

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização dos horizontes geradores da Formação Irati através do uso dos biomarcadores na região de Herval (RS), Bacia do Paraná.

AUTORES:

Renata Marins Alvim Gama¹, René Rodrigues²

INSTITUIÇÃO:

1-Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia (UERJ-FGEL).

2-Instituto Nacional de Óleo e Gás (INOG). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, faculdade de Geologia (UERJ-FGEL).

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

CARACTERIZAÇÃO DOS HORIZONTES GERADORES DA FORMAÇÃO IRATI ATRAVÉS DO USO DOS BIOMARCADORES NA REGIÃO DE HERVAL (RS), BACIA DO PARANÁ.

Abstract

The current research had the main focus on the geochemical study of the Irati Formation bituminous shales, Assistencia Member. The data are from a borehole drilled in the Parana Basin at Herval city (RS). Two chemical-stratigraphic units were studied based on biomarkers. The biomarkers were used in the characterizations of the depositional environment and source of organic matter. The depositional environments of those units were characterized as normal saline anoxic however with some salinity variations. Although both units are represented by bituminous shales of the Irati Formation, this research showed some differences through the biomarkers approach.

Introdução

A Bacia do Paraná é uma bacia intracontinental a qual corresponde a uma extensa depressão deposicional situada na porção centro-oriental da América do Sul (fig. 1). Em seu registro sedimentar-magmático, tal bacia apresenta “quebras” marcantes atribuídas por Zalán et al. (1990) ao reflexo intracratônico de eventos orogênicos paleozóicos na borda oeste do continente e da tafrogenia mesozóica do atlântico Sul. Milani (1997) individualizou seis supersequências: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru, as quais representam os momentos de deposição na bacia, sendo separadas por discordâncias.

A Formação Irati (objeto de estudo deste trabalho) pertence à supersequência Gondwana I (Milani, 1997), posicionada no Eopermiano (Santos et al., 2006). É caracterizada por siltitos, folhelhos, folhelhos betuminosos, arenitos, margas, carbonatos e anidritas, indicando uma geometria de bacia complexa, onde se configuram golfos e baías de profundidades variáveis (Daemon et. al., 1991). Segundo Schneider et. al. (1974 apud Milani et al., 2007), esta formação apresenta ocorrência generalizada por toda Bacia do Paraná, com espessuras oscilando de 40 a 70 metros e representa um intervalo estratigráfico de grande importância econômica.

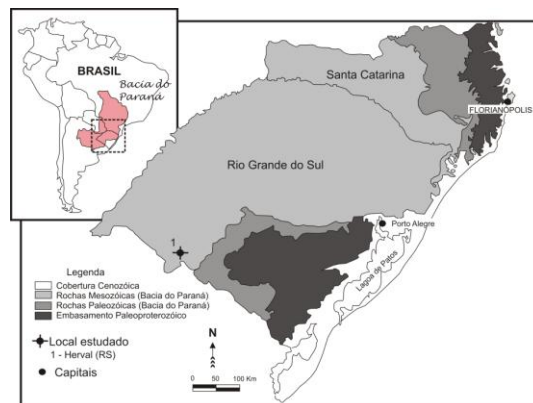


Figura 1: Localização da Bacia do Paraná e do poço estudado.

Fonte: Modificado de Souza e Marques-Toigo, 2005.

De acordo com a pesquisa de Gama (2011) os dados de Carbono Orgânico Total, enxofre total, Resíduo Insolúvel e biomarcadores foram utilizados para divisão da Formação Irati em oito unidades quimio-estratigráficas, através de um poço perfurado pela CPRM no projeto Borda Leste da Bacia do Paraná na cidade de Herval (RS) (fig. 1). O trabalho aqui apresentado objetivou detalhar informações a respeito da geoquímica orgânica de duas destas unidades, as quais correspondem aos horizontes geradores. Os dados sobre rocha total, carbono orgânico total (COT), enxofre total (S) e resíduo insolúvel (RI), foram retirados de Sampaio (2005). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica da Faculdade de Geologia da UERJ.

