEZES et al., 2008).

Os constituintes orgânicos são classificados por meio de suas propriedades ópticas: como tipo de organismo, a forma, preservação, estrutura, cor e presença ou intensidade de fluorescência dos constituintes (COELHO et al., 2014), podendo fornecer informações sobre tendência proximal-distal no ambiente de sedimentação, características do ambiente deposicional e possível potencial gerador de hidrocarbonetos, que pode ser associado aos seus dados geoquímicos (MENEZES et al., 2008).

Além da identificação dos componentes da matéria orgânica (Quadro 3), a determinação de sua maturidade é essencial na caracterização de sua fase na geração de hidrocarbonetos. A microscopia de fluorescência e Índice de Coloração de Esporo (ICE) se tornaram ferramentas importantes na avaliação do potencial de geração e maturação térmica.

**Quadro 3** - Correlação das técnicas de Palinofácies e fácies orgânica utilizando parâmetros de Palinofácies, de geoquímica orgânica e sedimentologia

<b>Palinofácies</b>	% MOA do total do querogênio	dominante			moderada	usualmente baixa/ausente			
	Fluorescência da MOA	intensa		moderada a fraca		fraca	usualmente ausente		
	% Fitoclasto do total do querogênio	baixa (diluição)			moderada	usualmente dominante			
	Razão Fitoclasto Opacos / Não-opacos	geralmente alta			usualmente alta		ausente		
<b>Geoquímica</b>	Índice de Hidrogênio	≥ 850	≥ 650	≥ 400	≥ 250	≥ 125	50 - 125	≤ 50	
	Tipo de Querogênio	I	I/II	II	II/III	III	III/IV	IV	
	% COT	5 - 20%	3-10%		3 - 3%	1 - 3%	< 0,5%		
<b>Fatores ambientais</b>	Tendência proximal-distal	distal			proximal/distal				
	Regime de Oxigênio	anóxico	anóxico - disóxido			óxido		muito óxido	
	Taxa de acumulação sedimentar	baixa	várias		alta		moderada	baixa	

Fonte: modificado de Menezes et al. (2008).

### 3.2.3.1 Classificação dos Constituintes Orgânicos

Os constituintes orgânicos presentes em sedimentos e rochas sedimentares refletem as condições do ambiente de deposição, seja por fatores de proximidade de fontes fluviais ativas ou distais.

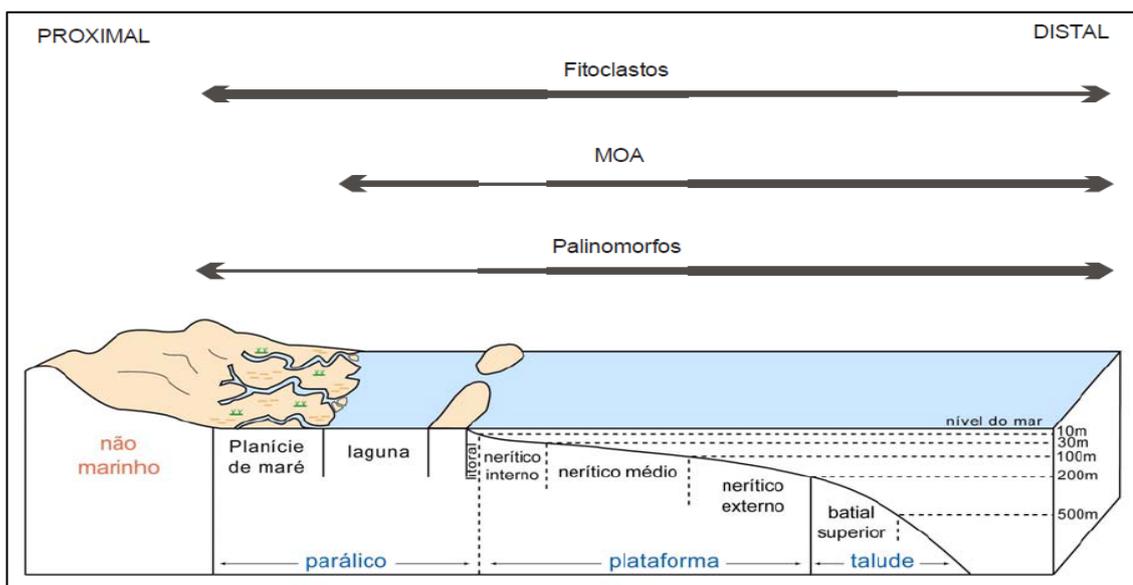
Para o presente estudo foi adaptado o sistema de classificação geral dos principais componentes da matéria orgânica com base em Tyson (1995) e Mendonça Filho (1999), no qual a matéria orgânica é dividida em três tipos principais e seus respectivos subgrupos: Fitoclastos, Matéria Orgânica Amorfa (MOA) e Palinomorfos.

A subdivisão dos grupos de fitoclastos, MOA e palinomorfos tem a finalidade de identificar qualquer variação quantitativa relacionada aos principais controles de distribuição da matéria orgânica e empregar esses fatores na determinação de seu significado paleoambiental (FERREIRA, 2009).

Uma variável importante que controla os parâmetros de tendência na distribuição dos grupos e subgrupos de componentes da matéria orgânica é o fator proximidade, ou seja, a tendência proximal-distal (FERREIRA, 2009; MENDONÇA FILHO, 1999).

As tendências de distribuição dos componentes orgânicos particulados são inicialmente baseadas nos cálculos da porcentagem de frequência relativa de partículas do querogênio total. Alguns grupos importantes para a palinofácies são recalculados para detectar variações nos diferentes grupos e fitoclastos e palinomorfos. A Figura 3 ilustra as tendências gerais de distribuição das partículas orgânicas considerando os diversos parâmetros. Fitoclastos são mais abundantes, em termos de concentração, em ambiente proximal a área fonte enquanto que MOA e Palinomorfos podem ter concentrações maiores em ambientes mais distais a essas áreas.

**Figura 3** - Distribuição dos componentes da matéria orgânica ao longo de um perfil deposicional plataformar proximal-distal



Fonte: Tyson (1995); Mendonça Filho (1999).

As tendências gerais de distribuição dos diversos grupos da matéria orgânica particulada, relevantes para este estudo de caracterização paleoambiental, estão simplificadas no quadro 4, de acordo com Tyson (1995), Mendonça Filho (1999) e Ferreira (2009).

Observados para ambientes marinhos plataformais, os três principais grupos da matéria orgânica particulada (fitoclastos, matéria orgânica amorfa e palinomorfos) mostram variações de suas proporções relativas ao longo da plataforma (FERREIRA, 2009). Grande parte da matéria orgânica de origem terrestre é depositada próximo à desembocadura dos rios e permanece na plataforma interna. Quantidades significativas podem alcançar a plataforma

externa onde as descargas dos rios são elevadas, ou quando a plataforma é estreita (TYSON, 1993; FERREIRA, 2009).

Na distribuição dos palinomorfos, em geral, são considerados os menos abundantes e sua distribuição pode ser controlada pela extensão da diluição por fitoclastos e matéria orgânica amorfa (TYSON, 1995).

A presença de microplâncton de água doce em sedimentação marinha pode ser usada como indicador da proximidade relativa de áreas fonte flúvio-deltaicas com redeposição a partir dessas áreas, enquanto que percentuais de microplâncton marinho tendem a ocorrer em áreas mais distais de fontes flúvio-deltaicas (TYSON, 1995), como mostra o Quadro 4.

**Quadro 4** – Parâmetros calculados para os grupos e subgrupos de constituintes da matéria orgânica e as tendências gerais proximal-distal

Parâmetros	Tendência	
	Proximal	Distal
% fitoclastos do total de matéria orgânica	Alta	Baixa
% palinomorfos do total de matéria orgânica	Baixa	Alta
% matéria orgânica amorfa do total de matéria orgânica	Baixa	Alta
% total de fitoclasto não-opacos não-bioestruturados do total de fitoclasto não-opacos	Alta	Baixa
% total de fitoclasto não-opacos bioestruturados do total de fitoclasto não-opacos	Baixa	Alta
% total de fitoclastos opacos do total de fitoclasto	Baixa	Alta
% fitoclastos não-opacos não-bioestruturados não-degradados do total de fitoclasto não-opacos não-bioestruturados	Alta	Baixa
% fitoclasto opacos equidimensionais do total de fitoclastos opacos	Alta	Baixa
% fitoclastos opacos alongados do total de fitoclastos	Baixa	Alta
% total de esporos do total de palinomorfos	Alta	Baixa
Razão do total de fitoclastos não-opacos versus fitoclastos opacos	Alta	Baixa
Razão de fitoclastos opacos equimencionais versus fitoclastos alongados	Alta	Baixa
Razão de fitoclastos não-opacos não-bioestruturados não-degradados versus fitoclastos degradados	Alta	Baixa
Razão de fitoclastos não-opacos bioestruturados não-degradados versus fitoclastos degradados	Alta	Baixa

Fonte: Tyson (1993), Mendonça Filho (1999) e Ferreira (2009).

### 3.2.3.2 Análise de Microscopia por Luz Branca Transmitida

A microscopia em luz branca transmitida consiste na descrição em lâmina da matéria orgânica contida na rocha, após remoção da matriz mineral pela acidificação com HCl e HF (TYSON, 1995; COELHO et al., 2014; DELGADO, 2012; MENDES 2015; ATFY, 2016).

Inicialmente é feita uma varredura geral da lâmina para contagem das 300 partículas, utilizando-se, principalmente, a objetiva de 20X em seções transversais ou verticais (TYSON, 1995; MENDONÇA FILHO, 1999; FERREIRA, 2009; MENDES 2015; ANDRADE, 2015). Essa análise é baseada nas proporções relativas dos grupos e subgrupos do querogênio. A assembleia orgânica é classificada por meio de propriedades ópticas: como tipo de organismo, a forma, estrutura e cor (COELHO et al., 2014). Esses tipos de observações são focadas para

estudo de Palinofácies, que consiste na descrição dos componentes examinados nos resíduos palinológicos em seções (SUÁREZ-RUIZ et al, 2012). A análise de palinofácies envolve o estudo integrado de todos os aspectos da assembleia palinológica presente nas amostras refletindo um conjunto específico de condições ambientais (TYSON, 1995).

As partículas identificadas, geralmente, são subdivididas em três grupos principais: fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa (MOA). Em seguida calcula-se a porcentagem relativa de cada grupo (ANDRADE, 2015). Dentro do grupo Palinomorfos e Fitoclastos são avaliadas as subcategorias, para cálculo de porcentagem individual de cada grupo. É possível considerar para o grupo dos Fitoclastos: os opacos estruturados e não estruturados e os não opacos bioestruturados e os não bioestruturados. Dentro do grupo palinomorfos podem ser quantificados os acritarcos, esporos, prasinófitas, quitinozoários, entre outros (ANDRADE, 2015). Esses dados vão fornecer informações sobre a origem da matéria orgânica (BALBINOT, 2008) e eventuais variações no ambiente de sedimentação. A concentração dos constituintes orgânicos na rocha dependerá da sua origem, produtividade, preservação, condições físico-químicas e da evolução térmica que acompanha a subsidência dessas rochas (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012). Ela também fornece informações sobre a relação proximal-distal, as características dos paleoambientes deposicionais e possível potencial gerador das fácies (MENEZES et al., 2008).

As alterações relacionadas com a cor ou transparência é outro método eficaz para avaliação de alterações térmicas naturais. Além da identificação da assembleia orgânica da matéria orgânica, a determinação de sua maturidade é essencial para a história de geração de petróleo e auxilia na interpretação da evolução térmica da bacia. Com isso, o parâmetro microscópico para a classificação de alteração térmica comumente inclui técnicas de Índice de Alteração Térmica (IAT) (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012; DELGADO, 2012), principalmente, analisando a alteração de coloração induzida termicamente, em esporos e pólen (Índice de Coloração de Esporos, ICE). Essa técnica avalia a evolução térmica de rochas sedimentares (RIBEIRO, 2011). Os esporomorfos (esporos e grãos de pólen) são usados de forma comparativa a uma escala padrão para a variação térmica. Atribuem-se então, valores numéricos às distintas colorações desses esporomorfos (RIBEIRO, 2011). Essa classificação consiste em uma escala dividida de 1 a 10, para as variações de cor, ficando mais escuro mediante ao aumento da profundidade e temperatura que as rochas foram submetidas (carbonização) (BERNARD et al., 1981; COELHO et al., 2014). O ICE fornece dados úteis quando outros parâmetros falham, mesmo com limitações de descrição subjetiva de cor, espessura e tipo de palinomorfo (PETERS; CASSA, 1994).

### 3.3 QUALIDADE E MATURAÇÃO TÉRMICA

Será descrito, a seguir, as principais características para a qualidade da matéria orgânica.

#### 3.3.1 Análise qualitativa da Matéria Orgânica por Fluorescência

Para avaliar a qualidade e a preservação da matéria orgânica em microscópio óptico em luz branca refletida e em modo fluorescência (TYSON, 1995), consideram-se, principalmente, as intensidades de fluorescência dos constituintes orgânicos amorfos e dos palinomorfos (COELHO et al., 2014). Esta técnica se baseia na fluorescência natural da matéria orgânica (BALBINOT, 2008). A fluorescência ocorre porque os constituintes orgânicos exibem fluorescência quando a matéria orgânica é iluminada com luz ultravioleta ou luz azul (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012), em resposta a mudança de órbita dos elétrons para uma de maior energia e retornando a sua forma original, emitindo fluorescência (BALBINOT, 2008; FERREIRA, 2009; DELGADO, 2012). Essa propriedade varia em intensidade e cor, e isso depende da maturação e composição da matéria orgânica (TYLOR et al., 1998). Fluorescência mais intensa ocorre em querogênio com mais elevado potencial gerador, e fluorescências mais fracas ou ausentes correspondem a componentes orgânicos com baixa capacidade de geração de hidrocarboneto (COELHO et al., 2014), evoluídos termicamente ou os processos de alteração das rochas em superfície. Segundo Tyson (1993), percentuais elevados de matéria orgânica amorfa com fluorescência são reflexo do nível de preservação dentro de condições redutoras em sedimentação afastada da fonte ativa e de componentes terrígenos. As alterações relacionadas com a cor ou transparência é outro método eficaz para avaliação de alterações térmicas naturais.

