

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESPECTROMETRIA RAMAN PARA O ORDOVICIANO-SILURIANO DA BACIA DO PARANÁ - APLICAÇÃO EM ESCOLECODONTES

AUTORES:

Ana Laura Silva Gomes e Carolina Zabini

INSTITUIÇÃO:

Universidade Estadual de Campinas

ESPECTROMETRIA RAMAN PARA O ORDOVICIANO-SILURIANO DA BACIA DO PARANÁ - APLICAÇÃO EM ESCOLECODONTES

Resumo

A espectrometria raman é um importante método na identificação e caracterização da matéria orgânica, além de indicar a maturação termal do carbono orgânico nas amostras de rocha analisadas. O objetivo deste trabalho é analisar se o conteúdo orgânico que origina o petróleo e o conteúdo de composição quitino-carbonosa presente na estrutura de escolecodontes são alterados da mesma forma pelo processo de alteração termal, a partir da aplicação da Espectrometria Raman. Foram analisadas sete amostras coletadas nos afloramentos COHAB, em Barra do Garças (MT), e Córrego da Aldeia e Fazenda Três Barras, em Bom Jardim de Goiás (GO). Nesses pontos afloram as formações Iapó e Vila Maria da Bacia do Paraná, que correspondem ao intervalo Ordoviciano-Siluriano da bacia. A identificação do potencial gerador dessas rochas representa uma ampliação nos conhecimentos acerca dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná, que são restritos ao Devoniano-Permiano.

Palavras-chave: Potencial Gerador, Bacia do Paraná, Espectrometria Raman, Ordoviciano-Siluriano, Escolecodontes.

Abstract

Raman spectroscopy is an important method for the identification and characterization of organic matter, as well as for indicating the thermal maturation of organic carbon in analyzed rock samples. The objective of this work is to analyze whether the organic content that originates petroleum and the chitin-carbonaceous composition content present in the structure of scolecodonts are altered in the same way by the thermal alteration process, through the application of Raman Spectroscopy. Seven samples collected from the COHAB outcrops in Barra do Garças (MT), and Córrego da Aldeia and Fazenda Três Barras in Bom Jardim de Goiás (GO) were analyzed. In these locations, the Iapó and Vila Maria formations of the Paraná Basin outcrop, corresponding to the Ordovician-Silurian interval of the basin. Identifying the generating potential of these rocks represents an expansion of knowledge about the petroleum systems of the Paraná Basin, which are currently restricted to the Devonian-Permian.

Keywords: Generating Potential, Paraná Basin, Raman Spectroscopy, Ordovician-Silurian, Scolecodonts

Introdução

A Bacia do Paraná é uma das maiores bacias sedimentares da América do Sul, com aproximadamente 1,5 milhão de Km², 70% dessa área aflorante no Brasil (Milani et al., 2007a). A deposição da bacia teve início no Ordoviciano, com a deposição das rochas do Grupo Rio Ivaí, composto pelas formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria (Milani et al., 2007a; Assine et al., 1994), alvo desta pesquisa.

O grupo Rio Ivaí aflora, principalmente, na porção nordeste da Bacia do Paraná, entre os estados de Goiás e Mato Grosso. As amostras utilizadas durante o projeto foram coletadas nos afloramentos COHAB (Barra do Garças, MT), Fazenda Três Barras e Córrego da Aldeia (Bom Jardim de Goiás, GO) (Figura 1), onde afloram as formações Iapó e Vila Maria, que representam o intervalo Ordoviciano-Siluriano da Bacia do Paraná, apresentando um registro fóssil diverso (Milani et al., 2007a; Adôrno et al., 2017; Zabini et al., 2019, 2021). O topo da Formação Iapó foi depositado durante o Hirnantiano em um ambiente marinho raso glacial, sendo composta por diamictitos com seixos facetados e estriados, conglomerados e arenitos maciços e siltitos com seixos pingados (Assine et al., 1998; Milani et al., 2007a; Zabini et al., 2021). A Formação Vila Maria representa a máxima inundação do ciclo sedimentar (Milani et al., 2007a), é composta por folhelhos pretos, siltitos e arenitos depositados em ambiente marinho pós glacial (Milani et al., 2007a; Adôrno et al., 2017; Zabini et al., 2021).

