



## AVALIAÇÃO DO POTENCIAL GERADOR DE HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO SERRA ALTA NO ESTADO DE SÃO PAULO, BORDA LESTE DA BACIA DO PARANÁ

Teixeira, C.A.S.<sup>1</sup>; Sawakuchi, A.O.<sup>1</sup>; Bertassoli, D.J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Geociências, USP, Pós-Graduação

### Resumo

Técnicas de análise geoquímica são aplicadas na caracterização de rochas geradoras para verificar a quantidade, qualidade e maturação da matéria orgânica presente nas rochas e, assim, associá-las à produção e exploração petrolífera. A Formação Serra Alta, estratigráficamente localizada acima da Formação Irati, geradora do sistema petrolífero Irati-Rio Bonito/Pirambóia, representa uma potencial rocha geradora de hidrocarbonetos e zona preferencial para a circulação e migração de fluidos diagenéticos e hidrocarbonetos. Na região de estudo fluidos diagenéticos teriam percolado ao longo do sistema de fraturas da Formação Serra Alta de direção NE e NW, contribuindo para a precipitação de materiais autigênicos (veios de calcita) e formação de cimento diagenético que pode alterar reservatórios de hidrocarbonetos tanto pela cimentação como pela geração de porosidade por dissolução.

**Palavras chave:** *Bacia do Paraná, Formação Serra Alta, carbono orgânico total, isótopos estáveis, materiais autigênicos*

### *Evaluation of the hydrocarbon generation potential of the Serra Alta Formation in the State of São Paulo, eastern border of the Paraná Basin*

### Abstract

Geochemical analysis techniques are applied to the characterization of hydrocarbon generating rocks. The Serra Alta Formation stands out as a potential hydrocarbon source rock as well as preferential zone for the circulation of paleofluids.

## **Introdução**

A Formação Serra Alta (Permiano) constituída essencialmente por folhelhos e siltitos é interpretada como uma potencial rocha geradora de hidrocarbonetos, percolação de fluidos diagenéticos de origens diversas e zona preferencial para o alojamento de diques e *sills* associados ao magmatismo Serra Geral. Este evento magmático tornou complexa a evolução térmica de toda sucessão sedimentar previamente depositada, promovendo a migração de fluidos aquosos ao longo de zonas de falhas (Nomura *et al.*, 2014) dificultando o entendimento dos processos de geração e migração de hidrocarbonetos (Araújo *et al.*, 2000). Visando a caracterização do potencial gerador de hidrocarbonetos e fluidos diagenéticos desta unidade, foram realizadas medidas de concentração de carbono orgânico total (COT) e hidrogênio (H), isótopos estáveis de carbono (C) e oxigênio (O) em materiais autigênicos e medições de concentração de metano no folhelho. Assim, o presente trabalho trata da avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos da Formação Serra Alta, no contexto do sistema petrolífero Irati-Rio Bonito/Pirambóia, em afloramentos localizados na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo, em áreas situadas ao norte do Arco de Ponta Grossa (Fig.1A).

## **Formação Serra Alta e contexto estratigráfico**

A Formação Serra Alta, subjacente à Formação Teresina e sobrejacente à Formação Irati (geradora do sistema petrolífero), integra o Grupo Passa Dois e a Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná, sendo constituída por um pacote de folhelhos e siltitos cinza-escuro, finamente laminados, produto da decantação de argila em ambiente marinho de baixa energia (Milani *et al.*, 2007) (Fig. 1B). Na área de estudo, esta unidade apresenta-se fortemente seccionada por fraturas, preenchidas por calcita, e diques clásticos. O seu conteúdo fossilífero é representado por restos de peixes e níveis de bioclastos, cuja idade se situa no Permiano Superior. A Formação Serra Alta é interpretada como a última incursão marinha importante documentada na Bacia do Paraná. A sedimentação pós Formação Serra Alta ocorreu acompanhada de uma tendência regressiva definitiva em grande escala na bacia (Milani *et al.*, 2007). Sua espessura na borda leste da bacia do Paraná está compreendida entre os 60 e 90m e decresce rapidamente em direção à região NE da bacia (Meghioratti *et al.*, 2005).