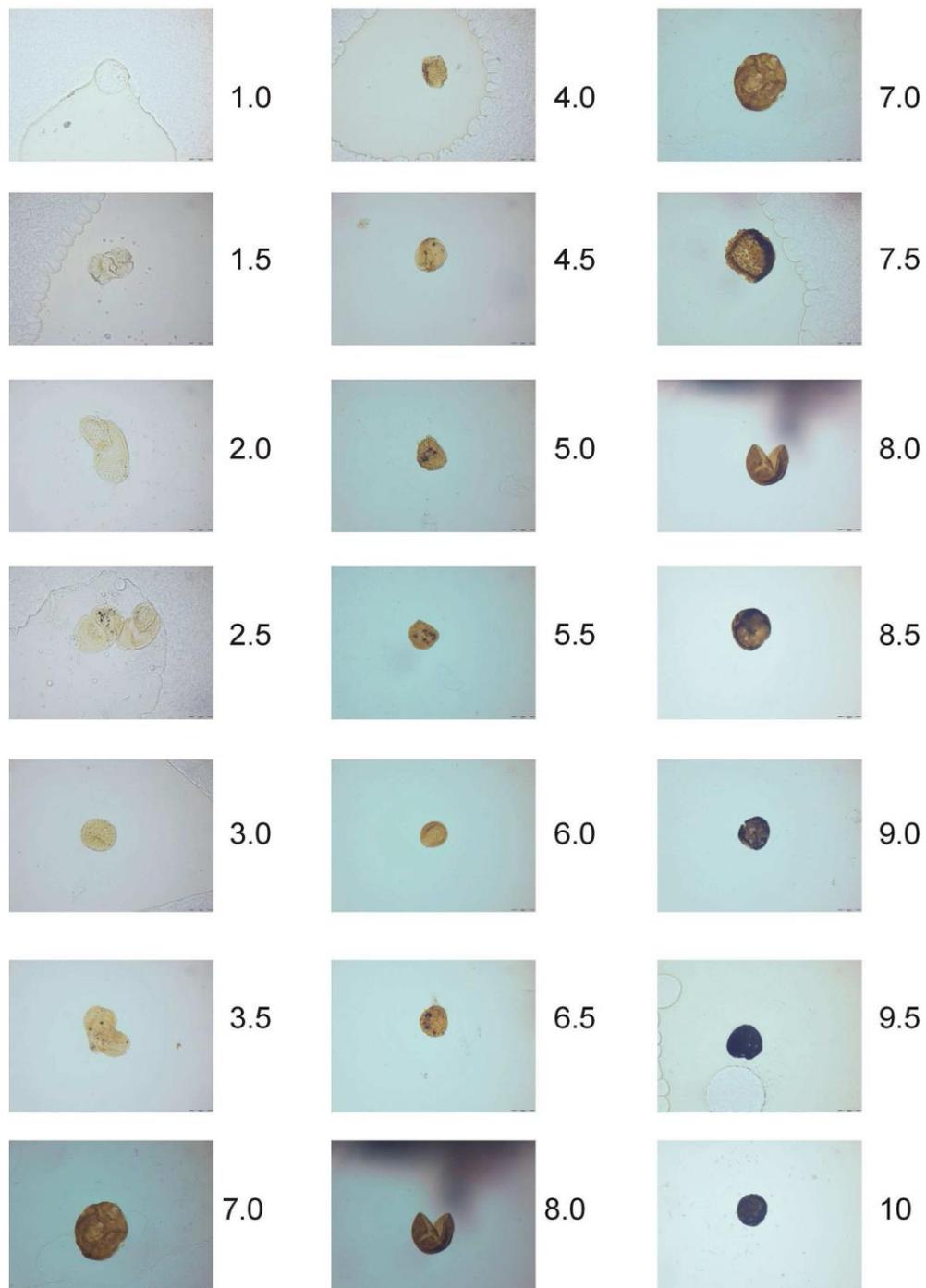
#### 3.3.2 Índice de Coloração de Esporo (ICE)

Os parâmetros microscópicos para classificação de alteração térmica comumente incluem técnicas de Índice de Alteração Térmica (IAT) (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012). Essa técnica de petrografia orgânica avalia a evolução térmica de rochas sedimentares (RIBEIRO, 2011). Uma das análises possíveis é obtida por meio do Índice de Coloração de Esporos (ICE), que corresponde a uma escala numérica com base em mudanças de cor induzida termicamente em esporomorfos (PETERS; CASSA, 1994).

Os esporomorfos (esporos e grãos de pólen) são usados de forma comparativa para variação térmica. Atribuem-se valores numéricos às distintas colorações de esporomorfos que são comparadas com lâminas padrão (RIBEIRO, 2011). A coloração varia de amarelo-claro

até preto, dividida em escala de 1 a 10, como ilustra a Figura 4. As alterações de cor estão associadas ao aumento da profundidade e temperatura ou efeito de rochas ígneas. Os esporomorfos ficam mais escuros de acordo com o aumento da profundidade e temperatura (carbonização) (COELHO et al., 2014). Com isso, o ICE fornece dados úteis quando outros parâmetros falham, mesmo com limitações de descrição subjetiva de cor, espessura e tipo de palinomorfo (PETERS; CASSA, 1994).

**Figura 4** - Escala de Índice de Coloração de Esporos (ICE), segundo padrão Robertson Research



Fonte: Bernard et al. (1981).

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o conteúdo orgânico de amostras de folhelhos coletadas em afloramentos da Formação Ponta Grossa (Meso-Devoniano) da Bacia do Paraná e correlacioná-lo com o contido em folhelhos da Formação Pimenteiras, Meso-Devoniano da Bacia do Parnaíba.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e classificar os componentes da matéria orgânica nas amostras estudadas da Formação Ponta Grossa;
- Caracterizar as possíveis variações no ambiente deposicional nas diferentes seções estudadas;
- Determinar o tipo da matéria orgânica presente e o grau de maturação para as amostras coletadas na Formação Ponta Grossa;
- Interpretar o potencial petrolífero das amostras de folhelho estudadas na Formação Ponta Grossa e a qualidade dessas como potenciais rochas geradoras de hidrocarbonetos;
- Atualização das informações sobre a palinologia e geoquímica orgânica das seções do Meso-Devoniano, da Formação Ponta Grossa, na Bacia do Paraná, bem como as variações no ambiente deposicional e sua correlação com o Meso-Devoniano da Bacia do Parnaíba;
- Sugerir uma correlação entre o paleoambiente do Meso-Devoniano das bacias do Paraná (Fm. Ponta Grossa) e Parnaíba (Fm. Pimenteiras).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

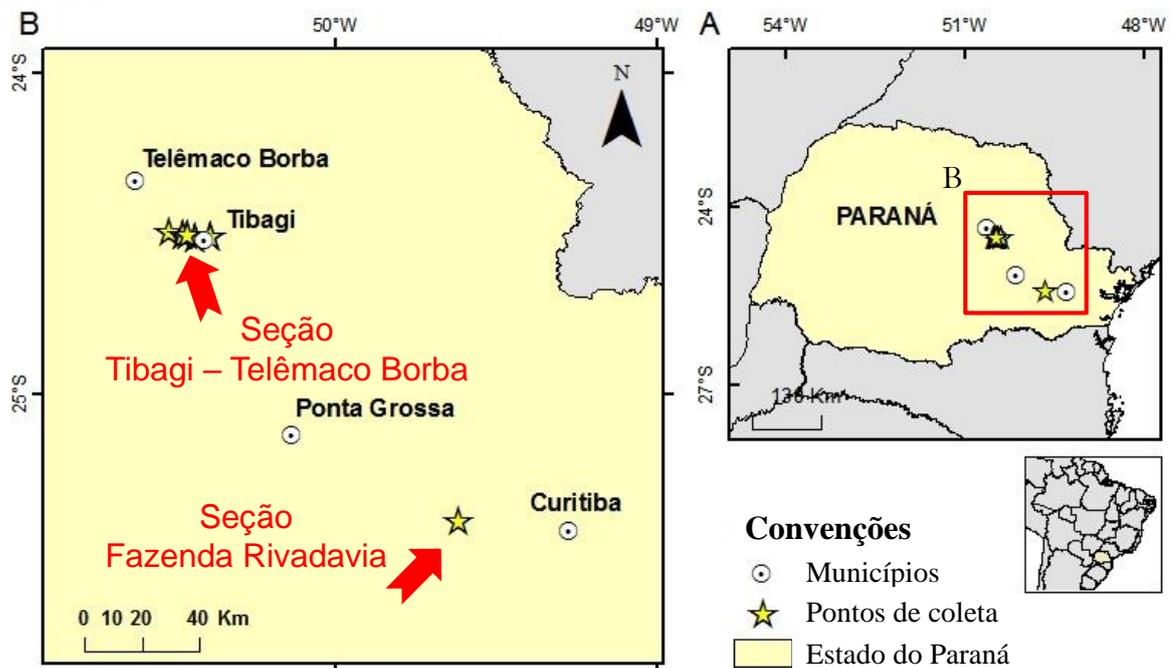
O trabalho de campo na Formação Ponta Grossa (Bacia do Paraná) foi realizado entre os dias 8 e 14 de maio de 2016. A pesquisa foi realizada em parceria com pesquisadores envolvidos no Projeto GEOQPETROL, do Núcleo de Estudos Ambientais do Instituto de Geociências (IGEO) / Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os resultados discutidos para a Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba), utilizados para comparação neste trabalho, foram extraídos de Andrade (2015) e Zambrano (2015).

### 5.1 ÁREA DE ESTUDO

A amostragem para este estudo foi realizada em afloramentos. As porções mais oxidadas de rochas foram removidas, tendo sido coletadas apenas as mais conservadas. Além disso, as amostras foram recolhidas a partir do mesmo litotipo e tomadas após intervalos regulares (metro a metro) ao longo de todas as seções verticais, a fim de obter dados comparáveis.

Foram coletadas amostras nas proximidades de rodovia e ferrovia no estado do Paraná que contempla os municípios de Ponta Grossa e Tibagi onde afloram folhelhos da Formação Ponta Grossa (Devoniano), (Figura 5). No estado do Tocantins, Andrade (2015) coletou as amostras próximo à cidade de Palmas, onde afloram folhelhos da Formação Pimenteiras (Devoniano) (Figura 6).

**Figura 5** - Mapa de localização das amostras coletadas da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná, Paraná, Brasil: A) Mapa de localização do estado do Paraná; B) Localização das áreas dos afloramentos estudados



Fonte: Autor (2017).



**Figura 7** – Área de coleta da seção Fazenda Rivadávia; localizado na Fazenda Rivadávia, nas proximidades do Parque Estadual Vila Velha, BR 376



Fonte: Autor (2017).

**Figura 8** – Ponto de coleta da seção Tibagi – Telêmaco – Borba; localizado no km 64 da rodovia PR 340



Fonte: Autor (2017).

**Figura 9** - Ponto de coleta das amostras; localizado no km 399 da rodovia BR-153 (Belém - Brasília)



Fonte: Andrade (2015) e Zambrano (2015).

## 5.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

O processo analítico foi realizado no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), situado no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e no Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (USP).

### 5.2.1 Carbono Orgânico Total (COT)

Para a determinação do COT foi utilizada uma alíquota de 1g de amostra seca, a qual foi macerada e peneirada a 80 *mesh*. As amostras foram inicialmente tratadas em recipientes de cerâmica denominadas tecnicamente de “barcas” com ácido clorídrico (HCl) para eliminação dos carbonatos. Após esse processo e posteriormente à lavagem com água destilada, as amostras foram levadas para placa aquecedora a 60°C por +/- 5min para secagem, e colocadas em estufa a 60°C por 2 horas. A determinação foi feita em Analisador Elementar LECO 628CNS (Figura 10A), e obtida a quantidade de carbono orgânico contido na amostra em % e em peso.

### 5.2.2 Isótopos Estáveis de Carbono

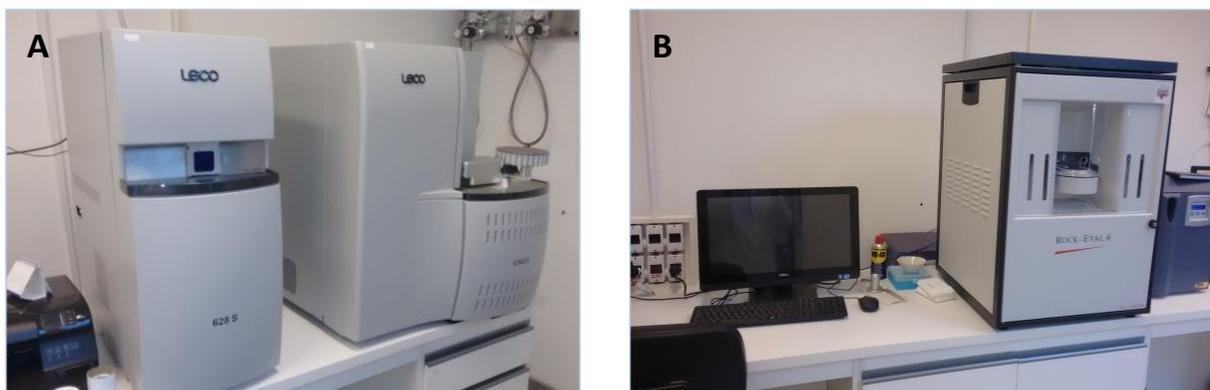
A composição isotópica em delta por mil de carbono 13 nas amostras de rocha acidificadas com ácido clorídrico foi analisada no espectrômetro de massas acoplado com cromatografia gasosa PDZ-Europa, modelo GLS 20-20. A notação  $\delta$  (“delta”) é usada para expressar as razões dos isótopos  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Os dados são apresentados com o desvio do padrão internacional PDB por mil (‰) (Pee Dee Belemnite - carbonato padrão: Formação Pee Dee, Cretáceo Superior, Carolina do Sul).

### 5.2.3 Pirólise *Rock Eval*

Para a Pirólise *Rock-Eval*, com a determinação dos picos S1, S2, S3 e Tmax foi reservado 100mg de cada amostra pulverizada e peneirada a 80 *mesh* que foi encaminhada ao Pirolisador *Rock-Eval* 6 (Figura 10B). O método consistiu em introduzir amostra em atmosfera inerte utilizando gás carreador de Hélio. Com temperatura de 350°C, foi medido o pico S1 em torno de 10 minutos, depois o equipamento foi aquecido até 600°C para a geração de hidrocarbonetos a partir do querogênio. Foram considerados os valores Tmax abaixo de 440°C como pertencente à zona imatura e acima desse valor até 460°C como matura; a partir de 460°C considera-se zona supramatura, ou senil. Após essa queima, a matéria orgânica libera CO<sub>2</sub> e assim foi medido o seu teor na amostra que é o pico S3. Vale ressaltar que o dióxido de carbono não provém da combustão e sim da perda de grupos funcionais presentes no querogênio.

Outros parâmetros determinados associados a essa análise foram os Índices de Hidrogênio (IH) e o Índice de Oxigênio (IO). A associação desses picos e o índice com teor de COT tornou possível uma caracterização da matéria orgânica.

