



**Geoquímica Orgânica dos Folhelhos da Formação Ponta Grossa,
Região do Município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil**
Organic Geochemistry of Ponta Grossa Formation's Shales,
Region of Dom Aquino City, Mato Grosso, Brazil

Ayana Souza da Silva¹; Diego Nery do Amaral¹; Lauro Tiago Souza Santos¹; Vitória Costa Meirelles Góes¹; Karina Santos Garcia¹; José Roberto Cerqueira¹; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro²; Antônio Fernando de Souza Queiroz¹ & Ilene Matanó Abreu¹

¹Universidade Federal da Bahia- UFBA, Instituto de Geociências, LEPETRO Excelência em Geoquímica, Petróleo, Energia e Meio Ambiente, Rua Barão de Jeremoabo s/n, 40170-115, Salvador, BA, Brasil

²Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Rodovia Amaral Peixoto, Km 163, Av. Brenand s/nº, Imboacica, 27925-535, Macaé, RJ, Brasil
E-mails: ayanaatrindade@gmail.com; nery_140@hotmail.com; laurotiago@hotmail.com; vitoriacostameirelles@gmail.com; karina.ksg4@gmail.com; jrkerq@ig.com.br; severiano.geologo@gmail.com; queiroz@ufba.br; ileneabreu@gmail.com.br

Recebido em: 04/06/2020 Aprovado em: 15/09/2020

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2020_4_341_349

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar uma seção de afloramento da Formação Ponta Grossa através da geoquímica orgânica a partir de 18 amostras coletadas na Cerâmica Dom Aquino, localizada na região do município de Dom Aquino, estado do Mato Grosso, Brasil. Os teores de carbono orgânico total (variando de 0,01% a 0,66%), enxofre total (< 0,05) e resíduo insolúvel (variando de 91,74% a 98,61%) denotam que as amostras em estudo são folhelhos com baixa quantidade de carbonato contendo pouca matéria orgânica depositada sob condições oxidantes. Os resultados da pirólise Rock-Eval revelam baixa potencialidade para a geração de hidrocarbonetos ($S_2 < 2,0$ mg HC/ g rocha) e, conseqüentemente, presença de pouquíssima quantidade de betume livre ($S_1 < 0,5$ mg HC/g rocha), e que a seção se encontra imatura para a geração de hidrocarbonetos ($T_{max} < 440^\circ\text{C}$ e/ou $IP < 0,10$). O reduzido potencial gerador caracteriza-se pelos diminutos teores de COT, S_2 , além do parâmetro $S_1/(S_1+S_2) < 2$ em todas as amostras estudadas. Plotando os valores dos índices de hidrogênio (IH), oxigênio (IO) e T_{max} nos diagramas do tipo Van Krevelen pode-se constatar que o querogênio presente é predominantemente dos tipos III e IV, estando degradado e oxidado. Os valores da razão dos isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$) indicam que a fonte da matéria orgânica é predominantemente continental.

Palavras-chave: *Bacia do Paraná; Formação Ponta Grossa; Geoquímica Orgânica*

Abstract

The present work aimed to characterize an outcrop section of the Ponta Grossa Formation through organic geochemistry from 18 samples collected at the Dom Aquino Quarry, located in the region of Dom Aquino city, Mato Grosso state, Brazil. The total organic carbon (TOC) content varying from 0,01 % to 0,66 %, total sulfur less than 0,05 and insoluble residue varying from 91,74 % to 98,61 %, show that the samples under study are shales with low carbonate and low organic matter contents, deposited under oxic conditions. Rock-Eval pyrolysis results reveal low potential for hydrocarbon generation ($S_2 < 2,0$ mg HC/ g dry rock) and, consequently, low content of bitumen ($S_1 < 0,5$ mg HC/g dry rock), and that the section is immature for hydrocarbon generation ($T_{max} < 440^\circ\text{C}$ and $PI < 0,10$). The low hydrocarbon generation potential is characterized by the small values of TOC, S_2 , besides the parameter $S_1/(S_1 + S_2) < 2$ in all studied samples. The values of hydrogen (HI) and oxygen (OI) indices and T_{max} on the Van Krevelen diagrams type show that the kerogen present is predominantly type III and IV, being degraded and oxidized. The organic carbon isotope values ($\delta^{13}\text{C}$) indicate that the source of organic matter is predominantly continental.