Metodologia

Na determinação do teor de carbono orgânico foi necessário eliminar primeiramente o carbono inorgânico presente na amostra na forma de carbonato. Porém, anteriormente, a amostra foi pesada, adquirindo-se o peso inicial, equivalente à quantidade de massa total da amostra (100%). Após isto, realizou-se a digestão ácida pela solução de ácido clorídrico (HCl), os cloretos formados durante a acidificação foram eliminados através da lavagem por água destilada (a primeira lavagem com água quente e mais quatro com água fria). Em seguida, as amostras foram secas em banho de luz, a uma temperatura ao redor de 80°C. As amostras descarbonatadas e secas foram pesadas novamente para obtenção da massa dos carbonatos eliminados, através da diferença entre a massa da amostra inicial e a massa final (Carbonatos (%) = 100-RI). O resíduo insolúvel foi expresso em porcentagem (RI%) e mensurado através da fórmula: $RI\ (\%) = (\text{Peso do insolúvel} \times 100) / \text{peso inicial da amostra}$.

A quantidade de carbono orgânico foi determinada através da combustão num analisador de carbono e enxofre. O volume de CO₂ liberado na combustão ($CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$) equivale, proporcionalmente, à quantidade de matéria orgânica presente na amostra, e é medido por um detector de infravermelho. O conteúdo de carbono orgânico total foi expresso em porcentagem de peso relativo à amostra original. A quantidade de enxofre presente na amostra foi detectada por outra célula de infravermelho que faz a leitura dos valores de SO₂, e os resultados também foram expressos em forma de porcentagem. O equipamento utilizado nas análises de COT e SO₂ foi o LECO SC-444 do Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da UERJ.

Para determinação dos biomarcadores realizou-se procedimento de cromatografia gasosa e líquida. A cromatografia gasosa constitui um método de separação da fração de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos heteroatômicos (resinas e asfaltenos). A separação foi feita através da adição dos solventes pentano (30 ml), 30 ml da mistura pentano e tolueno (3:2) e 30 ml da mistura pentano e metanol (3:2) no extrato orgânico. Na cromatografia gasosa foi usada apenas a fração de hidrocarbonetos saturados, separada do extrato orgânico, com o objetivo de separar-se em três grupos: parafinas normais, isoparafinas e cicloparafinas. Este procedimento foi feito através da injeção de uma alíquota da fração de hidrocarbonetos saturados, diluída em solvente, volatilizada a alta temperatura. Ao percorrer a coluna capilar do cromatógrafo, carregada por gás inerte (hélio), a mistura gasosa foi, repetidamente adsorvida e, posteriormente, liberada por uma película líquida (fase estacionária), que reveste o tubo capilar. Com isso, os componentes mais voláteis, de baixo peso molecular, deixaram primeiro a coluna, carregados pelo gás inerte e, sucessivamente, os compostos de mais alto peso molecular e de menor volatilidade. O aumento gradual da temperatura de programação das análises permite que os compostos com pesos moleculares progressivamente maiores sejam liberados da fase estacionária. Na saída da coluna, um detector, por ionização em chama de hidrogênio, registrou os compostos em intervalos regulares, sendo os picos individuais definidos pelo tempo de retenção e suas intensidades diretamente relacionadas às magnitudes das correntes iônicas mensuradas (Brassell, 1992). O resultado final foi um registro contínuo entre o tempo e a intensidade, onde a posição dos picos correspondeu ao peso molecular, e a intensidade proporcional à concentração desses compostos.