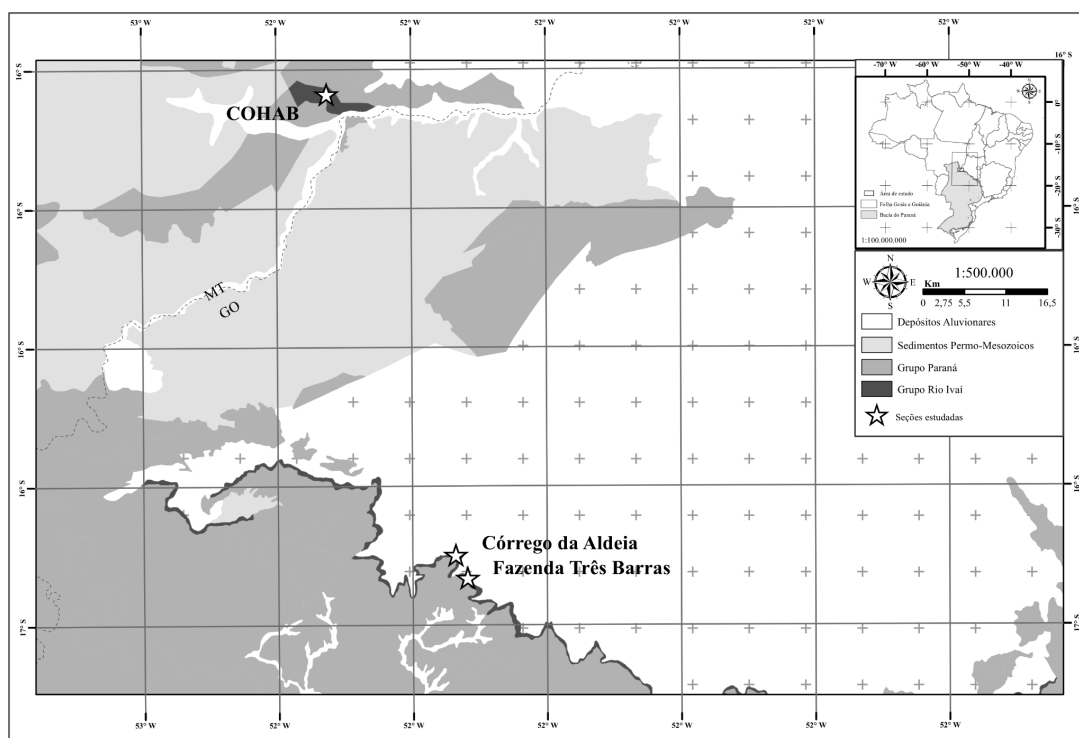


Figura 1: Mapa de Localização dos afloramentos de estudo.

Dentre a assembleia fóssilífera encontrada nas formações de estudo estão os escolecodontes, organismos marinhos, que correspondem ao aparelho bucal de vermes anelídeos poliquetos de composição quitino-carbonosa (Traverse, 2007). O objetivo do trabalho foi o de identificar, a partir da aplicação da Espectrometria Raman, se o comportamento da matéria orgânica destes microfósseis possui comportamento similar à matéria orgânica que origina o petróleo e se pode auxiliar na identificação do potencial gerador das rochas das formações Iapó e Vila Maria, da Bacia do Paraná. Até o momento, os estudos acerca dos sistemas petrolíferos dessa bacia estão restritos à porção mais

recente, com os sistemas petrolíferos Ponta Grossa-Itararé (PG-It), de idade Devoniana, e Irati-Rio Bonito/Pirambóia (I-RB/P), de idade Permiana (Morelato, 2017; Milani et al., 2007b).

Metodologia

A metodologia utilizada na análise das amostras foi a Espectrometria Raman, esse é um importante método de determinação de querogênio, ajudando na identificação do potencial gerador da rocha. Ele se baseia na interação entre a radiação que é emitida pelo aparelho e a amostra observada (Schopf et al., 2002), no caso do trabalho, o alvo foi a matéria orgânica presente nos escolecodontes.