Keywords: *Paraná Basin, Ponta Grossa Formation, Organic Geochemistry.*

1 Introdução

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica com aproximadamente 1.700.000 km² de área localizada na Plataforma da América do Sul. Possui formato ovalado, com largura média de 900 km, e seu preenchimento inclui um pacote vulcano-sedimentar espesso que recobre partes do Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina (Zalán *et al.*, 1990; Guerra-Sommer *et al.*, 2008; Holz *et al.*, 2010; Souza & Marques Toigo, 2014).

A deposição de rochas geradoras de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná ocorreu durante o Devoniano (Formação Ponta Grossa) e o Permiano (Formação Irati) (Milani *et al.*, 2007a, 2007b). A Formação Ponta Grossa, alvo desse estudo, aflora nos estados do Paraná, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Schneider *et al.*, 1974), é representada por folhelhos siltosos, siltitos localmente carbonosos, fossilíferos e micáceos com intercalações de arenito cinza claros (Lange & Petri, 1967; Bosetti *et al.*, 2007), cujo conteúdo fossilífero indica origem marinha da formação (Clarke, 1913).

Estudos realizados anteriormente na Formação Ponta Grossa indicam intervalos com matéria orgânica mostrando-se degradada, com querogênio essencialmente do tipo III, exibindo baixo a alto potencial para a geração de hidrocarbonetos (Milani *et al.*, 2007a; Silva, 2007; Souza *et al.*, 2013; Santos, 2017; Muro *et al.*, 2020).

O estudo de rochas possivelmente geradoras de hidrocarbonetos é uma estratégia de avaliação para as bacias sedimentares com potencial petrolífero (HUC, 1990). A geoquímica orgânica, amplamente utilizada nesses estudos, é uma ferramenta que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, migração, acumulação, exploração e produção de hidrocarbonetos (Hunt, 1995).

Buscando contribuir com o conhecimento geoquímico da Bacia do Paraná, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial petrolífero, a maturidade termal e o paleoambiente deposicional dos folhelhos da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná, coletados na região do município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil.

2 Materiais e Métodos

Os dados utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho foram obtidos através de análises laboratoriais realizadas no LEPETRO Excelência em Geoquímica, Petróleo, Energia e Meio Ambiente e no Laboratório de Isótopos Estáveis (LAISE), localizados na Universidade Federal da Bahia (UFBA). A metodologia baseou-se na avaliação de dados de geoquímica orgânica para determinar o paleoambiente deposicional e potencial gerador de hidrocarbonetos (HC) e a maturação térmica dos folhelhos coletados.

2.1 Área de Estudo

As amostras analisadas foram coletadas no afloramento denominado DA01, na frente de lavra da cerâmica Dom Aquino, na região do município de Dom Aquino, estado do Mato Grosso, porção noroeste da Bacia do Paraná, com coordenadas S 15°47'40,4" / W 54°55'36,0", com o local apresentando altimetria de 315 m (Figura 1).

A coleta das amostras foi realizada em fevereiro de 2019, sendo feita amostragem com intervalos verticais variando de 0,4 m a 1,0 m, e intervalos horizontais variando de 1,0 m a 17,0 m. Coletou-se um total de 18 amostras, as quais foram pesadas (cerca de 1 kg por amostra), envoltas em papel alumínio e acondicionadas em sacos de algodão devidamente identificados e encaminhadas para o LEPETRO para posteriores análises geoquímicas.

2.2 Análises Geoquímicas

As análises geoquímicas realizadas neste trabalho foram Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre total (ST), Pirólise Rock-Eval e isótopos de carbono orgânico para a relação $\delta^{13}\text{C}$.

Inicialmente as amostras passaram pela etapa de preparo que consistiu na retirada de impurezas, tais como resquícios de raízes, e em seguida foram trituradas, congeladas e secas em liofilizador para retirar toda umidade aderida, pulverizadas e peneiradas a 80 *mesh*.

Posteriormente, foram pesadas alíquotas de aproximadamente 1 g de cada amostra pulverizada para a determinação do teor de carbono orgânico total (COT) e cálculo do resíduo insolúvel (RI). As amostras foram submetidas a acidificação em uma solução de ácido clorídrico aquoso (HCl) 1mol L⁻¹, para a remoção da fração carbonática (descarbonatação). Cessada a reação, as amostras foram lavadas com água destilada quente (80 °C) e secas em estufa à aproximadamente 80 °C, até se obter peso constante. Após esse processo, foi possível a realização do cálculo do RI, definido como a fração da amostra não eliminada pelo tratamento ácido (fração siliciclástica + matéria orgânica), através da subtração do peso das amostras antes e depois da descarbonatação. As amostras descarbonatadas foram inseridas no Analisador Elementar LECO 628CN, para quantificação de COT. Paralelamente, no módulo LECO 628S foi realizada a determinação do teor de enxofre total (ST).