Resultados e Discussão

De acordo com Gama (2011) foram definidas, para o poço aqui estudado, dez unidades quimio-estratigráficas (fig. 2). Destas, oito unidades são referentes à Formação Irati, as quais foram denominadas pelas letras B a I. As formações Palermo e Serra Alta constituíram as unidades quimio-estratigráficas A e J. As unidades quimio-estratigráficas E e I constituíram as unidades estudadas neste

trabalho, sendo detalhadas com base nos biomarcadores. Os dados de biomarcadores contribuíram com informações que permitiram interpretações sobre as condições físico-químicas do ambiente de sedimentação e do tipo de matéria orgânica.

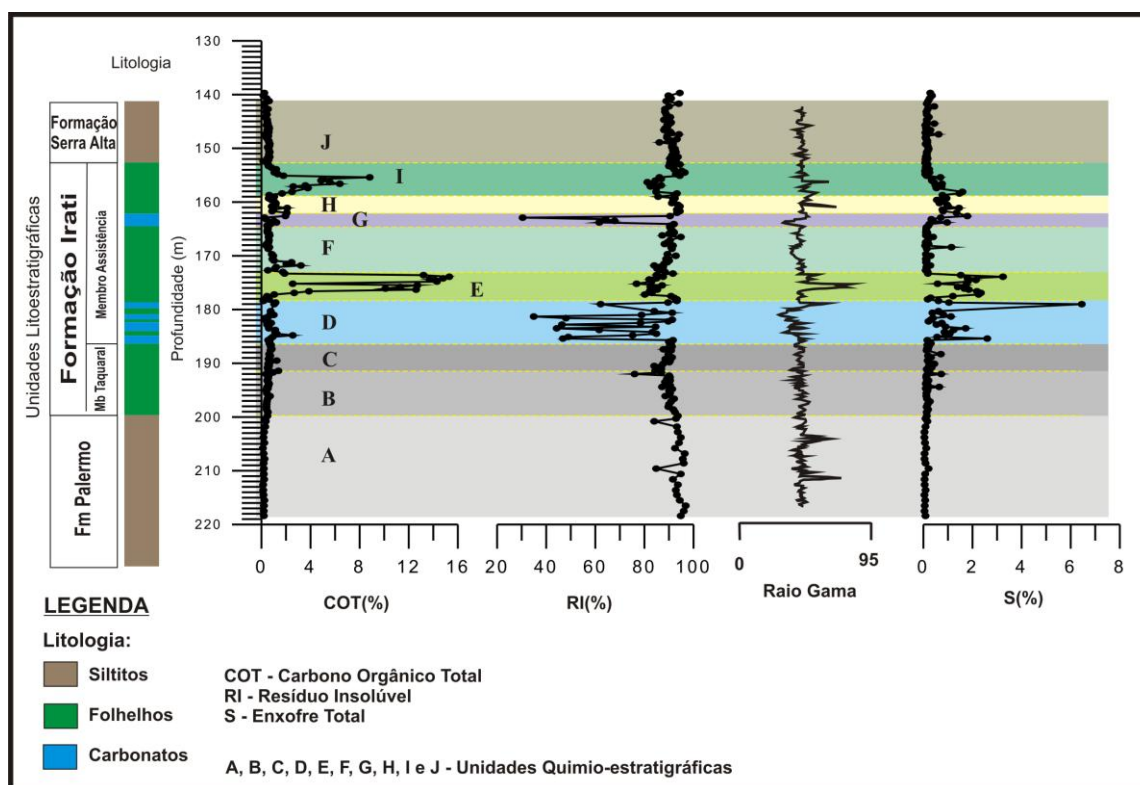


Figura 2: Divisão em unidades quimio-estratigráficas no poço HV-31-RS. Fonte: Gama, 2011.

As unidades quimio-estratigráficas E e I constituíram os horizontes com maior concentração de carbono orgânico no poço estudado, e correspondem aos folhelhos betuminosos da Formação Irati. A unidade E representa o folhelho betuminoso inferior, apresentando a maior concentração de COT (~4 a 16 %). A unidade I representa o folhelho betuminoso superior com variação de carbono orgânico entre 2 e 8%.