As amostras de escolecodontes utilizadas compõem a coleção paleontológica do Laboratório de Paleohidrogeologia do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas. A análise foi feita em um Espectrômetro Raman T64000 da Jobin-Yvon com laser no comprimento de onda 514 nm, correspondente à luz visível de cor verde, em potência de 1 a 3 mW. Para coleta dos dados foi aplicado um filtro de 10% e um range de 600-2500 cm^{-1} , na primeira ordem do raman. O tempo de aquisição foi 30 s, enquanto o de exposição 3 s para 10 repetições em cada medida. Cada amostra foi analisada em 4 pontos utilizando a objetiva de 100x. O espectrômetro raman pode apresentar alguns deslocamentos nos gráficos, sendo necessário realizar uma correção a partir de uma amostra padrão. Após análise da amostra padrão, os dados são exportados em gráficos do softwares *LabSpec 6* da *Horiba* e em formato de texto. O arquivo .txt é lido em *python* e os gráficos gerados tem a sua linha de base ajustada no intervalo de interesse.

Resultados e Discussão

Foram utilizadas 7 amostras, 3 do afloramento Fazenda Três Barras, 3 da COHAB e 1 do Córrego da Aldeia (Figura 2). Cada um dos 4 pontos analisados na amostra resultou em 1 gráfico do espectro raman, exemplificados na figura 3. O espectro Raman da matéria orgânica é composto, principalmente, por duas regiões: a de primeira ordem, entre 1000 e 1800 cm^{-1} e a de segunda ordem, entre 2400 e 3500 cm^{-1} (Henry et al., 2019). A análise foi centrada na primeira ordem, que engloba os gráficos do carbono orgânico e inorgânico, o primeiro com pico entre 1340 e 1360 cm^{-1} e o segundo próximo de 1580 cm^{-1} . No geral, o primeiro pico se apresenta com menor amplitude e maior comprimento de onda que o segundo.

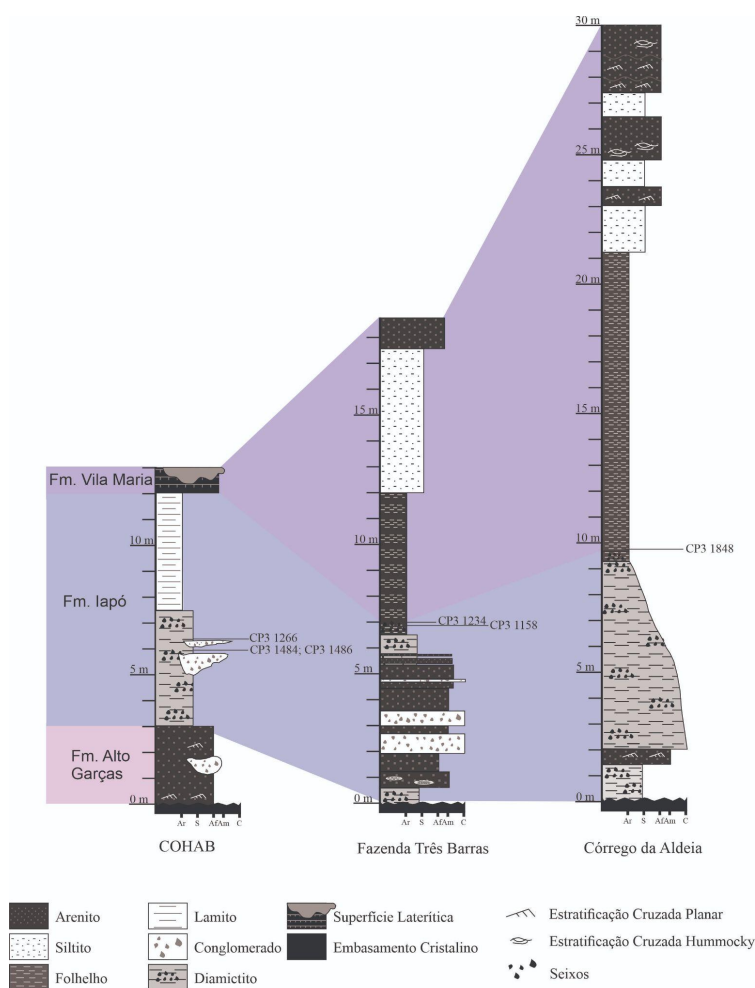


Figura 2: Relação entre os afloramentos de estudo.