## **Metodologia**

A etapa laboratorial consistiu em análises de carbono orgânico total (COT) e hidrogênio (H) em folhelhos e siltitos da Formação Serra Alta, análises de isótopos estáveis de carbono (C) e oxigênio (O) em folhelhos (rocha total) e veios de calcita, além de medições de metano (CH<sub>4</sub>) em amostras de subsuperfície nos afloramentos assinalados na figura 1.

Para análises de COT, inicialmente, o processo consistiu nas etapas de fragmentação mecânica, pulverização para tamanhos específicos e ataque com ácido clorídrico para libertação do carbono inorgânico presente. A fracção granulométrica obtida foi de 0,004mm (200#). Após a pulverização, foram coletadas 10g de cada amostra onde se atacou com 100 ml de ácido clorídrico a 10% durante 24h. Posteriormente, o material foi filtrado com água destilada e seco em estufa a uma temperatura de 50°C durante 48h. Este processo permitiu a obtenção/eliminação dos teores de carbono inorgânico, calculados pela diferença do peso inicial (10g) e a pesagem do mesmo material depois de sujeito ao ataque com ácido clorídrico, limpeza com água destilada,

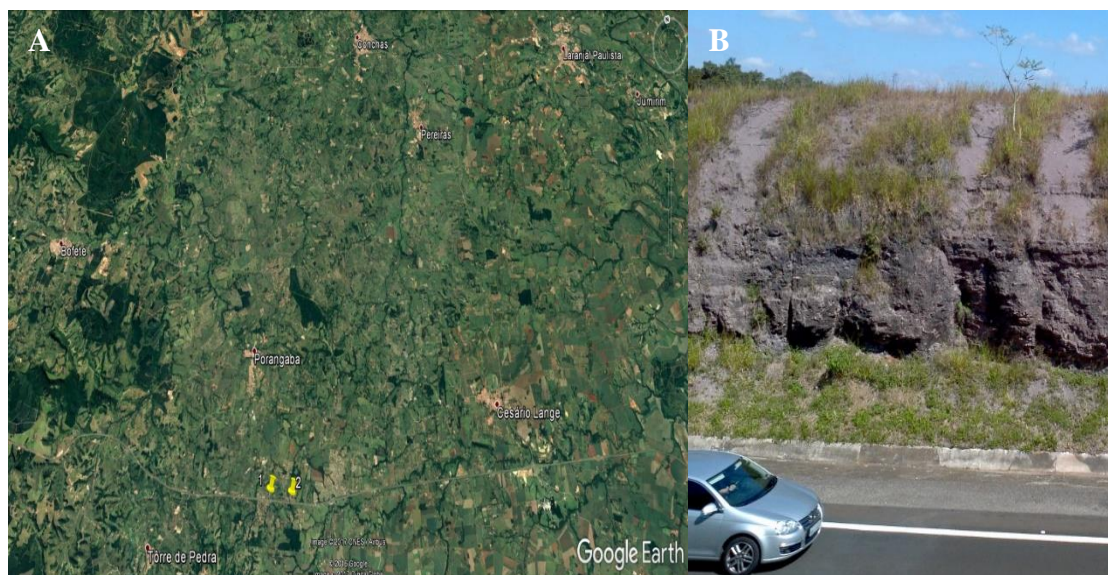
filtração e secagem. Do total de material obtido anteriormente, foi separado aproximadamente 1,5g para as análises elementares. As análises elementares de COT foram realizadas no equipamento CHN 2400 Perkin-Elmer.