**Figura 10** – Visão do laboratório de Geoquímica Orgânica do LEPETRO, onde se observa: (A) Analisador Elemental LECO 628CN; (B) Pirolisador *Rock-Eval* 6

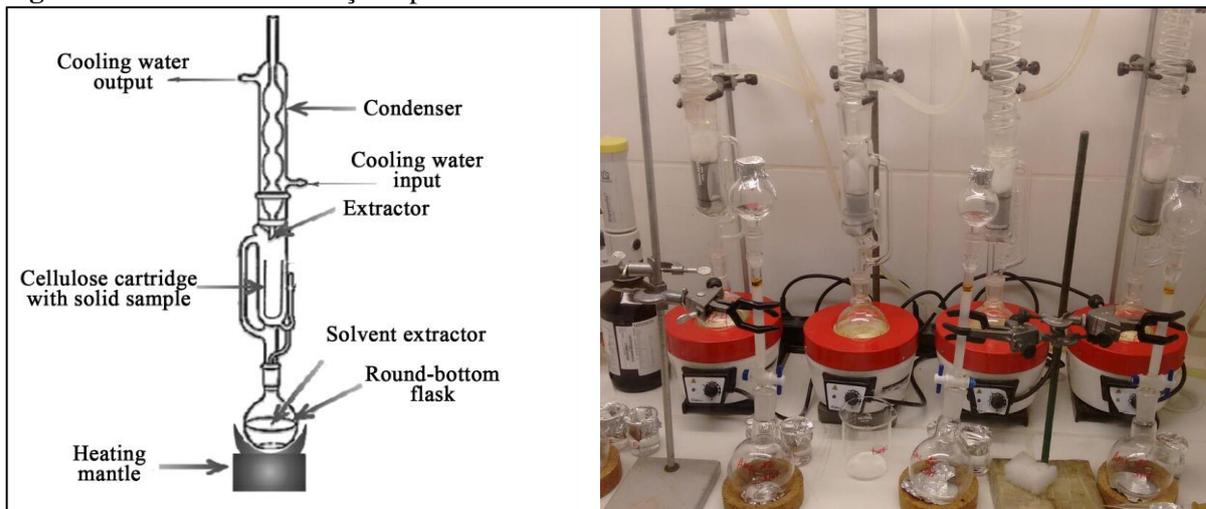


Fonte: Autor (2017).

### 5.2.4 Extração Soxhlet

As amostras de rocha pulverizada a 80 *mesh* foram submetidas à extração *soxhlet* para separar a matéria orgânica solúvel (betume) do querogênio, ilustrado na Figura 11. Em extratores *soxhlet*, foi retirado o betume das amostras de rocha, com diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) por 32 horas. Posteriormente os extratos foram concentrados em rotaevaporador.

**Figura 11** - Sistema de extração tipo *soxhlet*



Fonte: Autor (2017).

#### 5.2.4.1 Remoção de enxofre

A remoção de enxofre elementar foi realizada depois de terminado o processo de extração *soxhlet*, utilizando os fios de cobre metálicos previamente tratados. O tratamento dos fios de cobre foi realizado colocando-os em ácido clorídrico (HCl) concentrado, até que o cobre apresentasse uma aparência brilhante. Em seguida, os fios de cobre foram retirados do ácido e lavados sequencialmente, com duas porções de metanol, três porções de acetona e uma de diclorometano. O enxofre é visualmente detectado pelo escurecimento do cobre utilizado. O enxofre livre pode estar presente nos extratos das rochas, e esse composto interfere nas análises cromatográficas, devido a seu caráter polar, o qual poderia facilitar sua detecção no cromatógrafo gasoso como uma substância semi-volátil, indicando um sinal dominante no extrato (ZAMBRANO, 2015).

### 5.2.5 Cromatografia preparativa

Esta etapa foi empregada para separar as frações de hidrocarbonetos saturados dos aromáticos e compostos polares, contidos no betume.

Inicialmente foi empacotada em uma coluna de vidro, uma mistura sílica e *n*-hexano. Com auxílio de uma pipeta do tipo *Pasteur*, 40 mg de betume foi transferido para a parte superior da coluna. As frações de hidrocarbonetos presentes no betume foram separadas utilizando-se as soluções em sequência de: 20 mL de *n*-hexano para separação dos hidrocarbonetos saturados; 12 mL de *n*-hexano e 8 mL de diclorometano para os hidrocarbonetos aromáticos; e 12 mL de diclorometano e 8 mL de metanol para a extração dos compostos polares. Uma vez separadas, as frações foram concentradas em rotaevaporador (ZAMBRANO, 2015).

#### 5.2.5.1 Biomarcadores Saturados

As frações saturadas foram analisadas no cromatógrafo gasoso Agilent 7890B acoplado ao espectrômetro de massas (GC-EM) Agilent DSM 5977A, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Foi utilizado hélio como gás carreador com fluxo de 1 mL/1 µL e pressão constante de 30 psi. A concentração da fração saturada injetada foi de 0,1 mg amostra/1 µL de hexano, volume de injeção 1 µL e aquecida a 60 °C até 310 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min (ZAMBRANO, 2015).

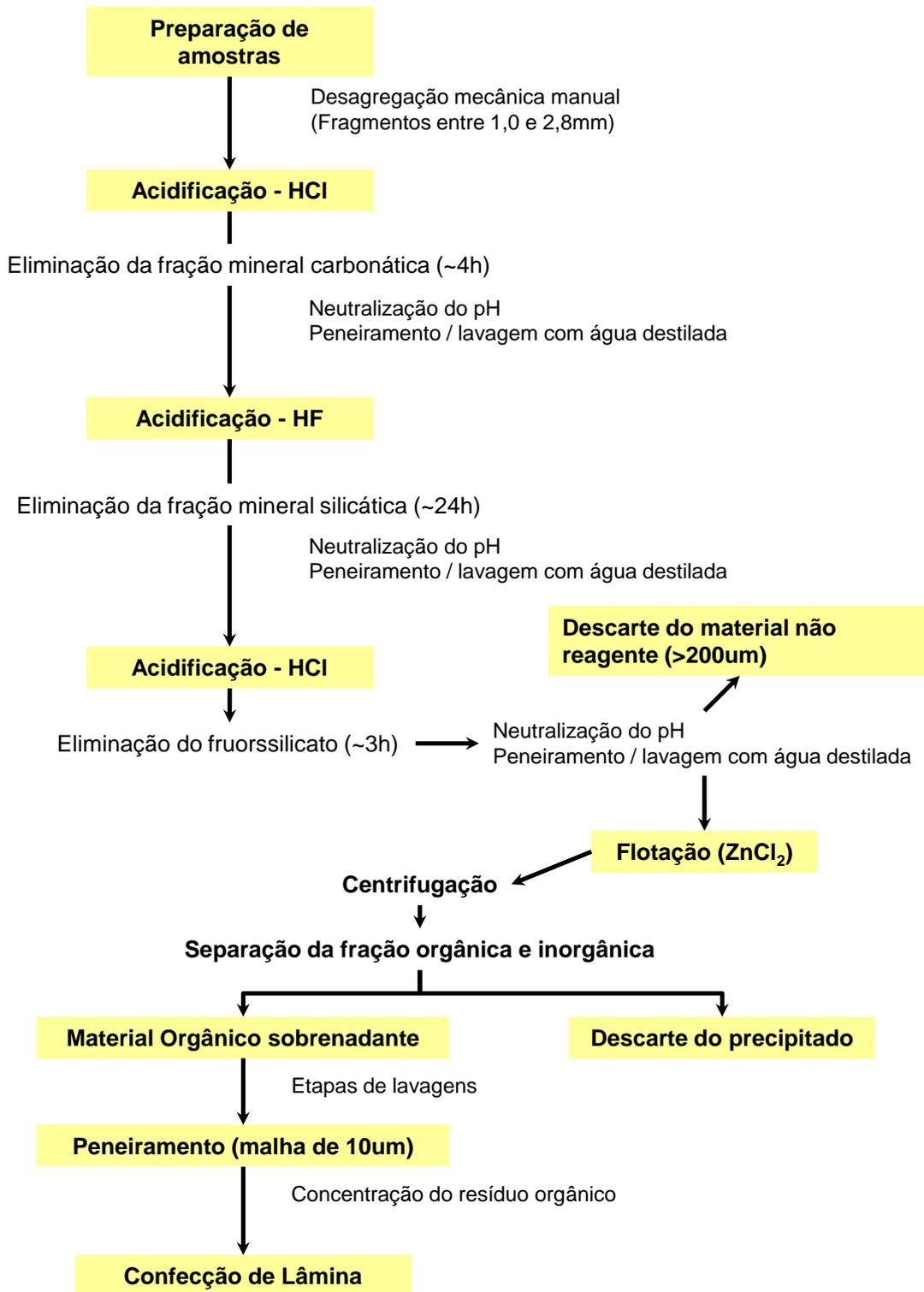
#### 5.2.6 **Palinofácies**

O peso de amostras de folhelho utilizado para estudo de Palinofácies foi de 40g (MENDES, 2015) e as principais etapas de preparo de lâmina estão ilustradas na Figura 12. Com amostras de superfície, foi preciso triturar o material com auxílio de martelo limpo, após colocá-lo em saco plástico, em tamanho de fragmentos aproximados de 0,5 a 1,0 cm. As amostras foram então peneiradas entre 1,0 e 2,8 mm e transferidas para béquer de polipropileno de 1.000 mL.

O preparo para isolamento do querogênio seguiu técnica de extração incluindo tratamento com ácido clorídrico e ácido fluorídrico (HCl 37% - HF 42%), adaptado de Tyson (1995) e utilizado amplamente por outros autores (FERREIRA, 2009; ANDRADE, 2015; ATFY, 2016), como ilustra o esquema da Figura 12. Em seguida foi adicionado gradativamente até 100 mL de HCl, ou a quantidade suficiente para cobrir totalmente a amostra. Esse processo tem como finalidade eliminar a fração carbonática presente na amostra. As amostras com baixa presença de carbonatos foram deixadas em repouso por até 4 horas; já para os casos de maior efervescência, as amostras ficaram em repouso por 18 horas e foram misturadas frequentemente com bastão de polipropileno. Após esse período, descartou-se o resíduo ácido. As amostras foram lavadas três vezes com água destilada para a completa

neutralização do pH, como também realizado em trabalhos prévios citados na literatura (OLIVEIRA et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2006; FERREIRA, 2009; ANDRADE, 2015; ATFY, 2016) seguida por peneiramento (OLIVEIRA et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2006).

**Figura 12** - Esquema do processamento das amostras para preparação de lâminas palinológicas



Fonte: Autor (2017).

O processo de acidificação prosseguiu com utilização de ácido fluorídrico (HF) a 40% para eliminação de silicatos (aproximadamente 100 ml ou a quantidade suficiente para recobrir todo o material). Após repouso deste processo, foram descartados os resíduos ácidos, seguidos de três lavagens e peneiramento. Após a operação de eliminação dos silicatos, adicionado HCl à 10% para a remoção de cristais de fluorsilicatos que possam ter sido precipitados durante o tratamento com HF (FERREIRA, 2009; ANDRADE, 2015; MENDES 2015). Conforme recomendações de outros autores o procedimento de descarte de resíduos ácidos foi feito com a lavagem e peneiramento, utilizando-se água destilada por, pelo menos, 3 vezes para todas as lavagens (OLIVEIRA et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2004; MENDES 2015; FERREIRA, 2009). Após esses processos, todo o material foi transferido para tubos de polipropileno de 50mL e tendo sido completados com solução de Cloreto de Zinco ( $ZnCl_2$ , de densidade 1,9 a 2,2 g /cm<sup>3</sup>). Em seguida, foi feita centrifugação por 20 minutos em rotação de 700 rpm por duas vezes, preservando o sobrenadante e descartando o resíduo precipitado. Nesse processo ocorre a separação em frações e obtenção do anel de querogênio concentrado. A fração sobrenadante (material orgânico) foi transportada para tubos de 15 mL e o precipitado descartado.

A etapa seguinte visou a eliminação do  $ZnCl_2$  e a concentração do material orgânico. Em peneiras de malhas de polipropileno procedeu-se o peneiramento entre tamanho  $> 10 \mu m$  e  $< 200 \mu m$ . Em seguida foi adicionado na fração adquirida por esse processo, algumas gotas de HCl à 10% e água destilada, para posterior processo de lavagem efetuado por três vezes consecutivas. O resíduo orgânico foi acondicionado em frascos de vidros (~10 mL) devidamente identificados para o procedimento de montagem da lâmina.

Por fim, o resíduo orgânico inerte em solução de goma de acácia e água destilada foi colocado em lamínulas de vidro de dimensões com auxílio de palito ou haste. Após a secagem do material sobre a lamínula em placa de aquecimento a aproximadamente 40°C, a lâmina recebeu uma gota de *Entellan-Merck* (resina) e a lamínula (24 x 32 mm ou 24 mm x 24 mm), para colagem (FERREIRA, 2009; DELGADO, 2012; MENDES 2015).

### **5.2.7 Apresentação de texto científico**

Os resultados obtidos nesta pesquisa são apresentados em um (1) artigo, o qual será submetido à revista científica. O artigo, intitulado “Palinofácies e Geoquímica Orgânica do Meso-Devoniano: Uma correlação entre as Bacias do Paraná e Parnaíba” contém os

resultados das análises Palinofácies, análise de Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock-Eval*, Biomarcadores Saturados e Isótopos Estáveis de Carbono. Nesse artigo é estudada a matéria orgânica de dois afloramentos do Devoniano da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná, através da caracterização palinofácies e geoquímica, a fim de avaliar a área e correlaciona-las com outras pesquisas com afloramento de mesma idade da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba.

## 6 PALINOFÁCIES E GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO MESO-DEVONIANO: UMA CORRELAÇÃO ENTRE AS BACIAS DO PARANÁ E PARNAÍBA, BRASIL.

### ABSTRACT

The objective of this study is to describe the palynofacies and the geochemical parameters of shale samples from the Ponta Grossa Formation of the Paraná Basin and to correlate them with the shale of the Pimenteiras Formation of the Parnaíba Basin. The analyses indicate Tmax values between 435 and 443°C and Sporomorphs Color Index between 4.0 and 4.5, as well Tmax between 596°C and ICE between 8.0 and 8.5. The higher values of Tmax may be due to the intrusive rocks or the low values of source potential (S2) of some samples. An increase in the contribution of organic constituents of marine origin was also observed at the top of the sections of the Ponta Grossa Formation in the preserved record of the Middle Devonian. This shows the first signs of base level rise, an event also identified in the Middle Devonian of the Pimenteiras Formation (Parnaíba Basin). For the Ponta Grossa Formation, the kerogen was classified as type II / III, III and IV. Total Organic Carbon (TOC) ranged from 0.21-1.82% with higher TOC values to the top of these sections and the hydrocarbon source potential ranged from 0.01 mg / g to 6.92 mg / g.

**Keywords:** *Ponta Grossa Formation, Pimenteiras Formation, Palynofacies and Geochemical Parameters*

### RESUMO

O objetivo deste estudo é descrever as palinofácies e os parâmetros geoquímicos de amostras de pelitos da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná e correlacioná-los com os pelitos da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba. As análises indicam valores de Tmax entre 435 a 443°C e Índice de Coloração de Esporomorfos (ICE) entre 4,0 e 4,5, como também Tmax entre 596°C e ICE entre 8,0 e 8,5. Os valores mais altos do Tmax podem ser devidos ao efeito de rochas intrusivas ou devido aos baixíssimos valores do potencial gerador (S2) de algumas amostras. É observada também, uma crescente contribuição de constituintes orgânicos de origem marinha no topo das seções da Formação Ponta Grossa no registro preservado do Devoniano Médio. Isso demonstra os primeiros indícios de subida do nível de base, um evento também identificado no Devoniano Médio da Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba). Para a Formação Ponta Grossa, o querogênio foi classificado como tipo II/III, III e IV. O Carbono Orgânico Total (COT) variou de 0,21-1,82% com valores mais altos de COT para o topo dessas seções e o potencial gerador variou de 0.01 mg/g até 6,92 mg/g de rocha.