As amostras, no geral, apresentaram resultados parecidos, como representado nos gráficos para as amostras CP3-1464 e CP3-1486 (figura 3), com primeiro pico próximo de 1320 cm^{-1} e segundo próximo de 1560 cm^{-1} . A amostra CP3-1848 apresentou um resultado um pouco diferente das outras, com valores mais altos (figura 3), o primeiro próximo de 1380 cm^{-1} e o segundo próximo de 1600 cm^{-1} , essa também foi a única amostra da seção Córrego da Aldeia e de escolecodonte livre, retirado da matriz da rocha e individualizado. As matrizes das rochas, no geral, apresentaram feições parecidas entre si, representado na figura 4, com um pico próximo de 1400 cm^{-1} e o outro de 1600 cm^{-1} , o primeiro pico de maior amplitude e menor comprimento e o segundo de menor amplitude e maior comprimento de onda.

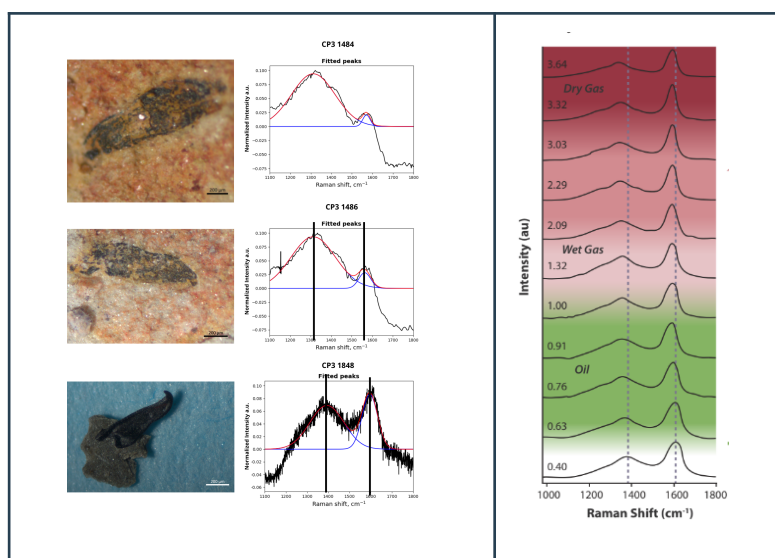


Figura 3: À esquerda relação entre as amostras e os gráficos obtidos. À direita o perfil do espectro raman para a matéria orgânica de Henry et al. (2019).

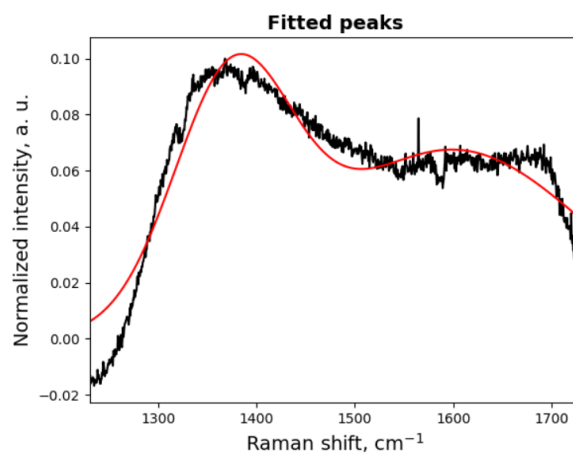


Figura 4: Espectro raman da matriz da amostra CP3-1234.

Durante o processo de maturação termal e alteração da matéria orgânica a resposta dos gráficos raman também se altera, rochas mais imaturas apresentam picos bem próximos de 1400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , como a amostra CP3-1848 do Córrego da Aldeia, e rochas mais maduras apresentam picos deslocados para valores menores como a CP3-1484 e CP3-1486. Apesar de, no geral, as amostras da Fazenda Três Barras e COHAB apresentarem picos no intervalo de produção de óleo, em algumas o primeiro pico apresenta maior amplitude e maior comprimento de onda, diferente do descrito pela bibliografia para o espectro da matéria orgânica (Figura 3).