Para a análise da pirólise, foi utilizada uma alíquota de cerca de 100 mg de rocha pulverizada e peneirada a 80 *mesh*, a qual foi submetida a uma simulação laboratorial de craqueamento do querogênio através do equipamento pirolisador RockEval 6, seguindo procedimento proposto por Epistalié *et al.* (1977). Nessa técnica foram determinados os seguintes parâmetros: temperatura máxima de pirólise

Geoquímica Orgânica dos Folhelhos da Formação Ponta Grossa, Região do Município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil

Ayana Souza da Silva; Diego Nery do Amaral; Lauro Tiago Souza Santos; Vitória Costa Meirelles Góes; Karina Santos Garcia; José Roberto Cerqueira; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro; Antônio Fernando de Souza Queiroz & Ilene Matanó Abreu

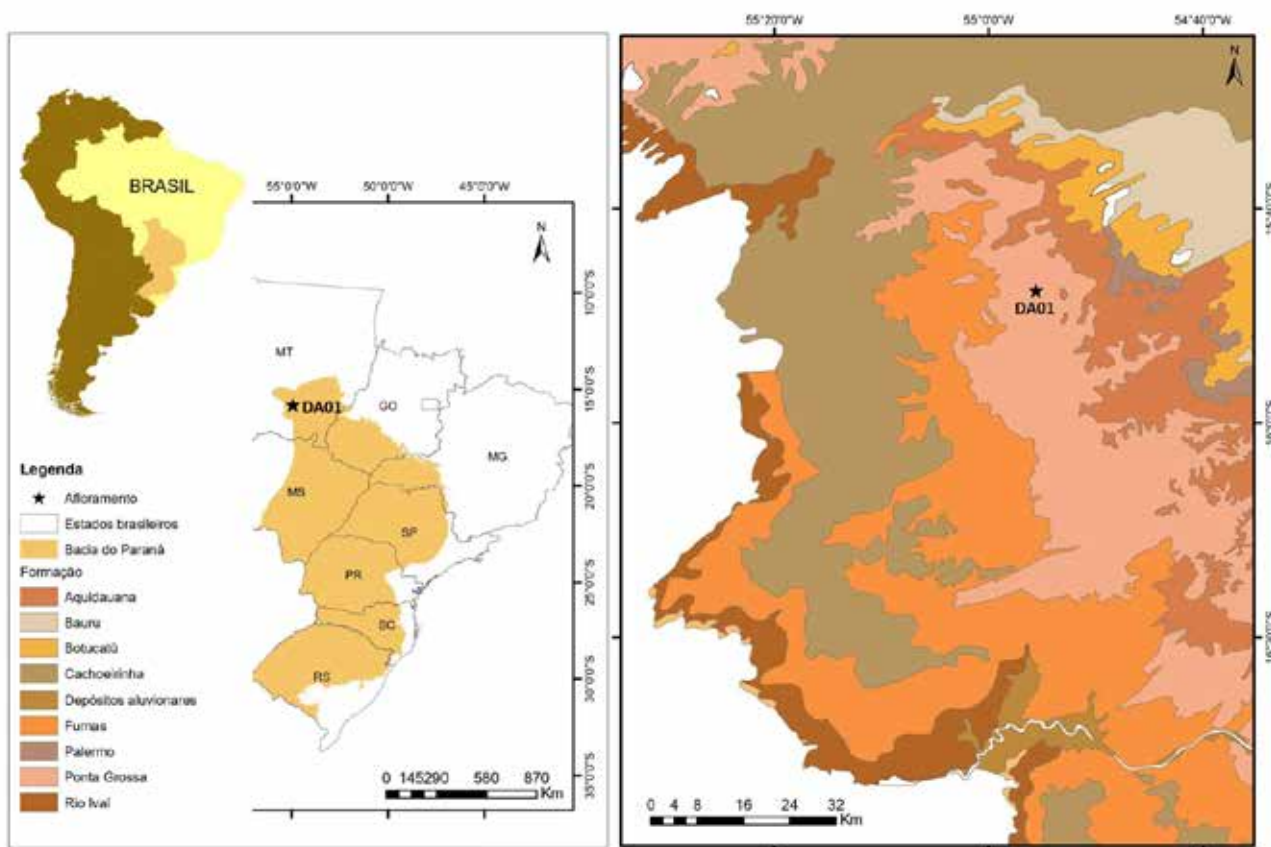


Figura 1 Mapa de localização da Bacia do Paraná (esquerda) com indicação do ponto de coleta (direita)

(Tmax), índice de oxigênio (IO), índice de hidrogênio (IH), os picos S1 (Hidrocarbonetos Livres), S2 (Potencial Gerador), S3 (CO₂ liberado pelo craqueamento térmico do querogênio). Foi calculado ainda o índice de produção (IP) para indicar o avanço do processo de geração e o nível de maturação das amostras (S1/S1+S2).