**Palavras-chave:** *Formação Ponta Grossa, Formação Pimenteiras, Palinofácies e Geoquímica Orgânica*

## 6.1 INTRODUÇÃO

O estudo de rochas possivelmente geradoras de hidrocarbonetos, incluindo a pesquisa da distribuição de suas fácies orgânicas, é uma estratégia de avaliação para as bacias sedimentares com potencial petrolífero (HUC, 1990). Um dos métodos para a caracterização de fácies orgânicas é a utilização de análises microscópicas comparadas aos resultados de análises geoquímicas. (COELHO, 2014).

No estudo da matéria orgânica, tem sido utilizado a integração de técnicas de microscopia (luz branca transmitida e fluorescência) e geoquímica orgânica (Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock-Eval*, Biomarcadores, Isótopos Estáveis de Carbono etc.) (MBASSANI et al., 2003; BALBINOT, 2008; MENEZES et al., 2008; FERREIRA, 2009; DELGADO, 2012; SUÁREZ-RUIZ, 2012; COELHO, 2014; TRINDADE, 2015; MENDES, 2015; ANDRADE, 2015; ATFY, 2016).

Segundo Tyson (1995) a utilização dessas técnicas requer entendimento dos fatores ambientais que controlaram a concentração, distribuição e decomposição da matéria orgânica. Os estudos científicos detalhados que analisam o paleoambiente de deposição utilizando palinologia, que estão disponíveis no domínio público, ainda são poucos (ATFY, 2016) e são técnicas relativamente recentes (TYSON, 1995).

Com isso, a análise de palinofácies e o estudo do querogênio são ferramentas importantes por serem eficazes no estudo das partículas orgânicas e suas distribuições refletem as alterações paleoambientais (TRINDADE et al., 2015) que podem ter influência local ou global. Com a caracterização das palinofácies é possível determinar a composição dos componentes orgânicos, o grau de maturação térmica registrado nas rochas e o contexto paleoambiental (FERREIRA, 2009). Para Bacias Sedimentares, como as bacias do Paraná e Parnaíba, essas informações são importantes para a compreensão de variações no paleoambiente deposicional e a possível interação entre elas em função de suas similaridades.

Logo, a realização desta pesquisa se propõe a fornecer novas interpretações e atualização dos dados de trabalhos já publicados referentes ao Meso-Devoniano da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná. Em especial, sua correlação paleoambiental com seção de mesma idade da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba e a potencialidade para geração de hidrocarbonetos da Formação Ponta Grossa.

## 6.2 GEOLOGIA

As bacias do Paraná e Parnaíba possuem sequências de folhelhos que são fontes de importantes estudos para o entendimento do paleoambiente deposicional. Os folhelhos da Formação Ponta Grossa estão sobrepostos aos arenitos da Formação Furnas e abaixo da Formação São Domingos, na Bacia do Paraná (GRAHN et al., 2011; GRAHN et al., 2013); enquanto que os folhelhos da Formação Pimenteiras estão sobrepostos a Formação Itaim e abaixo da Formação Cabeças na Bacia do Parnaíba (VAZ et al, 2007). As formações Ponta Grossa e Pimenteiras possuem registro de folhelhos depositados durante o Devoniano em ciclos transgressivos-regressivos associados a oscilações do nível do mar (BERGAMASCHI, 1999; MILANI et al., 2007; GRAHN et al., 2011; SOUZA, 2013). Os efeitos transgressivos podem ser os responsáveis na interação entre essas bacias e essa ligação já é citada em alguns outros trabalhos (LANGE, 1967; MELO; LOBOZIAK, 2003).

A seção Fazenda Rivadávia, da Formação Ponta Grossa, corresponde a ciclos que sugerem progressiva passagem de condições de paleoambiente óxico para mais anóxico (BERGAMASCHI, 1999). Na seção PR 340, Bergamaschi, (1999) caracterizou duas superfícies de inundação máxima e observou correspondência entre o aumento dos teores de COT e as fácies de folhelhos negros.

Andrade (2015) definiu para Formação Pimenteiras o intervalo Meso-Devoniano/Neo-Devoniano, com base em amostras de afloramentos ao longo da borda oeste da bacia do Parnaíba. A autora também identificou em um dos afloramentos estudados o ciclo regressivo/transgressivo nessa formação.

## 6.3 MATERIAIS E MÉTODOS

As áreas de estudo compreendem a Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná e Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba, como ilustrado no quadro 5.

Na área de estudo da Formação Ponta Grossa (Bacia do Paraná) foram selecionadas duas seções de afloramentos. A primeira seção em corte no ramal ferroviário Ponta Grossa - Paranaguá (km 222), na área da Fazenda Rivadávia, próximo à cidade de Ponta Grossa. O acesso para a Fazenda Rivadávia localiza-se na BR 376, km 516,3 (Campo Largo sentido Curitiba), nas proximidades do Parque Estadual Vila

Velha (município de Ponta Grossa, Paraná). A segunda seção foi ao longo da rodovia PR 340, próximo ao município de Tibagi, a partir do km 60. Para essas seções foi coletado um total de 30 amostras, sendo 14 amostras para seção Rivadávia e 16 amostras para seção Tibagi-Telêmaco Borba, ilustrada na figura 13.

Para a Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba) Andrade (2015) e Zambrano (2015) coletaram amostras em um afloramento dessa formação (Bacia do Parnaíba) no Estado do Tocantins. O afloramento se localiza na margem do km 399 da rodovia BR-153 (Belém - Brasília) (Figura 14). Nessa área as autoras citadas coletaram do afloramento 11 amostras ao longo dessa rodovia. Zambrano (2015), fez uma caracterização geoquímica e Andrade (2015) uma caracterização palinológica (incluindo palinofácies) para as amostras coletadas no afloramento citado.

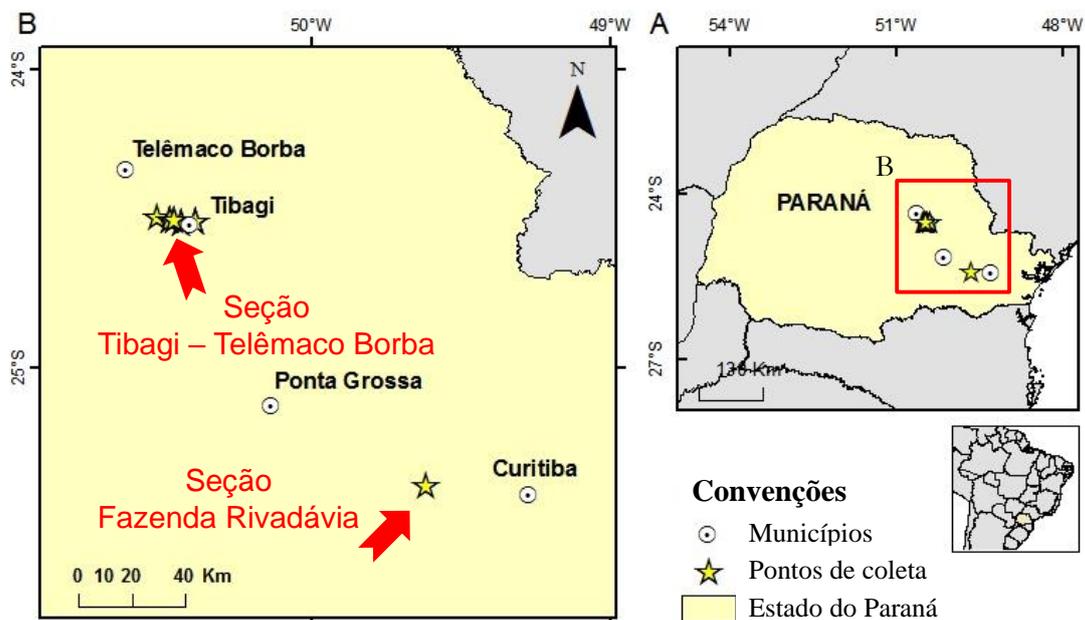
Dessa maneira, os resultados discutidos por essas autoras são referenciados no presente trabalho para comparações com os resultados obtidos neste trabalho para a Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná.

**Quadro 5** - Localização geográfica dos afloramentos, nos quais foram realizadas as coletas das amostras de folhelho

<b>Formação Ponta Grossa</b>	<b>Formação Pimenteiras</b>
<p>Localização 01: ramal ferroviário Ponta Grossa – Paranaguá (km 222) na Fazenda Rivadavia</p> <p>Coordenadas: 25° 17' 34,7"S 50° 01' 21,1"O</p> <p>Localização 02: início da seção rodovia PR 340, km 60,0</p> <p>Coordenadas geográficas: 24°30'46.70" S 50°25'27.36" W</p> <p>Coleta: 30 amostras</p>	<p>Localização: margem oeste do km 399 da rodovia BR 153 (Belém – Brasília)</p> <p>Coordenadas geográficas: 9°25'22,3" S 48°34'20,5" W</p> <p>Coleta: 11 amostras</p>

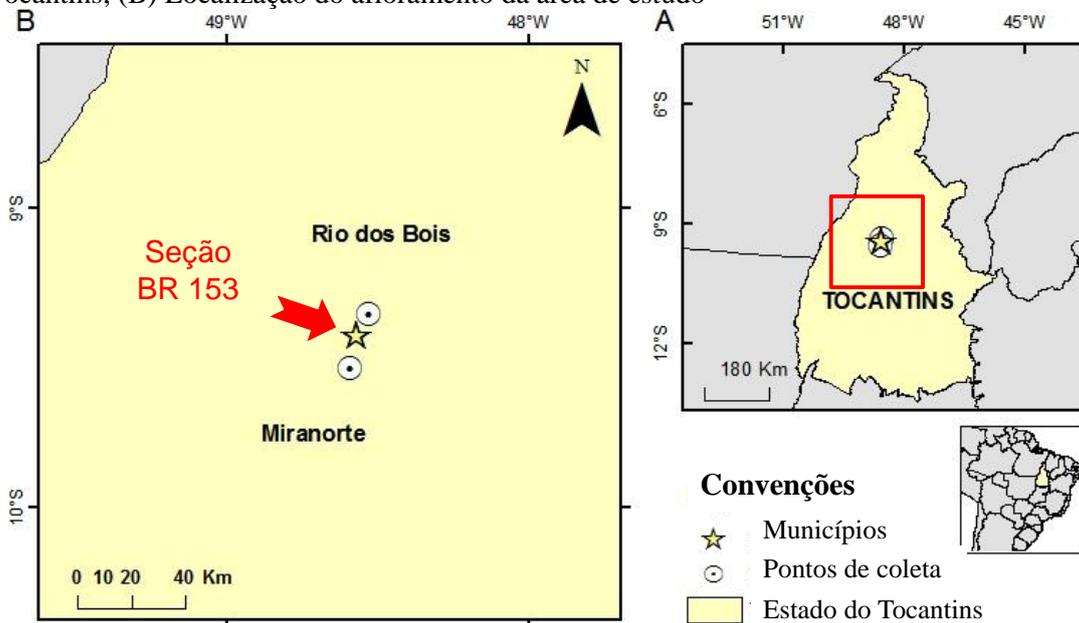
Fonte: Autor (2018) e adaptado de Zambrano (2015).

**Figura 13** – Mapa de localização das amostras coletadas na Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná: (A) Mapa de localização do estado do Paraná; (B) Localização dos afloramentos na área de estudo



Fonte: Autor (2017).

**Figura 14** – Mapa de localização das amostras coletadas para a seção BR 153 da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba, Tocantins, Brasil: (A) Mapa de localização do estado do Tocantins; (B) Localização do afloramento da área de estudo



Fonte: Adaptado de Zambrano (2015).

Os teores de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e de Enxofre Total (ST) foram determinados a partir de Analisador Elementar LECO CNS628, a composição isotópica foi analisada em espectrômetro de massa acoplado a cromatografia gasosa PDZ-Europe modelo GLS 20-20, os biomarcadores saturados analisados em cromatógrafo Agilent 7890B acoplado a espectrômetro de massa GC-EM e os picos S1, S2, S3 e Tmax por pirolisador *Rock-Eval 6*. Foram utilizadas amostras secas, maceradas e peneiradas a 80 *mesh*. Cerca de 1g dessas amostras foi peneirada a 80 *mesh* e tratada com ácido clorídrico, a fim de remover o carbono não orgânico para as análises de carbono orgânico e de isótopos estáveis de carbono.

As lâminas palinológicas foram montadas seguindo a metodologia adaptada de Tyson (1995). Para a confecção dessas lâminas foram utilizadas 40g de cada amostra. A princípio, as amostras foram fragmentadas e peneiradas com malhas de 1,0 e 2,8mm e, assim, transferidas para béqueres de polipropileno de 1L. Em seguida, para o preparo do concentrado de querogênio, as amostras passaram por um tratamento com os ácidos clorídrico e fluorídrico (HCl-HF), com subsequentes processos de lavagens com água destilada e peneiramento a 10 $\mu$ m, com a finalidade de eliminar a fração carbonática e silicatos (ATFY, 2016; ANDRADE, 2015; OLIVEIRA et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2004). A etapa final consistiu no preparo das lâminas com o concentrado do querogênio, peneirado no tamanho > 10  $\mu$ m (ANDRADE, 2015). Essas lâminas foram estudadas em microscopia óptica sob luz branca transmitida e modo fluorescência (UV e excitação por luz azul), para o estudo das palinofácies e do Índice de Coloração de Esporos (ICE).

## 6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de geoquímica de amostras das seções coletadas na Fazenda Rivadávia, Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná e os dados extraídos da literatura, em nível de comparação, da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba são apresentados do quadro 6 e os dados geoquímicos da Formação Ponta Grossa (Bacia do Paraná) é ilustrado nas figuras 14 e 15.

### 6.4.1 Potencial de geração e Tipo de Querogênio

Para as amostras estudadas da seção da Fazenda Rivadávia os teores de COT crescem em direção ao topo e variaram de 0,21 a 1,74%, com 15,4% das amostras classificadas como boas para a possível geração de hidrocarbonetos e localizadas no topo da seção, de acordo com os limites de classificação proposto por Peters e Cassa

(1994). De forma similar as amostras coletadas na seção Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340) mostraram teores entre 0,19 e 1,82%, com 13,3% das amostras também classificadas como boas para a possível geração de hidrocarbonetos. Os valores mais altos de COT, para a seção Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340), estão concordantes com a ingressão marinha e deposição dos intervalos com maior concentração de folhelho (BERGAMASCHI, 1999).