As análises de isótopos estáveis das amostras dos veios carbonáticos e dos folhelhos foi realizada. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica (IRMS, *isotopic ratio mass spectrometer*), modelo *Delta V Advantage*, acoplado a *Gas-Bench II* - sistema para transferência de amostra para espectrômetro que permite análises por sistema de fluxo contínuo (*contínuos flow*) e separação do gás por cromatografia gasosa (*gas chromatography*), ambos modelo *Thermo Finnigan* e amostrador automático GC-PAL, da *CTC Analysis* (Sharp, 2007). A precisão interna do equipamento (desvio instrumental) especificada pelo fabricante é de 0,006‰ para  $\delta^{13}\text{C}$  e 0,008‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ . Neste estudo os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  foram padronizados de acordo com o padrão internacional Pee Dee Belemnite (PDB).

Foram realizadas medições de metano ( $\text{CH}_4$ ) em 11 amostras da Formação Serra Alta (Tabela 1). Os fragmentos de folhelho foram desagregados e peneirados, com coleta da fração entre menor que 250 $\mu\text{m}$  (60mesh). As frações foram então divididas em triplicata com 15 g cada e colocadas dentro de frascos tipo penicilina de 100 ml com 20 ml de NaOH (4%), por forma a para expulsar o metano dos poros (Fonseca et al., 2004; Birgel et al., 2015). Os vials foram então selados com rolhas de borracha butílica e lacres de alumínio. Amostras de ar foram também coletadas para uso no cálculo de normalização. Os frascos foram então colocados em banho de ultra-som durante 1 h a 60°C para garantir a libertação dos gases retidos. As amostras (20 ml) de *headspace* no interior dos vials foram recolhidas com seringas e analisadas num cromatógrafo de Gás equipado com FID (SHIMADZU GC-17A).

## Resultados

Os resultados obtidos situam-se entre 0,1 e 0,5% com média de 0,16% para COT e entre 0,24 e 3,20% com média de 1,03% para hidrogênio (H). A relação H/COT é superior a 2 com média de 8,68 sugerindo querogênio do tipo I ou II (matéria orgânica lacustre ou marinha) (Tabela 1). Os resultados de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  provenientes das amostras de veio e cimento de calcita demonstram, no geral, valores negativos (‰), tanto para  $\delta^{13}\text{C}$  quanto para  $\delta^{18}\text{O}$  (Tabela 2). Enquanto os valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  da população representativa do cimento dos folhelhos variam entre -8,7 e -2,3‰ com média -4,1‰, os veios de calcita apresentam uma estreita faixa de valores entre -5,1 e -3,7‰ com média -4,6‰ (Tabela 2). Os valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  do cimento de calcita variam entre -8,5 a +1,4‰ com média de -4,3‰, enquanto os veios carbonáticos revelam valores entre -6,2 e -4,5‰ com média de -5,5‰ (Tabela 2). A concentração de metano em amostras de ar atmosférico foi de  $2,55 \pm 0,47$  ppm. Todas as onze experiências de *headspace* demonstraram aumento significativo nas concentrações de metano comprovando a presença deste gás adsorvido nas amostras, com valores variando de  $4,43 \pm 0,57$  ppm a  $14,17 \pm 0,77$  ppm com  $7,17 \pm 0,64$  ppm como valor médio (Tabela 1). Não foi observada correlação entre os valores de COT obtidos e o teor de metano produzido.



**Figura 1** - (A) Localização geográfica dos afloramentos estudados. (B) Afloramento geral da Formação Serra Alta, Estado de São Paulo, borda leste da Bacia do Paraná.

**Tabela 1** - Teores de carbono orgânico total (COT), hidrogênio (H), relação H/COT e concentrações de metano obtidas.

	COT %	H %	H/COT	CH <sub>4</sub> ‰
<b>Min</b>	0.00	0.00	0.00	4.41
<b>Max</b>	0.50	3.20	40.00	14.17
<b>Média</b>	0.16	1.03	8.68	7.17
<b>Mediana</b>	0.14	0.94	6.00	5.21
<b>Desvio P</b>	0.10	0.61	8.53	3.67
<b>N</b>	29	29	29	11

**Tabela 2** - Teores de carbono orgânico total (COT), hidrogênio (H), relação H/COT e concentrações de metano obtidas.

	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) ‰			
	MIN	MAX	MÉDIA	DESVIO P
<b>Cimento</b>	-8,7	-2,3	-4,1	1,8
<b>Veios de calcita</b>	-5,1	-3,7	-4,6	0,4

	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ‰			
	MIN	MAX	MÉDIA	DESVIO P
<b>Cimento</b>	-8,5	1,4	-4,3	2,2
<b>Veios de calcita</b>	-6,2	-4,5	-5,5	0,4

## Conclusões

A Formação Serra Alta, na região de estudo possui concentrações de carbono orgânico total (COT) abaixo de 0,5%, o que permite classificá-la como unidade de baixo potencial de geração de hidrocarbonetos.