Para a determinação de isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$), foram pesadas 35 mg das amostras previamente descarboxiladas diretamente em cápsulas de estanho. Posteriormente, essas amostras foram analisadas em Sistema de Espectrometria de Massas de Razão Isotópica (IRMS).

3 Resultados e Discussões

As análises das amostras contemplaram a avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos (HC), da maturidade térmica e do paleoambiente deposicional dos folhelhos amostrados. Os resultados analíticos estão apresentados na Tabela 1. Para melhor entendimento dos resultados, as amostras foram divididas em quatro grupos: grupo 1 (azul), grupo 2 (cinza), grupo 3 (verde) e grupo 4 (vermelho), conforme descrito na tabela supracitada.

Os teores de Carbono Orgânico Total (COT) encontrados nas amostras coletadas variam entre 0,01% e 0,66%. Esses valores permitem enquadrar as amostras como variando entre baixo a médio potencial para geração de hidrocarbonetos, de acordo com as faixas definidas por Peters & Cassa (1994) (Figura 2). Entretanto, como os valores de COT foram inferiores a 1 %, os folhelhos analisados não foram considerados rochas geradoras efetivas de petróleo (Tissot & Welte, 1984).

Os valores de RI das amostras analisadas variaram entre 91,74 % e 98,61 %, denotando não haver expressivas variações no paleoambiente deposicional, sendo, portanto, uma sedimentação totalmente siliciclástica, evidenciada pelos altos valores de RI que são característicos de rochas do tipo folhelho.

Os baixos teores de enxofre (ST) (< 0,05) sugerem uma deposição da matéria orgânica sob altíssimas condições de oxidação, uma vez que a deposição de enxofre é controlada pelas bactérias sulfato redutoras que utilizam o sulfato da água do mar para o seu metabolismo precipitando o enxofre (Berner, 1984). O diagrama de enxofre total *versus* carbono orgânico total sugere ambiente deposicional transicional

Geoquímica Orgânica dos Folhelhos da Formação Ponta Grossa, Região do Município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil

Ayana Souza da Silva; Diego Nery do Amaral; Lauro Tiago Souza Santos; Vitória Costa Meirelles Góes; Karina Santos Garcia; José Roberto Cerqueira; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro; Antônio Fernando de Souza Queiroz & Ilene Matanó Abreu