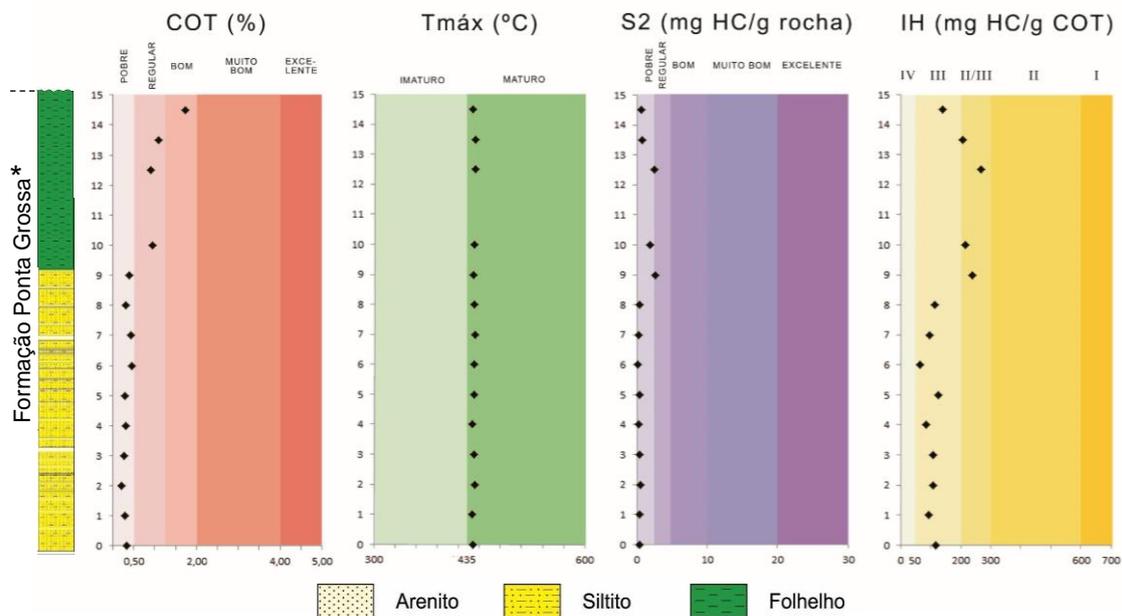
**Quadro 6** - Dados de geoquímica de amostras das seções coletadas na Fazenda Rivadávia e seção Tibagi-Telêmaco Borba, Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná e dados extraídos da literatura da seção BR 153 da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba

Amostras	Analisador Elemental			Pirólise Rock-Eval							
	COT	NT	ST	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO		
Formação Ponta Grossa	Seção Telêmaco - Borba	km 78,5	0,36	<0,10	<0,05	0,02	0,11	0,51	441	37	170
		km 78,0	0,47	<0,10	<0,05	0,01	0,04	0,34	428	31	262
		km 77,6	0,19	<0,10	<0,05	0,02	0,06	0,38	410	40	253
		km 77,2	0,58	<0,10	<0,05	0,01	0,07	0,55	500	13	106
		km 77,2	0,70	<0,10	<0,05	0,02	0,01	0,39	596	16	62
		km 77,2	0,47	<0,10	<0,05	0,02	0,02	0,81	500	23	188
		km 77,2	0,77	<0,10	<0,05	0,17	0,17	0,67	499	259	42
		km 77,1	1,60	<0,10	<0,05	0,03	0,03	0,58	499	58	82
		km 75,9	0,41	<0,10	<0,05	0,02	0,05	0,5	503	18	147
		km 67,8	1,82	<0,10	2,19	0,11	6,92	0,36	439	400	21
	km 66,1	0,94	<0,10	1,1	0,06	1,87	0,05	439	201	5	
	km 64,0	0,98	<0,10	1,07	0,06	1,68	0,06	440	179	6	
	km 64,0	0,36	<0,10	0,25	0,03	0,26	0,05	437	84	16	
	km 63,6	0,41	<0,10	0,45	0,03	0,48	0	435	126	0	
	km 60,0	0,54	<0,10	0,47	0,03	0,79	0,04	441	146	7	
	Seção Fazenda Rivadávia	14,5 m	1,74	<0,10	0,83	0,04	0,61	0,08	440	139	18
		13,5 m	1,09	<0,10	0,56	0,03	0,81	0,1	443	208	26
		12,5 m	0,91	<0,10	1,26	0,08	2,56	0,1	443	267	10
		10,0 m	0,96	<0,10	2,4	0,07	1,91	0,12	442	217	14
		9,0 m	0,40	<0,10	2,57	0,13	2,69	0,11	441	240	10
8,0 m		0,31	<0,10	0,02	0,02	0,44	0,18	442	113	46	
7,0 m		0,43	<0,10	<0,05	0,02	0,31	0,28	443	97	88	
6,0 m		0,45	<0,10	0,22	0,01	0,17	0,2	442	65	77	
5,0 m		0,29	<0,10	0,38	0,02	0,39	0,15	442	126	48	
4,0 m		0,30	<0,10	0,34	0,02	0,3	0,14	440	86	40	
3,0 m	0,26	<0,10	0,43	0,02	0,38	0,16	442	109	46		
2,0 m	0,21	<0,10	1,34	0,03	0,51	0,15	443	109	32		
1,0 m	0,28	<0,10	0,29	0,03	0,42	0,25	440	93	56		
0,0 m	0,32	<0,10	<0,05	0,02	0,4	0,25	441	118	74		
Formação Pimenteiras	Seção BR 153	11,0 m	2,67	<0,10	0,48	0,06	6,75	1,91	430	252	71
		10,0 m	3,12	0,11	0,39	0,09	8,34	1,9	430	267	61
		9,0 m	2,81	0,1	1,39	0,07	5,34	1,16	429	187	40
		8,0 m	3,08	<0,10	1,01	0,08	5,46	1,79	426	177	58
		7,0 m	0,77	<0,11	0,18	0,01	0,95	0,41	434	124	53
		6,0 m	0,85	<0,12	0,06	0,01	0,93	0,68	434	110	80
		5,0 m	0,66	<0,13	0,05	-	-	-	-	-	-
		4,0 m	0,60	<0,14	0,07	-	-	-	-	-	-
		3,0 m	0,32	<0,15	0,06	-	-	-	-	-	-
		2,0 m	1,07	<0,16	0,06	0,01	1,68	0,5	438	157	47
1,0 m	0,98	<0,17	0,09	0,01	1,08	0,68	436	110	69		

- : não foi realizada a análise nessas amostras; S1 = mg HC/g rocha; S2 = mg HC/g rocha; S3 = mg CO<sub>2</sub>/g rocha; HI = mg HC/g TOC; OI = mg CO<sub>2</sub>/g COT

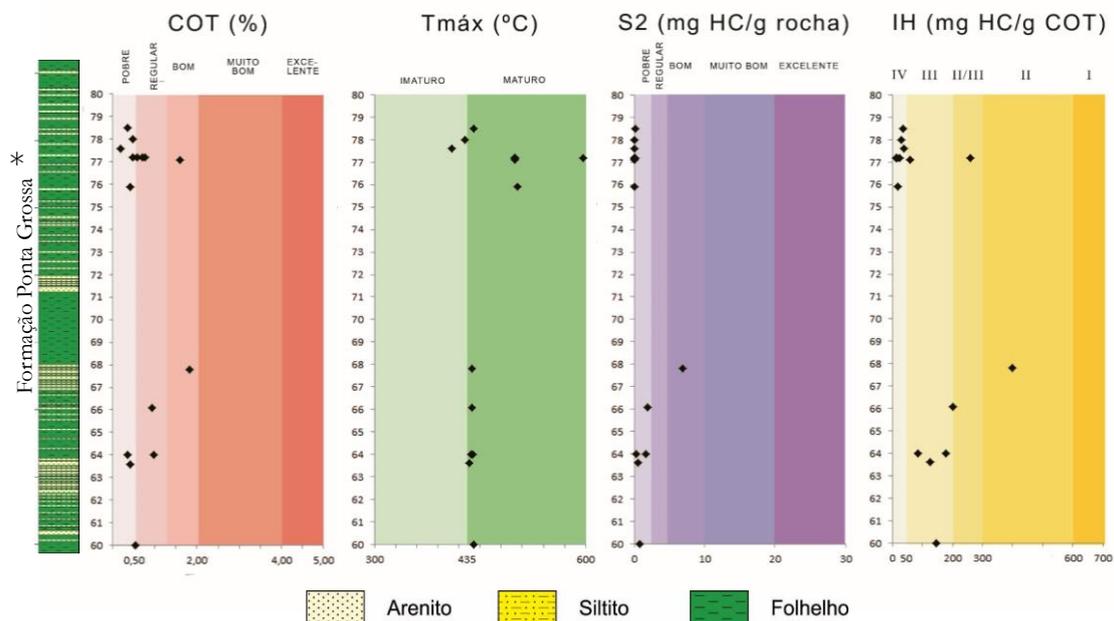
Fonte: Autor (2017) e Zambrano (2015).

**Figura 15** - Variação dos parâmetros geoquímicos para a seção Fazenda Rivadávia, da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná



COT = Carbono Orgânico Total; Tmáx = Temperatura máxima; IH = Índice de Hidrogênio  
 Fonte: Autor (2017); (A) adaptado de Bergamaschi (1999).

**Figura 16** – Variação dos parâmetros geoquímicos para a seção Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340), da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná



COT = Carbono Orgânico Total; Tmáx = Temperatura máxima; IH = Índice de Hidrogênio  
 Fonte: Autor (2017); (B) adaptado de Grahn et al. (2007).

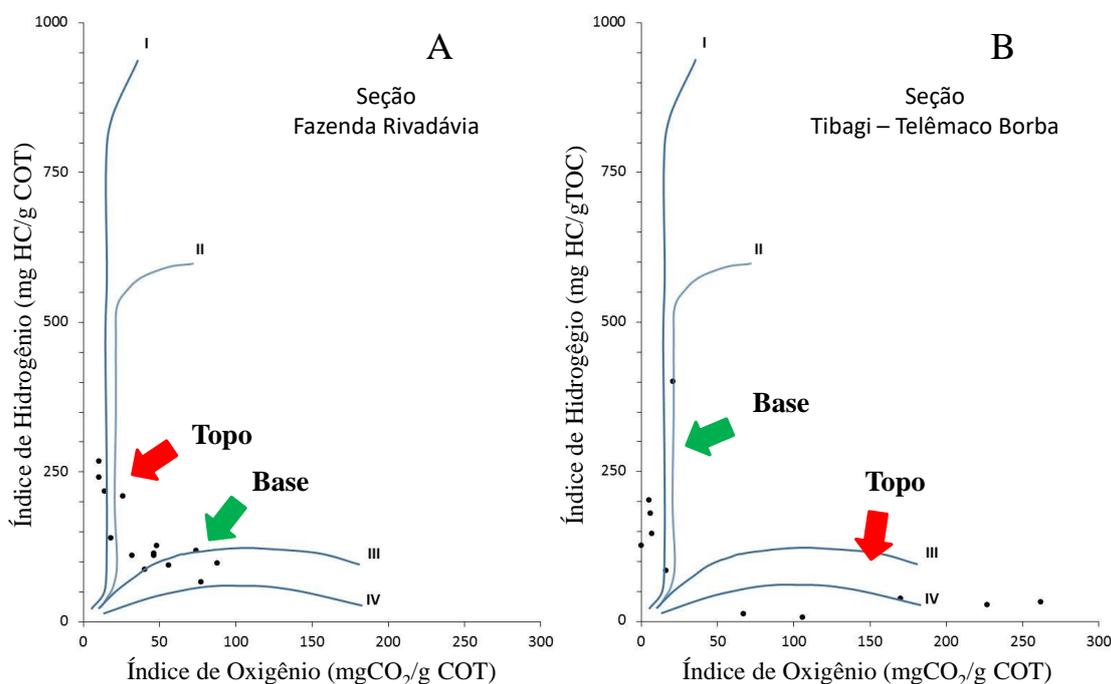
Dentre os exemplares analisados, todas as amostras apresentaram teores de Nitrogênio Total (NT) <0,10 e valores para a concentração de Enxofre (S) entre 0,05 a 2,57.

Todos os valores de S1, para as duas seções da Formação Ponta Grossa, foram registrados como abaixo de 0,5 mg HC/g rocha e, assim, foram classificados como pobres em hidrocarbonetos livres.

O potencial S2 para a Seção Fazenda Rivadávia variou de 0,17 mg/g até 2,69 mg/g de rocha, sendo 15,4% das amostras classificadas como regular e 84,7% das amostras classificadas como pobres, seguindo os mesmos limites propostos por Peters e Cassa (1994). Para a Seção Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340) o S2 variou de 0,01 mg/g até 6,92 mg/g de rocha, o que indicou um potencial pobre para a geração de hidrocarbonetos, para 93,3% das amostras, e potencial gerador regular para 6,7% das amostras dessa seção.

O querogênio para a seção Fazenda Rivadávia foi classificado como sendo do tipo II / III para 30,8% das amostras, enquanto que 69,2% das amostras foram classificadas como sendo do tipo III. Para a seção Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340), 40% das amostras foram classificadas como sendo do tipo IV; 26,7% classificado do tipo III; 13,3% classificadas como do tipo II/III; 6,7% classificadas como tipo II. Essas classificações seguiram os limites da proposta de Tissot e Welte (1984) e Peters e Cassa (1994). Utilizando os resultados de IH e IO em Diagrama do Tipo *Van Krevelen* as amostras do topo da seção Fazenda Rivadávia estão plotadas no campo do tipo II e as amostras da base da seção estão plotadas no campo do tipo III (Figura 17 A). Enquanto que as amostras da base da seção Tibagi-Telêmaco Borba estão plotadas no campo do tipo II e III e o topo da seção encontra-se no campo do querogênio do tipo IV, como mostra a figura 17 B.

**Figura 17** – Diagrama do tipo *Van Krevelen* com os estudos para a Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná, PR: A) Dados estudados para a seção Faz. Rivadávia; B) Dados estudados para a seção Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340)

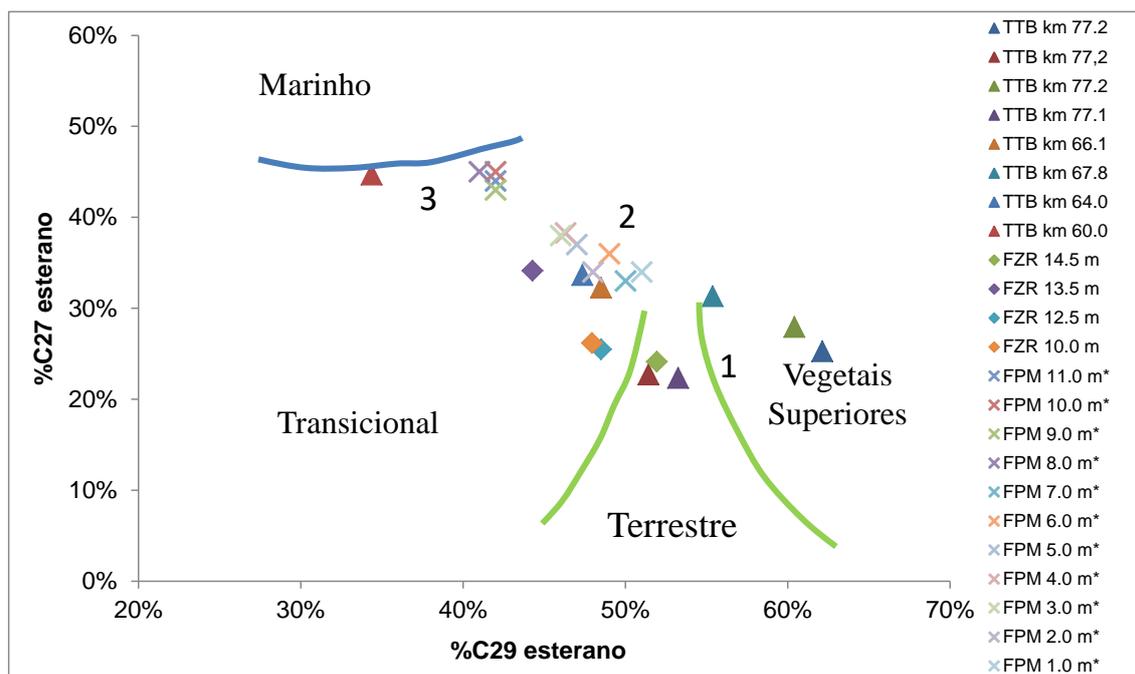


Fonte: Autor (2017).