O índice de H/C sugere querogênio do tipo I ou II (matéria orgânica lacustre ou marinha).

Apesar do baixo valor de COT, foi possível detectar a presença de metano na Formação Serra Alta. Porém, a origem de CH<sub>4</sub> na Formação Serra Alta é ainda uma incerteza. Contudo, Bertassoli et al. (2016) revelam que a Formação Irati tem potencial de produção de gás biogênico e, sendo a Formação Serra Alta imediatamente sobrejacente a esta, pode também conter matéria orgânica suscetível à biodegradação. Além disso, dados isotópicos do cimento da Formação Serra Alta sugerem uma fonte de origem meteórica, ideal para o carreamento de bactérias e nutrientes propiciando um ambiente perfeito à biodegradação e consequente geração de CH<sub>4</sub>. Desta forma, uma hipótese seria que o baixo teor de carbono evidenciado poderia estar relacionado com a produção de gás durante o pico térmico do Cretáceo.

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  para o cimento carbonático dos folhelhos da Formação Serra Alta revelam duas gerações ou duas fases distintas de precipitação de calcita.

### **Referência bibliográficas**

- Araújo, L. M., Triguís, J. A., Cerqueira, J. R., Freitas, L. C. S., 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, AAPG Memoir 73, 377-402.
- Birgel, D., Meister, P., Lundberg, R., Horath, T.D., Bontognali, T.R.R., Bahniuk, A.M., de Rezende, C.E., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., 2015. Methanogenesis produces strong <sup>13</sup>C enrichment in stromatolites of Lagoa Salgada, Brazil: A modern analogue for Palaeo-/Neoproterozoic stromatolites. *Geobiology* 13, 245-266.
- Bertassoli Jr., D. J., Sawakuchi, H. O., Almeida, N. S., Castanheira, B., Alem, V. A. T., Camargo, M. G. P., Krusche, A. V., Broschztain, S., Sawakuchi, A. O., 2016. Biogenic methane and carbon dioxide generation in organic-rich shales from southeastern in Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 162, 1-13.
- Fonseca, A.L.D.S., Minello, M., Marinho, C.C., Esteves, F.D.A., 2004. Methane concentration in water column and in pore water of a coastal lagoon (Cabiúnas lagoon, Macaé, RJ, Brazil). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47, 301-308.
- Meghlhioratti, T., Rohn, R., Lourenço, A.T.A., 2005. Estratigrafia do grupo Passa Dois na região de Sapopema-Congoinhas/PR (Permiano, Bacia do Paraná). *Simpósio de Geologia do Sudeste*, Niterói, Rio de Janeiro.
- Milani, E. J., Melo, J. H. G., Souza, P. A., Fernandes, L. A., França, A. B., 2007. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências Petrobrás*, Rio de Janeiro 15 (2):265-287.
- Nomura, S. F., Sawakuchi, A. O., Bello, R. M. S., Méndez-Duque, J., Fuzikawa, K., Giannini, P. C. F., Dantas, M. S. S., 2014. Paleotemperatures and paleofluids recorded in fluid inclusions from calcite veins from northern flank of the Ponta Grossa dyke swarm: Implications for hydrocarbon generation and migration in the Paraná Basin. *Marine and Petroleum Geology* 52, 107-124.
- Sharp, Z. 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, New Jersey, 1<sup>st</sup> ed. 2, 3, 5, 6, 7 and 8<sup>th</sup> Chap.