| Amostra | Altura | COT | RI | ST | S1 | S2 | S3 | S2/S3 | Tmax | IH | IO | IP | $\delta^{13}C$ |
|---------|--------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|-----|------|------|----------------|
| 18 | 8,90 | 0,04 | 97,61 | <0,05 | 0,01 | 0,04 | 0,17 | 0,24 | 440 | 100 | 425 | 0,20 | -25,26 |
| 17 | 8,00 | 0,21 | 95,67 | <0,05 | 0,01 | 0,21 | 0,40 | 0,53 | 442 | 100 | 190 | 0,05 | -26,67 |
| 16 | 7,60 | 0,15 | 96,33 | <0,05 | 0,01 | 0,15 | 0,27 | 0,56 | 441 | 100 | 180 | 0,06 | -26,80 |
| 15 | 7,20 | 0,04 | 96,66 | <0,05 | 0,01 | 0,05 | 0,25 | 0,20 | 440 | 125 | 625 | 0,17 | -26,52 |
| 14 | 6,75 | 0,12 | 95,97 | <0,05 | 0,01 | 0,08 | 0,34 | 0,24 | 439 | 67 | 283 | 0,11 | -27,86 |
| 13 | 5,75 | 0,01 | 96,90 | <0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,19 | 0,11 | 499 | 200 | 1900 | 0,33 | -23,79 |
| 12 | 5,35 | 0,04 | 95,75 | <0,05 | 0,01 | 0,04 | 0,23 | 0,17 | 441 | 100 | 575 | 0,20 | -30,11 |
| 11 | 4,65 | 0,65 | 92,38 | <0,05 | 0,02 | 2,11 | 0,07 | 30,14 | 435 | 325 | 11 | 0,01 | -33,27 |
| 10 | 4,65 | 0,50 | 95,74 | <0,05 | 0,02 | 0,76 | 0,29 | 2,72 | 436 | 152 | 70 | 0,03 | -27,14 |
| 09 | 3,95 | 0,48 | 98,61 | <0,05 | 0,02 | 0,79 | 0,35 | 2,17 | 436 | 165 | 60 | 0,02 | -34,11 |
| 08 | 3,25 | 0,62 | 91,73 | <0,05 | 0,02 | 0,98 | 0,19 | 5,16 | 435 | 158 | 31 | 0,02 | -33,86 |
| 07 | 2,75 | 0,66 | 96,38 | <0,05 | 0,03 | 1,88 | 0,13 | 14,46 | 437 | 285 | 20 | 0,02 | -33,40 |
| 06 | 2,25 | 0,21 | 95,13 | <0,05 | 0,01 | 0,21 | 0,43 | 0,49 | 444 | 100 | 205 | 0,05 | -31,30 |
| 05 | 1,80 | 0,48 | 91,91 | <0,05 | 0,01 | 0,57 | 0,38 | 1,50 | 437 | 119 | 79 | 0,02 | -30,27 |
| 04 | 1,50 | 0,13 | 96,33 | <0,05 | 0,01 | 0,14 | 0,28 | 0,50 | 445 | 108 | 215 | 0,07 | -27,64 |
| 03 | 1,00 | 0,54 | 96,53 | <0,05 | 0,01 | 0,60 | 0,34 | 1,76 | 437 | 111 | 63 | 0,02 | -27,76 |
| 02 | 0,60 | 0,23 | 95,86 | <0,05 | 0,01 | 0,22 | 0,44 | 0,50 | 442 | 96 | 191 | 0,04 | -26,71 |
| 01 | 0,00 | 0,11 | 95,94 | <0,05 | 0,01 | 0,11 | 0,39 | 0,28 | 446 | 100 | 355 | 0,08 | -25,91 |

Unidades de medidas: Altura (m); COT (%); RI (%); ST (%); S1 (mg HC/g rocha); S2 (mg HC/g rocha); S3 (mg CO₂/g rocha); S2/S3 (adimensional); Tmax (°C); IH (mg HC/g COT); IO (mg CO₂/g COT); IP (adimensional); $\delta^{13}C$ (‰). Cores: Azul: grupo 1 de amostras (COT entre 0,04% e 0,23% e S2 entre 0,04 e 0,22 mg HC/g rocha); Cinza: Grupo 2 de amostras (COT entre 0,48% e 0,62% e S2 entre 0,57 e 0,98 mg HC/g rocha); Verde: Grupo 3 de amostras (COT entre 0,65% e 0,66% e S2 entre 1,88 e 2,11 mg HC/g rocha); Vermelho: Grupo 4 de amostras (amostras que possuem valores muito baixos de COT e S2, não podendo ser encaixada nos demais grupos).

Tabela 1 Resultados das análises de carbono orgânico total, enxofre total, pirólise Rock-Eval, isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}C$), e cálculos de resíduo insolúvel, índice produção e relação S2/S3 das amostras da Formação Ponta Grossa, borda noroeste, Bacia do Paraná

entre marinho normal e não marinho (Figura 3). Essa classificação pode estar relacionada com a variação do nível do mar, e consequentemente uma alteração na circulação de oxigênio promovendo, portanto, uma variação na taxa de bactérias sulfato redutoras (Holmer & Storkholm, 2001).

Os resultados das análises de pirólise Rock-Eval apresentaram baixos valores para S1 (< 0,5 mg HC/g rocha) (Figura 2), indicando que houve pouca geração natural de hidrocarbonetos. Os valores S2 variam entre 0,02 e 2,11 mg HC/g de rocha, indicando que as amostras possuem pobre potencial para geração de hidrocarbonetos (Figura 4). É possível notar uma relação clara entre os valores de COT e S2, de forma que quanto maior o valor de COT, maior o valor de S2. Dessa forma, as amostras do grupo 1 e 4 que apresentam menores valores de COT, apresentaram também mais baixos valores de S2, enquanto que as amostras do grupo 3 apresentaram valores mais altos de COT e consequentemente de S2. As amostras possuem ainda baixo potencial de geração segundo o parâmetro S1+S2 (< 2,0 mg HC/g de rocha), não sendo assim, consideradas rochas geradoras (Peters & Cassa, 1994).