Dados de Biomarcadores

Unidades quimio-estratigráficas E e I - Folhelhos Betuminosos

Estas unidades correspondem, litoestratigraficamente, a parte inferior e superior do Membro Assistência da Formação Irati, e litologicamente a folhelhos.

Ambiente deposicional

Na unidade E os fragmentogramas de íon total são caracterizados pela baixa proporção dos alcanos lineares e pela predominância dos alcanos ramificados (fig. 3). Fitano e pristano apresentam-se em elevadas proporções e predominam sobre os demais alcanos, porém, o fitano é maior que o pristano. Na unidade I há crescimento dos ciclo-alcanos e n-alcanos, porém com predominância do fitano (fig. 4). Estes dados sugerem condições anóxicas para o ambiente deposicional.

Observou-se o gamacerano em alguns fragmentogramas dos terpanos, porém em outros o referido composto se apresentava em proporções baixas a ausentes (figs. 3 e 4). Isoprenóides iC_{25} pentametilicosano e iC_{30} esqualano apresentaram-se em proporções relativas baixas a ausentes (figs.

3 e 4). Sendo assim, inferiu-se uma variação da salinidade, tendendo a diminuição, no ambiente deposicional.

Nestas unidades apresentam-se os terpenóides com massa 396 e 410, que segundo Gama (2011) não aparecem nas outras unidades.

Origem da matéria orgânica

Na unidade E observou-se que a proporção do nC_{17} é maior que a proporção do nC_{25} e a proporção dos hopano/esterano indicou maior proporção relativa dos hopanos em relação aos esteranos (fig. 3). Deste modo, pode-se indicar um provável crescimento na proliferação de bactérias (hpanos) e/ou algas na matéria orgânica. Os teores de enxofre também alcançam expressivo crescimento (fig. 2), o que representa o desenvolvimento de um ambiente anóxico, propício ao crescimento de bactérias sulfato redutoras.

Na unidade “I” observou-se redução entre as proporções dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos em relação ao hopano C_{30} (fig. 4). Terpanos C_{27} (17β), homoponano $C_{31}\alpha\beta(R)$ e $C_{31}\beta\beta$ também apresentaram proporções relativas baixas, se comparados com o hopano C_{30} . No perfil dos fragmentogramas de íon total ocorreu predominância dos alcanos lineares de baixo peso molecular e no perfil dos esteranos houve predominância do esterano $C_{29}\alpha\alpha\alpha(R)$ em relação aos demais esteranos (fig. 4). A redução na proporção dos hopanos/esteroano pode indicar uma provável influência de matéria orgânica de organismos eucariontes (fig. 4).