#### 6.4.2 Biomarcadores Saturados

A Figura 18 mostra o gráfico dos esteranos % C27 versus % C29, destacados em três grupos principais de amostras. O Grupo 1 corresponde às amostras do campo correspondentes às influências ambientais dominadas pelas Plantas Superiores e Terrestres. O grupo 2 corresponde às amostras plotadas no campo de transição entre influências terrestres e marinhas. No Grupo 3 foram as amostras em que predominou a presença de matéria orgânica marinha. É possível observar para as amostras estudadas a tendência do paleoambiente deposicional, inicialmente com um maior aporte de matéria orgânica continental, para posteriormente aumentar a contribuição da matéria orgânica marinha, indicando o início da subida do nível de base, o que culminam com a grande transgressão marinha dos Frasniano na Bacia do Paraná, cujos folhelhos foram erodidos na região dos afloramentos estudados. As amostras da Formação Pimenteiras coletadas na base do afloramento estudado Andrade (2015) e Zambrano (2015) e classificadas como indicativas do ambiente transicional, correlacionam-se com a porção transicional dos afloramentos amostrados neste levantamento da Formação Ponta Grossa.

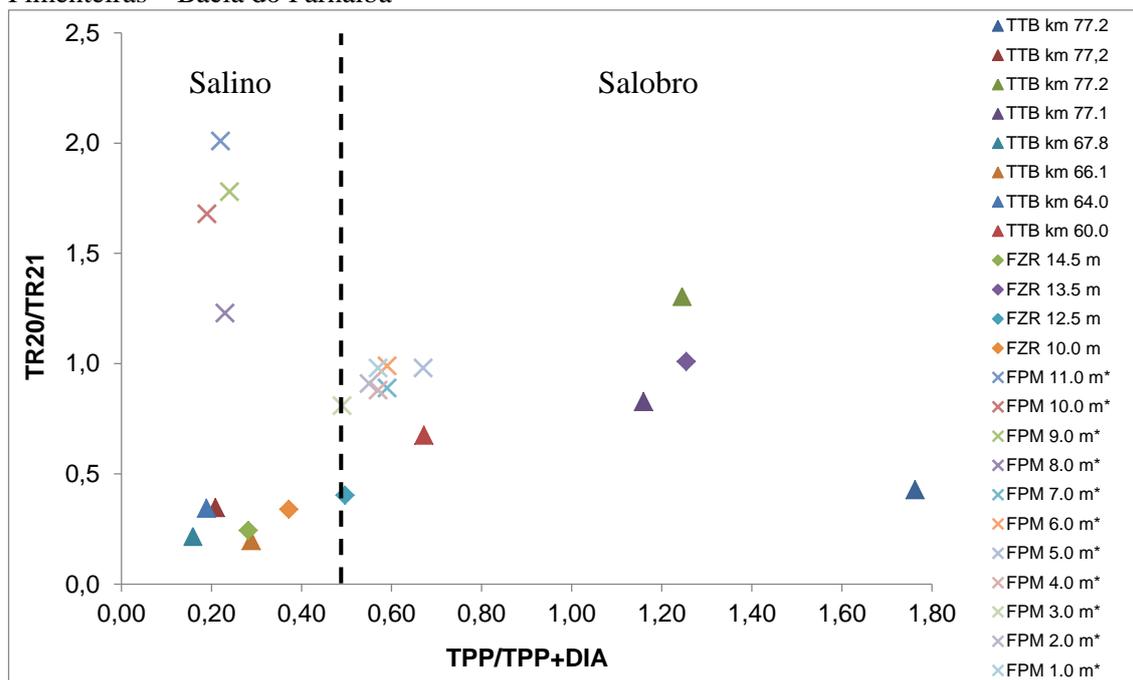
**Figura 18** – Gráfico %C29 esterano versus %C27 esterano



Fonte: Autor (2017); Zambrano (2015)\*.

A Figura 19 apresenta a relação  $TR_{20} / TR_{21}$  e  $TPP / TPP + DIA$ , com o objetivo de avaliar a deposição em paleoambientes, seja ela água doce / salgada e / ou salina. Foi possível observar que as amostras dos trechos Tibagi - Telêmaco e Fazenda Rivadávia, ambas da Formação Ponta Grossa, apresentaram valores de  $TPP > 0,4$  e  $TR_{20} / TR_{21} < 1$  e valores de  $TPP < 0,4$  e  $TR_{20} / TR_{21} < 1$ , indicando a passagem do paleoambiente deposicional de água salgada / salobra para salina, com suprimento inicial de matéria orgânica predominantemente continental e depois por material orgânico continental e marinho. Da mesma forma, amostras da Formação Pimenteiras estudadas por Andrade (2015) e Zambrano (2015) localizadas na base do afloramento e correlacionadas com a porção transicional dos afloramentos amostrados nesta pesquisa, e aquelas do topo, sugerem a seção da transgressão marinha Frasniano aparentemente erodida na Bacia do Paraná.

**Figura 19** - Diagrama da razão Terpano Tricíclico C20/ C21 e TPP/TPP+DIA dos extratos de amostras de rocha estudadas da Formação Ponta Grossa – Bacia do Paraná e Formação Pimenteiras – Bacia do Parnaíba



Fonte: Autor (2017) Zambrano (2015)\*.

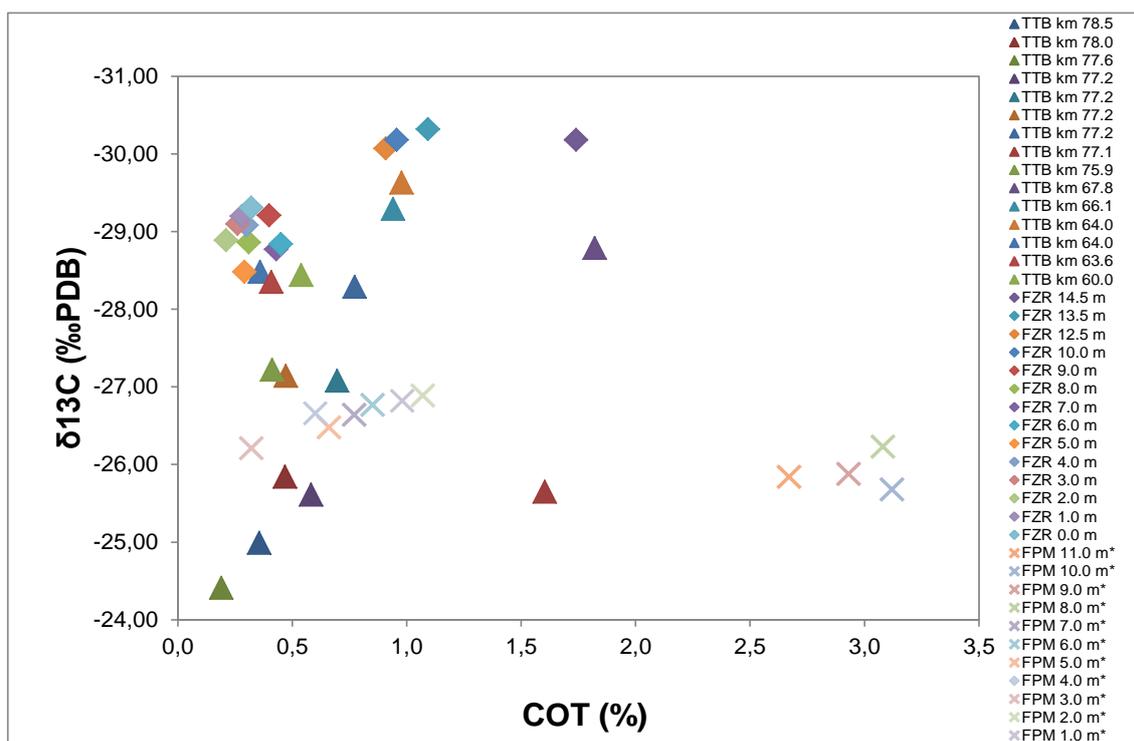
### 6.4.3 Isótopos Estáveis de Carbono

A fim de se ter uma visão mais completa sobre o paleoambiente deposicional dos pontos amostrados, foram avaliados os valores de COT correlacionados com a composição de isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica para a Formação Ponta Grossa (Bacia do Paraná).

Além disso, a razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}C$ ) do extrato de rocha da mesma idade pode fornecer informações sobre a origem da matéria orgânica e o paleoambiente deposicional (OLIVEIRA et al., 2006; FREIRE et al., 2013). Segundo Freire (2013), a matéria orgânica oriunda de ambiente marinho ou salino pode apresentar valores de  $\delta^{13}C$  menos negativos que os de ambientes continentais da mesma idade. Portanto, os sedimentos marinhos apresentariam valores mais positivos (LAMB, 2006). Em geral, a Figura 20 ilustra que os valores mais negativos de  $\delta^{13}C$  correspondem a amostras da seção da Fazenda Rivadavia (FZR), sugerindo características paleoambientais de transição, para cada intervalo na seção. Os valores negativos de  $\delta^{13}C$  foram detectados no topo da seção Tibagi - Telêmaco Borba (TTB), indicando uma maior influência marinha. Em relação aos resultados das amostras da Formação Pimenteiras utilizadas neste estudo, que foram classificadas por Andrade (2015) e Zambrano (2015) como

representativas de um paleoambiente transicional, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  também mostram a correlação dos mesmos com a porção transicional dos afloramentos amostrados para este estudo. Os valores mais altos de COT para as amostras principais de Fm. Pimenteiras apresentou valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$ , sugerindo uma mudança para um ambiente marinho anóxico que teria ocorrido durante a transgressão Frasniano.

**Figura 20** – Variação de  $\delta^{13}\text{C}$  (% the PDB) associados com os valores de COT



Fonte: Autor (2017) Zambrano (2015)\*.

#### 6.4.4 Parâmetros de Maturação

As temperaturas máximas da Pirólise ( $T_{\text{max}}$ ) da seção da Fazenda Rivadávia variaram de 440°C a 443°C, indicando o início da janela de maturação térmica para geração de hidrocarbonetos em todas as amostras. Da mesma forma, 60% das amostras estudadas na seção Tibagi - Telêmaco Borba (rodovia PR 340) também estão em fase inicial de maturação térmica. No entanto, 40% das amostras desta última seção estão na janela de geração de óleo, com valores até 596°C, o que pode estar associado à influência térmica de rochas diabásio intrusivas observadas na região.

As observações do ICE da seção Fazenda Rivadávia e da seção Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340) mostraram uma tendência de valores de ICE entre 4,0 e 4,5 (Figura 21-

E), que corroboram com os valores encontrados para Tmax entre 440 ° C e 443. ° C na base dessas seções.

No entanto, nas amostras do trecho Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340), classificadas no estágio de maturação correspondente à janela de geração, os valores encontrados para o ICE estão entre 8,0 e 8,5. Evidenciou-se no campo a ocorrência de saprólito de possíveis rochas intrusivas com difícil descrição de espessura e extensão, mas que podem ter influenciado no escurecimento dos constituintes orgânicos e pode ter auxiliado na maturação dos folhelhos deste intervalo da seção, que tem valores de Tmax entre 499 e 596 °C. No entanto, vale ressaltar que os valores de S2 são baixos e os valores do Tmax, analisados isoladamente, podem não ser confiáveis.

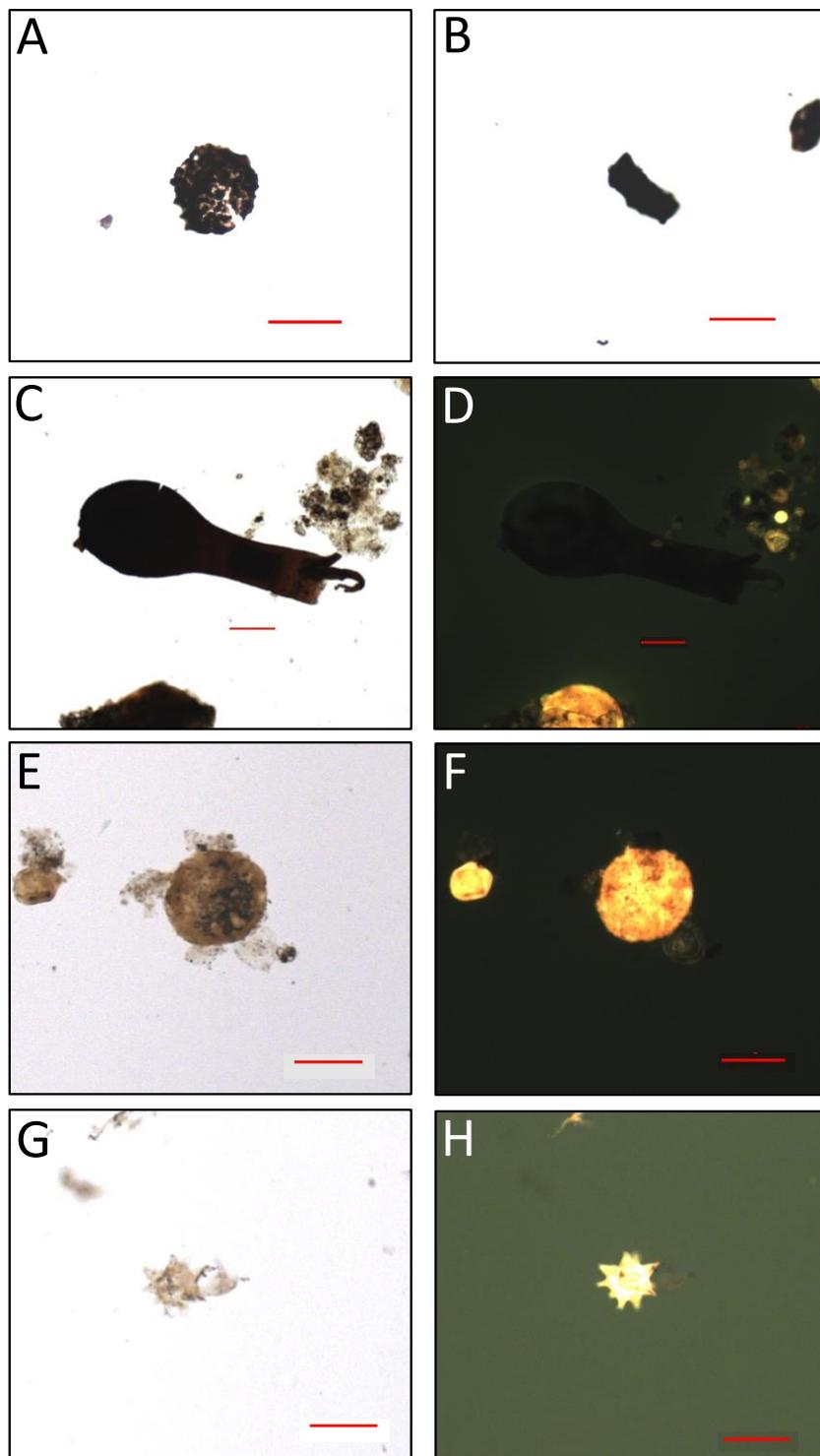
#### **6.4.5 Palinofácies**

Foram analisados os três grupos de componentes básicos da matéria orgânica: fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa (MOA). Dentro dos grupos dos palinomorfos (Figura 21A), foram identificados os esporomorfos, microplânctons e zoomorfos. No grupo dos fitoclastos foram identificados os opacos (Figura 21B) e os não-opacos. Para os fitoclastos foram identificados os opacos e não-opacos. Foram identificados opacos alongados, opacos equidimensionais e os corroídos. Já os poucos fitoclastos não-opacos presentes correspondem a fitoclastos sem estruturas, cutículas e tecidos epidérmicos. Para o grupo da MOA foram identificadas MOA não-fluorescente, MOA fluorescente e resinas.