Para avaliação da maturidade termal da rocha utilizou-se os valores de Tmax. Os valores de Tmax variaram de 435 °C a 499 °C, o que classificaria as amostras com maturidade térmica variando de imatura (amostras dos grupos 2 e 3), matura (amostras do grupo 1) a senil (amostra do grupo 4), segundo a classificação de Tissot & Welte (1984). Contudo, sabe-se que a determinação de Tmax depende dos valores de S2, e que quando esses valores são muito baixos (S2 < 0,2 mg HC/ g rocha), os valores de Tmax são frequentemente imprecisos (Peters, 1986). Deste modo, as amostras do grupo 1 e 4 não apresentam Tmax confiável, enquanto que as amostras dos grupos 2 e 3 apresentam valores mais confiáveis. Sendo assim, considerou-se que a seção do afloramento DA01 se encontra imatura para a geração de hidrocarbonetos, pois as amostras que apresentaram os maiores teores de S2 também apresentaram valores de Tmax inferiores a 440 °C (Figura 2).

É importante ressaltar ainda que uma amostra (grupo 4) apresenta valor anômalo de Tmax. Isso ocorre porque amostras com matéria orgânica muito retrabalhada/oxidada que ainda consiga gerar um pico de S2 pode apresentar

Geoquímica Orgânica dos Folhelhos da Formação Ponta Grossa, Região do Município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil

Ayana Souza da Silva; Diego Nery do Amaral; Lauro Tiago Souza Santos; Vitória Costa Meirelles Góes; Karina Santos Garcia; José Roberto Cerqueira; Hêlio Jorge Portugal Severiano Ribeiro; Antônio Fernando de Souza Queiroz & Ilene Matanó Abreu

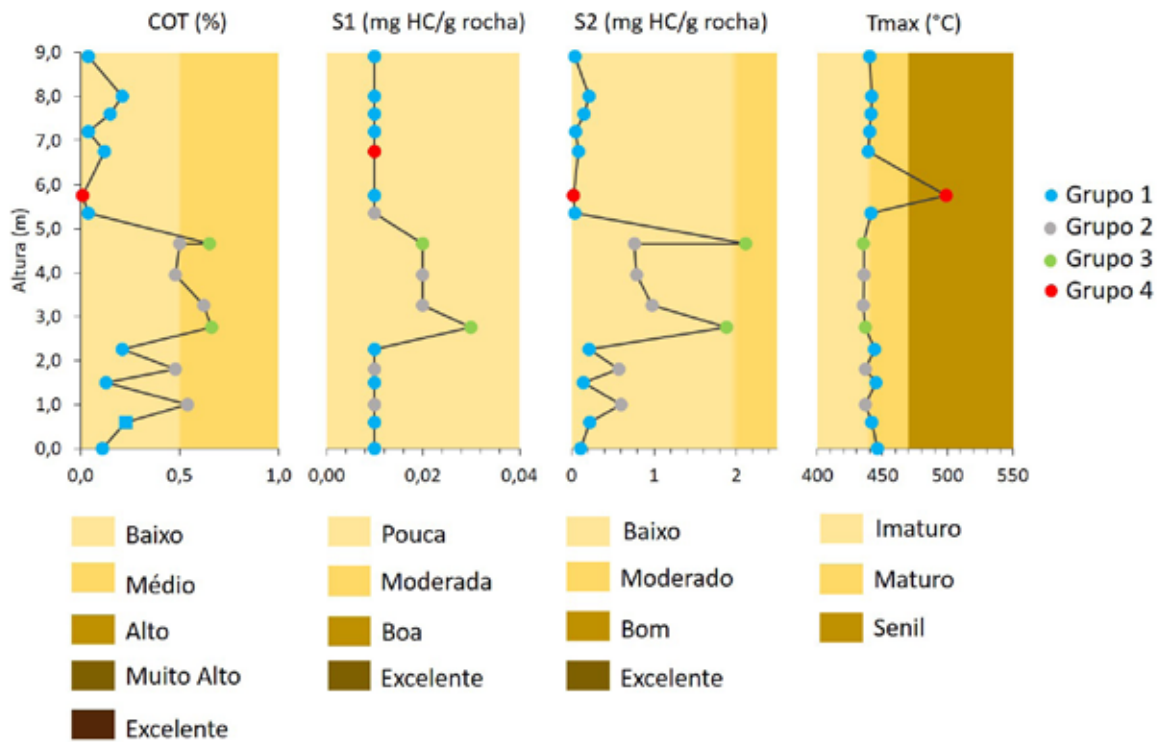


Figura 2 Diagrama com os teores de COT, S1, S2 e Tmax das amostras da Formação Ponta Grossa, borda noroeste, Bacia do Paraná. Adaptado de Peters & Cassa (1994)