Todas as amostras utilizadas são da Formação Iapó que, em trabalhos anteriores, teve um teor de carbono orgânico total (COT) de 1,2% para a porção de litotipo lamito com seixos pingados

(Rodrigues, 2021). As rochas geradoras do sistema petrolífero devoniano da Bacia do Paraná apresentam COT entre 1 e 4% com média inferior à 1% (Milani et al., 2007 b)

Conclusões

Os resultados obtidos nas análises Raman se mostraram promissores quanto a presença de óleo nas rochas das formações Iapó e Vila Maria, contribuindo para um melhor entendimento dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná. Há uma variação na localização dos picos do espectro raman da amostra CP3-1848, indicando uma diferença de maturação no Córrego da Aldeia, seria necessário a realização de mais análises em espécimes desse afloramento para confirmar se realmente existe uma diferença entre os estágios de maturação dos afloramentos estudados. Essa diferença pode estar relacionada com o contexto geológico de cada afloramento ou com o preparo diferente pelo qual passou a amostra CP3-1848. É possível combinar esse método com análise de carbono total e colorimetria de palinórfos para melhor identificação do potencial gerador dessas rochas.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela concessão de bolsa de estudos ao primeiro autor e financiamento da pesquisa através do Programa de Formação em Recursos Humanos em Exploração Petrolífera e Geologia de Reservatórios (PRH 19.1) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento das campanhas de campo. [FINEP/IG/PRH-ANP: 100198-22, FAPESP 2021/12304-0]

Referências Bibliográficas

ADÔRNO, R. R.; CARMO, D.; SALAS, M. J.; ZABINI, C.; ASSINE, M. L. . The earliest Ostracoda record from Brazil: vila maria formation, rio ivai group, paraná basin, central brazil. Revista Brasileira de Paleontologia, [s.l.], v. 19, n. 3, p. 379-388, 19 jan. 2017. Sociedade Brasileira de Paleontologia. <http://dx.doi.org/10.4072/rbp.2016.3.03>.

ASSINE, Mario Luis; SOARES, Paulo C.; MILANI, Edison José. Sequências tectono-sedimentares mesopaleoz icas da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Revista Brasileira de Geociências, v. 24, n. 2, p. 77-89, 1994.

ASSINE, M. L.; ALVARENGA, C. JS; PERINOTTO, J. A. J.. Formação Iapó: glaciação continental no limite Ordoviciano/Siluriano da Bacia do Paraná. Brazilian Journal of Geology, v. 28, n. 1, p. 51-60, 1998.

HENRY, D. G.; JARVIS, I.; GILMORE, G.; STEPHESON, M.. Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. *Earth-Science Reviews*, v. 198, p. 102936, 2019.

^(a)MILANI, Edison José; MELO, José Henrique G.; SOUZA, Paulo Alves de; FERNANDES, Luiz Alberto; FRANÇA, Almério Barros. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências - Petrobras*, v. 15, p. 265-287, 2007.

^(b)MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; MEDEIROS, R. A. Roteiros Geológicos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2007.

MORELATTO, R. Bacia do Paraná: Sumário Geológico e Setores em Oferta. Paraná: Superintendência de Definição de Blocos - SDB, 2017.

RODRIGUES, L. C. S.. Taxonomia, análise da distribuição estratigráfica e do significado paleoambiental de palinórfos das formações Iapó e Vila Maria, Grupo Rio Ivaí: Ordoviciano–Siluriano da Bacia do Paraná, estado de Goiás, Brasil. 2021

SCHOPF, J. W.; KUDRYAVTSEV, A. B.; AGRESTI, D. G.; THOMAS, J. W.; CZAJA, A. D.. Laser–Raman imagery of Earth's earliest fossils. *Nature*, v. 416, n. 6876, p. 73-76, 2002.
TRAVERSE, Alfred. *Paleopalynology*. Springer Science & Business Media, 2007.

ZABINI, Carolina et al. A new discinoid *Kosoidea australis* sp. nov. from the Iapó and Vila Maria Formations, NE Paraná Basin, Brazil. *Historical Biology*, v. 33, n. 4, p. 534-542, 2021.

ZABINI, C.; DENEZINE, M.; GONÇALVES, L. C. da S.; ADÔRNO, R. R.; CARMO, D. do; ASSINE, M. L.. Fossil diversity and taphonomy of glacial and post-glacial lower paleozoic strata, NE Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 111, p. 103470, 2021.