As amostras apresentaram predomínio de palinomorfos associados à matéria orgânica amorfa e fitoplastos (geralmente pequenos e opacos). Neste conjunto de amostras, existem vários tipos de palinomorfos, como acritarcas (Figura 21, G e H), algas (Figura 21, E e F), fragmentos de quitinozoários (Figura 21, C e D), escolecodonte e palinomorfos indeterminados.

A análise visual do querogênio das amostras analisadas mostrou maior predominância de matéria orgânica de origem marinha, associada à pequena contribuição de matéria orgânica continental, sugerindo pouca contribuição fluvial ou progressão de material continental no paleoambiente deposicional em direção ao topo das seções em esse intervalo. Na base da seção Fazenda Rivadávia da Formação Ponta Grossa as concentrações variam de 6% a 10%, as concentrações de fitoclastos variam de 25% a 35%, enquanto os palinomorfos variam de 48% a 73%.

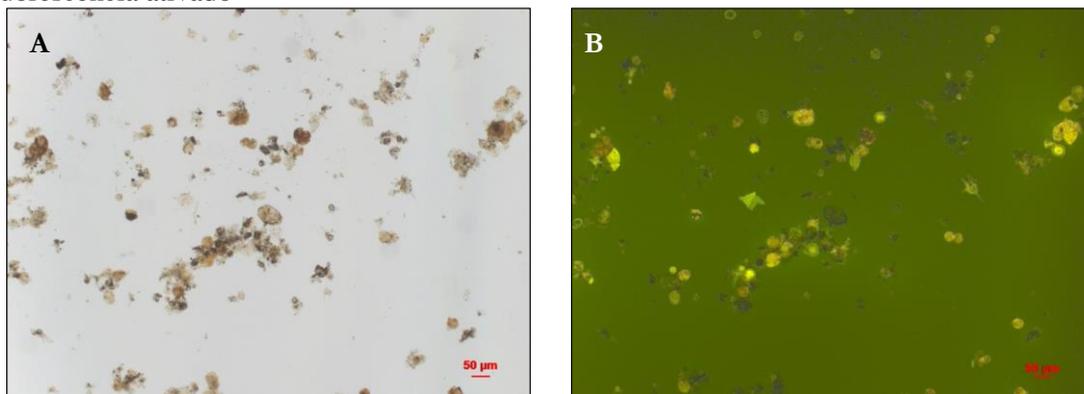
**Figure 21** - Registros de táxons nas seções estudadas, Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná. Escala de 50  $\mu\text{m}$ ; A) Esporomorfo em luz branca transmitida; B) Fitoclasto opaco em luz branca transmitida; C) Quitinizoário em luz branca transmitida; D) Quitinizoário em modo fluorescência; E) Esporomorfo em luz branca transmitida; F) Esporomorfo Quitinizoário em modo fluorescência; G) Acritarco em luz branca transmitida; H) Acritarco modo fluorescência



Fonte: Autor (2017).

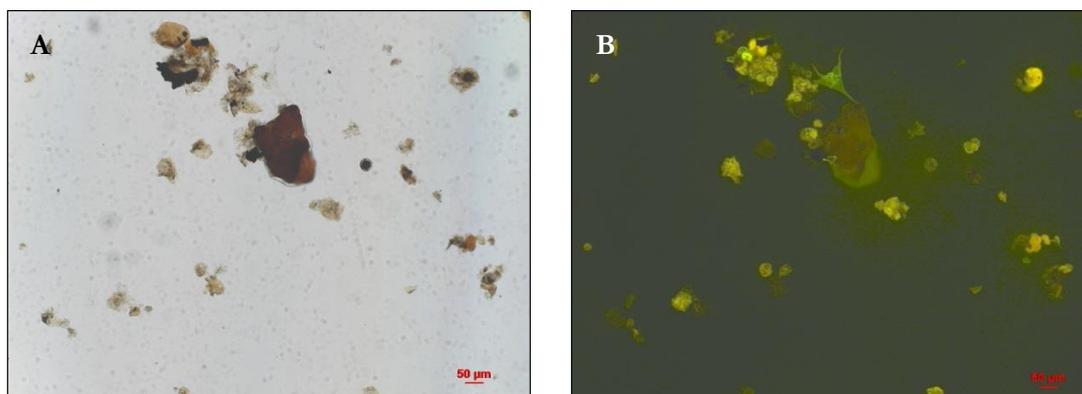
O topo dessa mesma seção apresenta características da concentração de MOA que variam de 23% a 29%, os fitoclastos variam de 2% a 6% e os palinomorfos variam de 67% a 70%. Ou seja, essas amostras são compostas por baixa a moderada concentração de MOA, com abundância de palinomorfos, neste caso sendo predominância de acritarcos preservados, como uma amostra desta seção é ilustrada na Figura 22. Os dados do ICE apresentam valores entre 4,0 e 4,5 para a seção, corroborando com os dados geoquímicos. Para a seção Tibagi - Telêmaco Borba da Formação Ponta Grossa, uma seção de amostra é ilustrada na Figura 23, a concentração de MOA varia entre 1% e 8%, a concentração de fitoclastos varia de 8% a 32% e os palinomorfos representam 60 % a 87% em concentração. O topo desta seção apresenta valores de 1,5% de MOA, fitoclastos com concentração de 38% e palinomorfos com concentração de 60%. Para esta seção, as amostras coletadas no km 60,0 para o km 75,9 e no km 77,6 para 78,5 mostram valores de ICE entre 4,0 e 4,5, correspondentes aos dados geoquímicos dessa seção e a mesma tendência da seção da Fazenda Rivadávia. No entanto, as amostras coletadas entre os km 77,1 e 77,2 apresentaram valores de ICE entre 8,0 e 8,5 e ausência de constituintes orgânicos com emissão de fluorescência quando observados no modo de luz ultravioleta.

**Figura 22** - Registro de táxons em amostra de topo da seção Fazenda Rivadávia, Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná. A) Análise em luz branca transmitida; B) Análise com modo fluorescência ativado



Fonte: Autor (2017).

**Figura 23** - Registro de táxons em amostra de topo da seção Tibagi – Telêmaco Borba, Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná. A) Análise em luz branca transmitida; B) Análise com modo fluorescência ativado

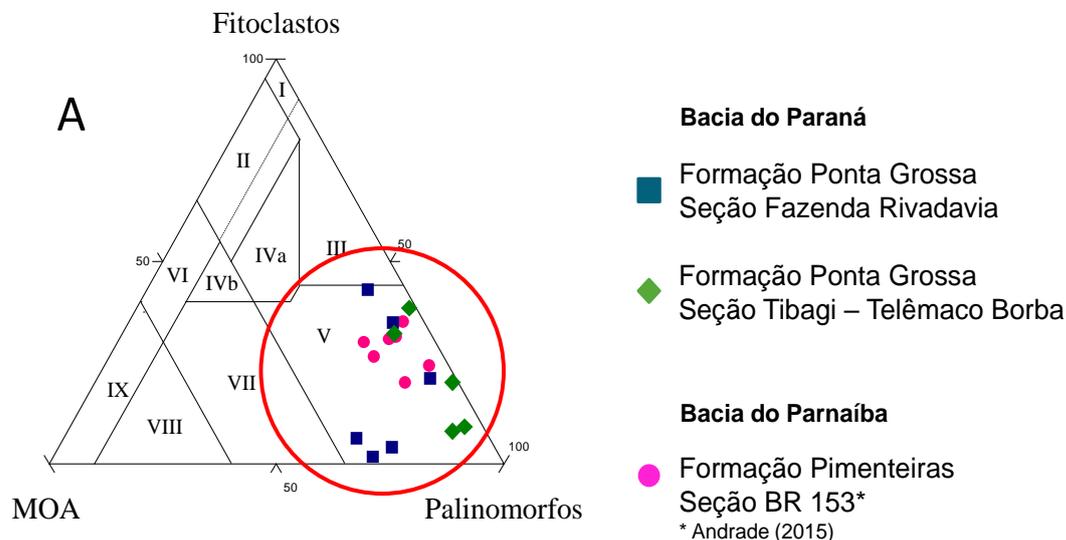


Fonte: Autor (2017).

Nos intervalos das bases das seções da Formação Ponta Grossa, observou-se maior contribuição de constituintes orgânicos de origem continental, associada a maior influência flúvio-deltaica. No entanto, no topo das seções da Formação Ponta Grossa, os constituintes orgânicos de origem marinha crescem em concentração. Estas evidências de mudanças das condições proximais para condições mais distais indicam a passagem para o início do evento de inundação marinha que são semelhantes aos processos de elevação do nível de base registrados no Devoniano da Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba) (ANDRADE, 2015).

Para análise de Palinofácies, duas classificações foram utilizadas. A primeira corresponde à classificação proposta por Tyson (1995). Esta classificação leva em consideração a concentração relativa entre constituintes orgânicos, como Matéria Orgânica Amorfa (MOA), Fitoclastos e Palinomorfos. As amostras da seção da Bacia do Paraná da Formação Ponta Grossa estudadas como as amostras da Bacia do Parnaíba da Formação Pimenteiras foram plotadas no campo V correspondendo ao ambiente de plataforma dominado por lama (Figura 24), semelhante aos dados coletados na literatura para a Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba. Da mesma forma, Trindade et al. (2015) e Andrade (2015) relatam semelhanças entre afloramentos na borda oeste da Bacia do Parnaíba com a Formação Pimenteiras, principalmente relatam a predominância de palinofácies pertencentes ao campo V para as amostras Givetianas da Formação Pimenteiras que são semelhantes às seções estudadas na Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná.

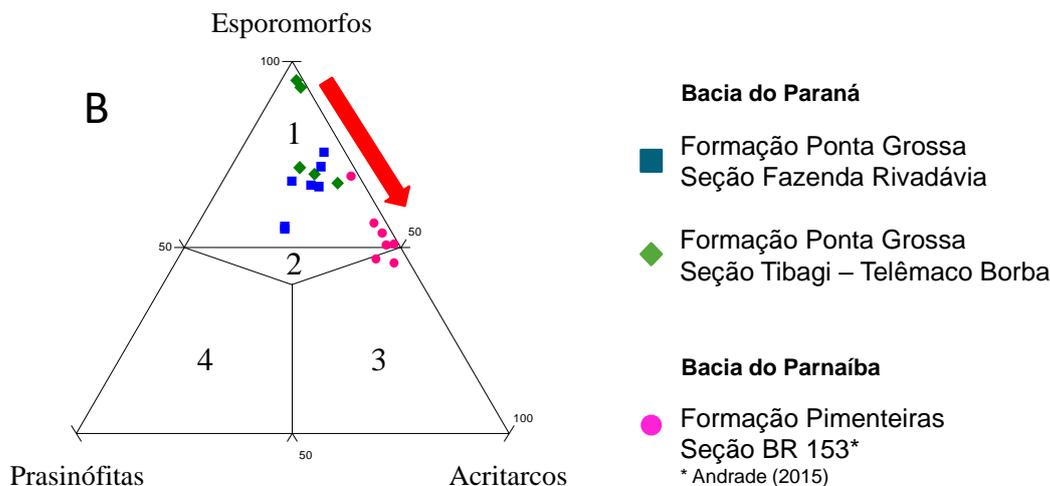
**Figura 24** - Diagrama ternário proposto por Tyson (1995): (I) Bacia ou plataforma altamente proximal; (II) Bacia marginal disóxida-anóxica; (III) Plataforma proximal; (IV) Transição Plataforma – Bacia; (V) Plataforma óxida dominada por lama; (VI) Plataforma proximal subóxida-anóxica; (VII) Plataforma distal disóxida-anóxica; (VIII) Plataforma disóxida-anóxica; (IX) Bacia distal subóxida-anóxica / Plataforma marinho restrito



Fonte: Autor (2017).

A segunda classificação foi proposta por Souza (2007), que considera a concentração relativa entre os constituintes orgânicos como os Esporomorfos, Prasinofitas e Acritarcos. Todas as amostras da Bacia do Paraná da Formação Ponta Grossa e da Bacia do Parnaíba da Formação Pimenteiras caíram no campo 1 que corresponde ao ambiente da plataforma proximal óxica que sofre influência flúvio-deltaica. Uma tendência de enriquecimento em Acritarcos foi observada para estas formações em direção às amostras no topo das seções. Este enriquecimento em constituintes orgânicos de origem marinha sugere uma transição gradual de condições mais proximais de maior influência terrestre para condições mais distais de menor influência terrestre (Figura 25).

**Figure 25** - Diagrama ternário: 1) Plataforma proximal óxica (influência fluvial-deltaica); 2) plataforma proximal-distal óxica (influência fluvial-deltaica); 3) Plataforma distal óxica-disóxica, 4) Plataforma distal / plataforma dióxica-anóxica



Fonte: Adaptado de Souza, 2007.

Nos intervalos das bases das seções da Formação Ponta Grossa, observou-se um ambiente deposicional com uma maior influência de constituintes orgânicos de origem continental associados a uma maior influência flúvio-deltaica. No entanto, no topo das seções, os constituintes orgânicos de origem marinha crescem em concentração. Estas evidências de mudanças de condições proximais para condições mais distais indicam as primeiras evidências de passagem do início do evento de inundação marinha, que são semelhantes aos processos de linha de base registrados no topo da seção devoniana da Formação Pimenteiras estudada por Andrade (2015). Essas evidências são semelhantes ao estudo proposto por Andrade (2015) para o afloramento da borda oeste da Formação Pimenteiras. Andrade (2015) evidenciou, com os dados da pesquisa e plotados no diagrama ternário proposto por Souza (2007), aumento na proporção de Prasinófitas e Acritarcos mais evidente em direção ao topo do trecho, mas muito mais evidente na porção de Frasniano daquela seção da Formação Pimenteiras, que para a Formação Ponta Grossa a seção que correspondia à seção Frasniana foi completamente erodida nesta região da bacia. Além disso, este resultado reafirma que o paleoambiente deposicional do Devoniano Médio é uma plataforma proximal ou um ambiente oxical distal com influência deltaica com uma tendência distal em direção ao topo do afloramento.

## 6.5 CONCLUSÃO

O presente trabalho traz condições relevantes para aprimorar o conhecimento sobre afloramentos da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná e através da discussão sobre os dados de palinofácies, bem como dados de geoquímica, torna possível correlacioná-los com a Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba.