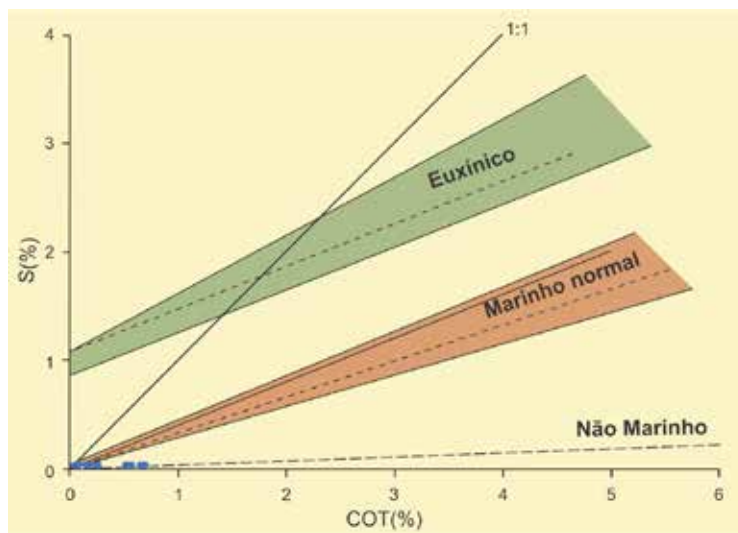


Figura 3 Classificação do ambiente em função da relação COT versus ST das amostras da Formação Ponta Grossa, borda noroeste, Bacia do Paraná. Fonte: Adaptado de Berner & Raiswell (1983); Leventhal (1983a, 1983b, 1983c); Arthur & Sageman (1994).

valores de Tmax muito maior (40°C ou mais) do que o esperado (Peters, 1986).

Para complementar a avaliação do estágio de maturação térmica das amostras, foi feito o cálculo do índice

de produção (IP). Considerando os valores determinados por Peters & Cassa (1994), 13 amostras apresentam IP < 0,10 (amostras dos grupos 2, 3 e parte das amostras do grupo 1), sendo assim determinadas como imaturas e

Geoquímica Orgânica dos Folhelhos da Formação Ponta Grossa, Região do Município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil

Ayana Souza da Silva; Diego Nery do Amaral; Lauro Tiago Souza Santos; Vitória Costa Meirelles Góes; Karina Santos Garcia; José Roberto Cerqueira; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro; Antônio Fernando de Souza Queiroz & Ilene Matanó Abreu

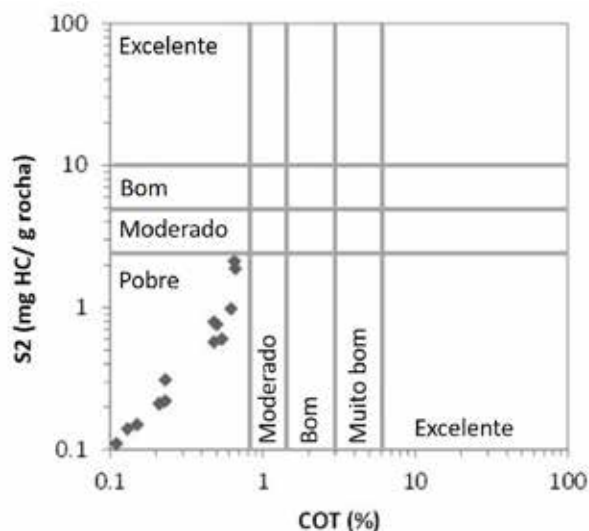


Figura 4 Classificação do potencial gerador em função da relação S2 versus COT das amostras da Formação Ponta Grossa, borda noroeste, Bacia do Paraná. Adaptado de Peters & Cassa (1994)

cinco amostras encontra-se na faixa de IP variando entre 0,10 e 0,40 (amostra do grupo 4 e parte das amostras do grupo 1), o que as classificaria como maduras. Porém, este cálculo depende muito dos valores de S1 e S2, que são extremamente baixos para essas amostras, além de que amostras muito imaturas podem apresentar picos de S1 e S2 muito próximos, fornecendo valores anormais de IP, tornando assim os valores desse parâmetro não confiáveis (Peters, 1986).