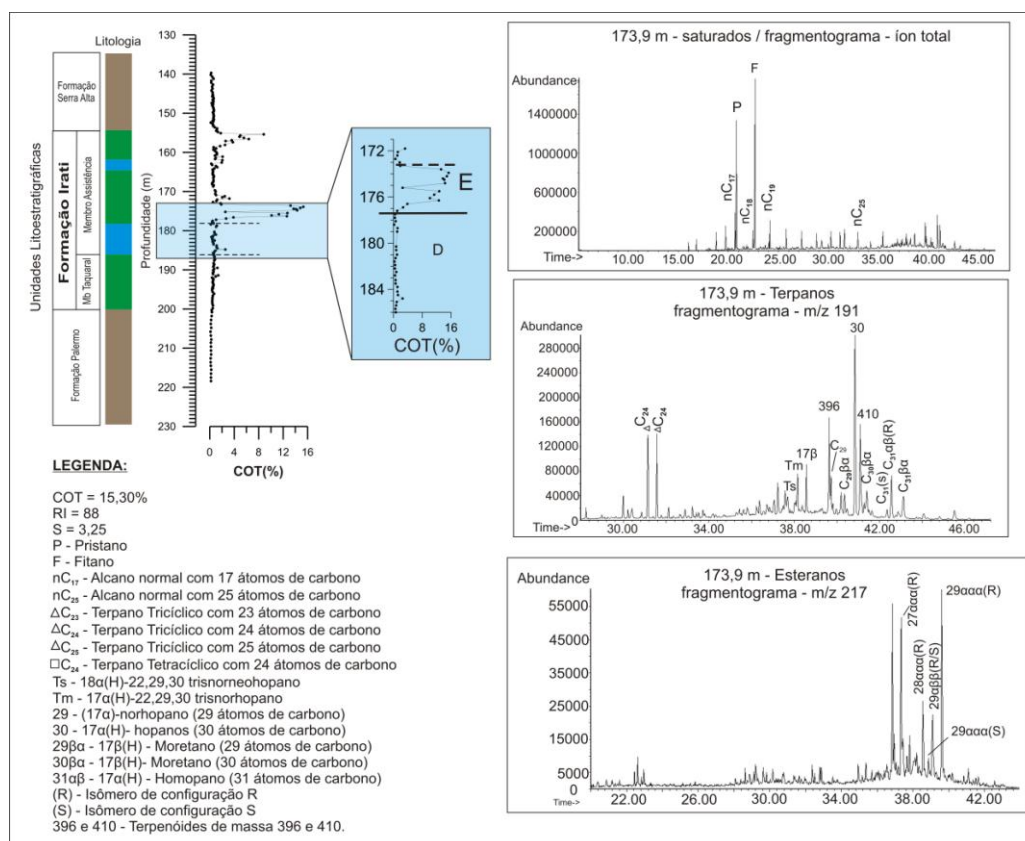


Figura 3: Fragmentogramas dos alcanos (íon total, m/z 191, m/z 217) da Unidade E. Fonte: Gama, 2011.