As análises geoquímicas realizadas nas amostras de folhelho para os dois afloramentos do Meso-Devoniano da Formação Ponta Grossa mostram que a maioria das amostras apresentou uma tendência de temperatura máxima, o que indica a fase inicial de maturação para a geração de hidrocarbonetos. Alguns valores, presentes no topo da Tibagi-Telêmaco Borba (PR 340), indicam imaturidade e zona senil. Os valores mais altos podem estar associados a efeitos de rochas intrusivas, evidenciados no escurecimento dos esporomorfos, ou podem ser devidos ao baixo valor de S<sub>2</sub>, tornando estes valores isolados, não confiáveis.

Os resultados das análises de biomarcadores e palinofácies mostram que as seções de folhelhos da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná passam de condições mais proximais para condições de influências mais distais. Isso reflete a passagem de condições de maior influência continental para maior influência marinha na deposição dos sedimentos e dos constituintes orgânicos. Essas evidências são princípios de inundações marinhas que são semelhantes à base da seção BR 153 da Formação Ponta Grossa da Bacia do Parnaíba.

## 6.6 AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado; A BG E&P BRASIL LTDA; atual subsidiária da Shell, pelo apoio à pesquisa e financiamento da ANP por meio do regulamento de coleta de P & D; ao LEPETRO / IGEO / UFBA pelo apoio técnico e científico e ao CENA (USP), pelo apoio nas análises laboratoriais. Ao Prof. Elvio Bosetti, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Prof. Cícero da Paixão, da Universidade Federal da Bahia (UFBA). À Profa. Tereza Regina Machado Cardoso, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), pelas orientações que auxiliaram no desenvolvimento deste estudo.

## 7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, principalmente a concentração de matéria orgânica de origem marinha, juntamente com os maiores valores de COT no topo das seções e os dados geoquímicos da qualidade do querogênio auxiliaram na interpretação do início do evento da elevação do nível de base para o topo das seções da Formação Ponta Grossa. Observa-se que o conteúdo de COT e a matéria orgânica de origem marinha crescem em direção ao topo das seções. A qualidade do querogênio também melhora para as amostras principais dessas seções. Os dados de teores de Carbono Orgânico (COT) para Formação Ponta Grossa mostram que podem ser considerados de pobre a bom na possível geração de hidrocarbonetos, e o potencial gerador (S<sub>2</sub>) de pobre a regular para ambas as formações, enquanto que para a Formação Pimenteiras a maioria das amostras possuem valores de COT com índices considerados bons para rochas geradoras. O querogênio da Formação Ponta Grossa foi classificado entre os tipos, II/III, III e em alguns casos como tipo IV e os parâmetros químicos e visuais da matéria orgânica demonstraram que o querogênio encontra-se em início de geração, como também em estágio maturo, o que pode estar associado a efeitos de rochas intrusivas. A análise visual de esporomorfos, através de ICE, auxiliaram na interpretação de correspondência dessas fases de maturação. Em contrapartida, o querogênio da Formação Pimenteiras é classificado, em grande parte, como do tipo II e III e avaliadas como imaturas. Vale ressaltar também que os dados geoquímicos apresentaram melhor qualidade e potencialidade de possível geração de hidrocarbonetos nas amostras estudadas no topo das seções.

Nos intervalos das bases das seções da Formação Ponta Grossa foi observada uma maior contribuição de constituintes orgânicos de origem continental associado a uma maior influência flúvio-deltaica. No entanto, no topo das seções, os constituintes orgânicos de origem marinha crescem em concentração. Essas evidências de mudanças de condições proximais para condições mais distais estão indicando a passagem para o início de evento da inundação marinha que são semelhantes aos processos de subida de nível de base registrados no Devoniano da Formação Pimenteiras (Bacia do Paraná). Os resultados destas análises e palinologia das amostras das Formações de Ponta Grossa da Bacia do Paraná e Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba evidenciaram as tendências de aumento do nível de base para o mesmo período. As condições do princípio de inundação foram identificadas ao longo da Seção Tibagi-Telêmaco Borba e

no topo da seção da Fazenda Rivadávia. No topo destas seções foi registrado o aumento na abundância de palinomorfos de origem marinha e matéria orgânica amorfa, bem como a redução da concentração de constituintes de origem continental, evidenciando, da base para o topo, menor influência de constituintes de origem continental. Da mesma forma, as amostras da base dos afloramentos da Formação Pimenteiras correspondente à seção estudada da Formação Ponta Grossa também mostram um ambiente transicional.

**REFERENCIAS**

ALFERES, C. L. F.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, p. 47-54, 2011.

ALMEIDA, F. F. M.; CARNEIRO, C. D. R. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B.. (Org.). Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Edição. São Paulo: Beca, 2004. p. 43-58.

ANDRADE, C. L. N. **Arcabouço palinoestratigráfico e geoquímica orgânica da formação Pimenteiras (Devoniano), na borda oeste da bacia do Parnaíba, Brasil**. 2015. Tese (Doutorado em Geologia Marinha, Costeira e Sedimentar) – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

ANDRADE, S. M.; CAMARÇO, P. E. N. Seqüências sedimentares pré-carboníferas dos flancos nordeste da Bacia do Paraná e sudoeste da Bacia do Parnaíba e suas possibilidades uraníferas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., Salvador, **Anais...** Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v. 5, p. 2132-2144.

ATFY, H. E; ABEED, Q.; UHL, D. Palynology, palynofacies analysis, depositional environments and source rock potential of Lower Cretaceous successions in southern Iraq. **Marine and Petroleum Geology**, n. 76, p. 362-376, 2016.

BALBINOT, M. **Avaliação do Potencial de Geração de Hidrocarbonetos na Bacia de Santos integrando parâmetros geoquímicos e petrológicos**. 2008. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BARNARD P.C.; COLLINS A.G.; COOPER B. S. Generation of hydrocarbons – Time, temperature and source rock quality. In: **Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration**. Academic Press, London, p.337-342, 1981.

BERGAMASCHI, S. **Análise estratigráfica do Siluro-Devoniano (Formação Furnas e Ponta Grossa) da Sub-Bacia de Apucarana, Bacia do Paraná, Brasil**. 1999. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

COELHO, A. C. M. Q.; ANTONIOLI, L.; DINO, R.; PORTELA, H. A. Avaliação do potencial gerador de petróleo da seção Aptiana-Albiana da Bacia de Sergipe, integrando análises palinofaciológicas e dados de geoquímica orgânica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 44, n. 4, p. 579-595, 2014.

CRAIGIE, N. W.; BREUER, P.; KHIDIR, A. Chemostratigraphy and biostratigraphy of Devonian, Carboniferous and Permian sediments encountered in eastern Saudi Arabia: An integrated approach to reservoir correlation. **Marine and Petroleum Geology**, n. 72, p. 156-178, 2016.

DELGADO, T. V. de O. **Maturação artificial de rochas geradoras de petróleo - caracterização geoquímica e petrográfica de folhelhos da Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe, PE/CE.** 2012. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

DELLA FÁVERA, J.C. **Tempestitos da Bacia do Parnaíba: um ensaio holístico.** 1990. Tese (Ph.D. em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

FERREIRA, J. A. **Variação organofaciológica da sequência Cenomaniana-Turoniana da Bacia de Pernambuco.** 2009. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

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

FÚLFARO, V. J.; LANDIM; P. M. B. Interpretação do tectonismo cratônico: o cráton brasileiro e a Bacia Sedimentar do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27., 1973. Aracaju, **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1973, p. 187-188.

GERRIENNE, P.; BERGAMASCHI, S.; PEREIRA, E; RODRIGUES, C. M. A.; STEEMANS, P. An Early Devonian flora, including Cooksonia, from the Paraná Basin (Brazil). **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 116, p. 19-38, 2001.

GRAHN, Y. Revision of Silurian and Devonian strata of Brazil. **Palynology**, v. 16, p. 35-61, 1992.

GRAHN, Y.; MAULLER, P. M.; BERGAMASCHI, G.; BOSETTI, E. P. Palynology and sequence stratigraphy of three Devonian rock units in the Apucarana Sub-basin (Paraná Basin, south Brazil): Additional data and correlation. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 198, p. 27-44, 2011.

GRAHN, Y.; MELO, J. H. G.; LOBOZIAK, S. Integrated Middle and Late Devonian miospore and chitinozoan zonation of the Parnaíba Basin, Brazil: an update. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 3, n. 9, p. 283-294, 2006.

HUC, A. Y. Understanding Organic Facies: a key to improved quantitative petroleum evaluation of sedimentary basins. **Deposition of Organic Facies**, n. 32, p. 1-11, 1990.

JARVIE, D. M. Total Organic Carbon (TOC) analysis. In: MERRIL, R. K. (ed.) **Source and migration processes and evaluation techniques, treatise of petroleum geology.** Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1991. p. 113-118.

KINGSTON, D. R.; DISHROON, C. P.; WILLIAMS, P. A. Global Basian Classification System. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 67, n. 12, p. 2175-2193, 1983.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1, p. 29-57, 2006.

LANGE, F. W. Biostratigraphic subdivision and correlation of the Devonian in the Paraná Basin. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 21, n. 22, p. 63-98, 1967.

MBASSANI, P. N.; DISNAR, J. R.; DÉFARGE, F. L. Organic matter characteristics of Cenomanian-Turonian source rocks: Implications for petroleum and gas exploration onshore Senegal. **Marine and Petroleum Geology**, v. 20, p. 411-427, 2003.

MELO, J. H. G.; LOBOZIAK, S. Devonian-Early Carboniferous miospore biostratigraphy of the Amazon Basin, Northern Brazil. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 124, p. 131-202, 2003.

MENDES, M. C. S. **Estudo de Palinofácies e Biomarcadores de uma sondagem realizada na região de Alcobaça (Bacia Lusitânica)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.

MENDONÇA FILHO, J. G. **Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânicas em rochas do Paleozóico Superior da Bacia do Paraná, sul do Brasil**. 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MENEZES, T. R.; FILHO, J. G. M.; ARAUJO, C. V.; DE SOUZA, I. V. A.; MENDONÇA, J. O. Fácies Orgânica: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 2 - suplemento, n. 38, p. 80-96, 2008.

MILANI, E. J.; DE MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

OLIVEIRA, A. D.; MENDONÇA FILHO, J. G.; CARVALHO, M. A.; MENEZES, T. R., LANA, C. C., BRENNER, W. W. Um novo método de preparação palinológica para aumentar a recuperação de dinoflagelados. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 2, n. 7, p. 169-175, 2004.

OLIVEIRA, A. D.; MENDONÇA FILHO, J. G.; SANT'ANNA, A. J.; SOUZA, J. T., FREITAS, A. G., MENEZES, T. R. Inovação no processamento químico para isolamento da matéria orgânica sedimentar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006. Aracaju. **Anais...** Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia: Núcleo Bahia- Sergipe, 2006, p. 324.

OLIVEIRA, S. de F. **Palinologia da Sequencia devoniana da Bacia do Paraná no Brasil, Paraguai e Uruguai: Implicações biocronostratigráficas, paleoambientais e paleogeográficas**. 1997. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

TRINDADE, V. S. F.; CARVALHO, M. D. A.; BORGHI, L. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Paleoenvironmental implications. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 62, n. 1, 164-175, 2015.

PETERS, K. E.; CASSA, M. R. Applied source rock geochemistry. In: Magoon L. B., Dow, W. G. (Eds). **The petroleum system from source to trap**. Tulsa: 1994.

RIBEIRO, N. L. T. V. P. **Contribuição para o estudo da matéria orgânica do sinemuriano superior de S. Pedro de Manoel de Peniche (Portugal)**. 2011. Tese (Mestrado em Geociências, Ramo de Geologia do Petróleo) – Universidade de Coimbra.

RUBINSTEIN, C. V.; PETUS, E.; NIEMEYER, H. Palynostratigraphy of the Zorritas Formation, Antofagasta Region, Chile: Insights on the Devonian/Carboniferous boundary in western Gondwana. **Geoscience Frontiers**, p. 1-14, 2016.

SILVA, A. J. P. da; LOPES, R. da C.; VASCONCELOS, A. M.; BAHIA, R. B. C.; Bacias sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas interiores. In: BIZZI L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H.. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Brasília: CPRM, p. 55-85, 2003.

SOUZA, I. V. A. F. de. **Faciologia Orgânica de Seções Devonianas da Bacia do Parnaíba (Formação Pimenteira): Implicações para Geração de Petróleo**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUZA, M. P.; MULLER, P. M.; CARDOSO, T. R.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E. Caracterização Geoquímica e Bioestratigráfica das Superfícies de Inundação Marinha da Seção Meso-Neodevoniana, na Região de Dom Aquino (MT), Noroeste da Bacia do Paraná, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 36, n. 1, p. 15-25, 2013.

SUÁREZ-RUIZ, I.; FLORES, D.; MENDONÇA FILHO, J. G.; HACKLEY, P. C. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. **International Journal of Coal Geology**, n. 99, p. 54-112, 2012.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

TRINDADE, V. S. F.; CARVALHO, M. D. A.; BORGHI, L. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Paleoenvironmental implications. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 62, n. 1, 164-175, 2015.

TYSON, R. V. **Sedimentary Organic**. 1. ed. Londres: Chapman and Hall, 1995.

VAZ, P. T; REZENDE, N. G. A.; FILHO, W. J. R.; TRAVASSOS, W. A. S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 253-263, 2007.

ZAMBRANO, E. R. N. **Potencial gerador da Formação Pimenteiras (Devoniano), Bacia do Parnaíba, estado do Tocantins, e aplicação de biomarcadores saturados como indicadores de eventos de inundação marinha**. 2015. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente), Universidade Federal da Bahia.

## APÊNDICE A – FICHA DE CONTAGEM PALINOFÁCIES E ICE

1. FICHA DE DESCRIÇÃO DE AMOSTRA						
					Nº	
<b>Responsável</b>						
<b>Projeto</b>				<b>Amostra</b>		
<b>Bacia</b>				<b>Data</b>		
<b>Formação</b>				<b>Coordenadas</b>		
<b>MOA</b>	Fluorescente					
	Não-fluorescente					
	Resinas					
<b>Fitoclástos</b>	<b>Opacos</b>	Alongados				
		Equidimensionais				
		Corroídos				
	<b>Não Opacos</b>	Não degradados	Não-Bioestruturados			
			Cutículas / Tecidos de epiderme			
			Bioestrut.		Perfurados e Bandados	
				Estriados		
		Degradados	Não-Bioestruturados			
			Cutículas / Tecidos de epiderme			
	Bioestrut.		Perfurados e Bandados			
			Estriados			
	Pseudomorfizados	Não-Bioestruturados				
Cutículas / Tecidos de epiderme						
Bioestrut.		Perfurados e Bandados				
		Estriados				
<b>Panilomorfos</b>	<b>Microplâncton</b>	Esporomorfos				
		Acritarcos				
		Prasinófitas				
		Botriococcus				
		Outros				
	<b>Zoomorfos</b>	Quitinozoários				
		Escolecodontes				
		Outros				
		Zooclastos				
<b>Observações</b>						

2. ÍNDICE DE COLORAÇÃO DE ESPOROS				
	Valor	Observações	Valor	Observações
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				