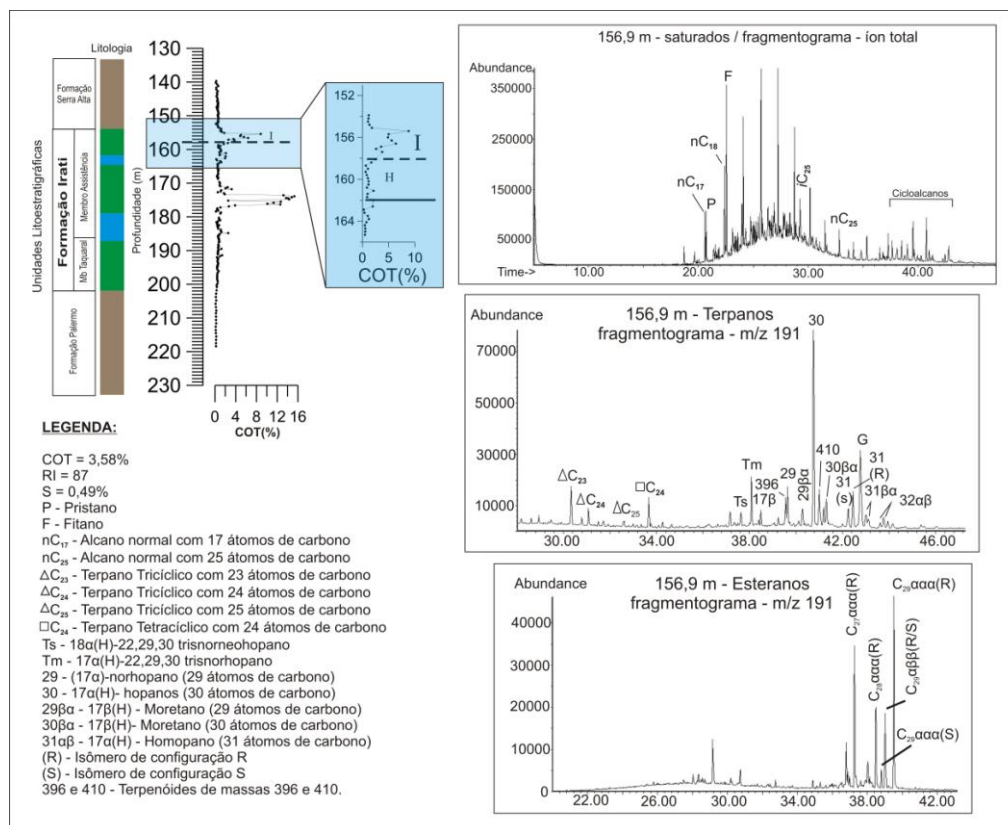


Figura 4: Fragmentogramas dos alcanos (íon total, m/z 191, m/z 217) da Unidade I. Fonte: Gama, 2011.

Conclusões

Com base nos fragmentogramas de íon total, caracteriza-se os folhelhos betuminosos da unidade E e I da Formação Irati, pela predominância do fitano em relação aos demais biomarcadores. No perfil dos terpanos ocorre redução de todos os compostos em relação ao hopano C₃₀. E no perfil dos esteranos há uma relativa predominância do esterano C₂₉ ααα (R). Embora as duas unidades estudadas correspondam a folhelhos betuminosos do Membro Assistência da Formação Irati, em termos de biomarcadores, estas possuem algumas características distintas entre si. Os folhelhos betuminosos da base do membro Assistência (unidade E) possuem drástica redução dos n-alcanos e ciclo-alcanos, com predomínio quase que total, dos iso-alcanos pristano e fitano. Enquanto que os folhelhos betuminosos do topo do membro Assistência (unidade I) possuem proporções relativamente alta e semelhante a dos n-alcanos e dos iso-alcanos e aparecimento e crescimento dos ciclo-alcanos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Cnpq e a Capes pela concessão das bolsas de mestrado, ao Instituto Nacional de Óleo e Gás (INOG) pela liberação de dados geoquímicos e à CPRM pela disponibilização do testemunho, referente ao Projeto Borda Leste da Bacia do Paraná, de onde vieram as considerações geológicas aqui apresentadas.

Referências Bibliográficas

BRASSELL, S. C.; WARDROPER, A. M. K.; THOMPSON, I. D.; MAXWELL, J. R.; EGLINTON, G. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*, [S.l.], v. 290, p. 693-696, 1981.

DAEMON, R. F.; CASALETI, P.; CIGUEL, J. H. G. *Biopaleogeografia da Bacia do Paraná*. Curitiba. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 1991. Relatório interno.

GAMA, R. M.A. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, área de Herval, Rio Grande do Sul (RS), Bacia do Paraná. 2011. 154 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MILANI, E. J. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental*. Tese (Doutorado em geociências). Instituto de geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J.; 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.

SAMPAIO, R. P.C.. Geoquímica orgânica e estratigrafia química de detalhe da Formação Irati na parte sul da Bacia do Paraná. 2005. 60 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SANTOS, R. V.; SOUZA, P. A.; ALVARENGA, C.J. S.; DANTAS, E. L.; PIMENTEL, M. M.; OLIVEIRA, C. G.; ARAÚJO, L. M. Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research* 9, [S.l.], p. 456–463, 2006.

SOUZA, P. A.; MARQUES-TOIGO, M. Progress on the palynostratigraphy of the Permian strata in Rio Grande do Sul state, Paraná Basin, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, [S.l.], p. 353-365, 2005.

ZALÁN, V.P.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.; MARQUES, C.J.; ASTOLFI, A.; VIEIRA, M.A.M.; APPI, I.S.; ZANOTTO, V.T. Bacia do Paraná. Raja Gabaglia, A.; Milani E. J. (Org.) *Origem e evolução das Bacias Sedimentares*. Rio de Janeiro: Petrobras, 1990. v. único, p.135-168.