Os índices de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO) foram plotados em um diagrama do tipo Van Krevelen a fim de inferir de forma indireta a natureza da matéria orgânica (tipo de querogênio) e seu grau de preservação. De acordo com o diagrama (Figura 5A), o querogênio presente nas amostras pode ser classificado como predominantemente dos tipos III (amostras do grupo 2) e IV (amostras do grupo 1), com duas amostras apresentando querogênio do tipo II/III (amostras do grupo 3) (Peters & Cassa, 1994). A matéria orgânica do tipo III indica uma origem terrestre, com alto teor de grupos funcionais oxigenados e proporção baixa de cadeias acíclicas (Tissot & Welte, 1984). Já a matéria orgânica do tipo IV remete a um material retrabalhado, ou mesmo altamente oxidado, que possui muito baixo ou nenhum potencial para gerar hidrocarbonetos.

As amostras foram plotadas ainda em um segundo diagrama do tipo Van Krevelen, tendo como parâmetros laterais o IH e a Tmax (Figura 5B). Esse diagrama permitiu classificar as amostras como sendo predominantemente do tipo III (Grupos 1 e 2), sendo que duas amostras (grupo 3) classificam-se como tipo II.

Uma amostra (grupo 4) apresentou valores anômalos de Índice de Oxigênio e Tmax, não sendo possível ser classificada pelos diagramas do tipo Van Krevelen acima descritos. Segundo Peters (1986), valores anômalos de IO em amostras com COT inferior a 0,5% são resultantes de dióxido de carbono ou oxigênio aderidos na amostra, que durante a pirólise interferem na leitura do pico S3, enquanto que o valor anômalo de Tmax ocorre devido a oxidação/ retrabalhamento da matéria orgânica, como foi anteriormente discutido.

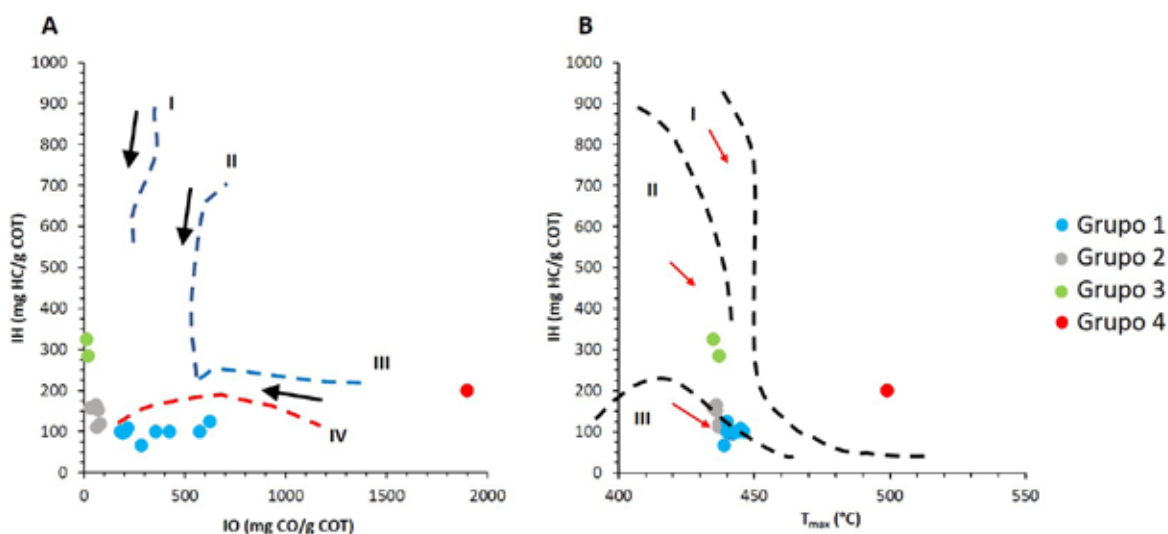


Figura 5 Diagrama do tipo Van Krevelen com distribuição das amostras do afloramento DA01. Na figura A são usados como parâmetros laterais os Índices de Hidrogênio e Oxigênio. Na figura B, são usados como parâmetros laterais de avaliação o Índice de Hidrogênio e a Tmax. Adaptado de Epistalié *et al.* (1985)

Geoquímica Orgânica dos Folhelhos da Formação Ponta Grossa, Região do Município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil

Ayana Souza da Silva; Diego Nery do Amaral; Lauro Tiago Souza Santos; Vitória Costa Meirelles Góes; Karina Santos Garcia; José Roberto Cerqueira; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro; Antônio Fernando de Souza Queiroz & Ilene Matanó Abreu

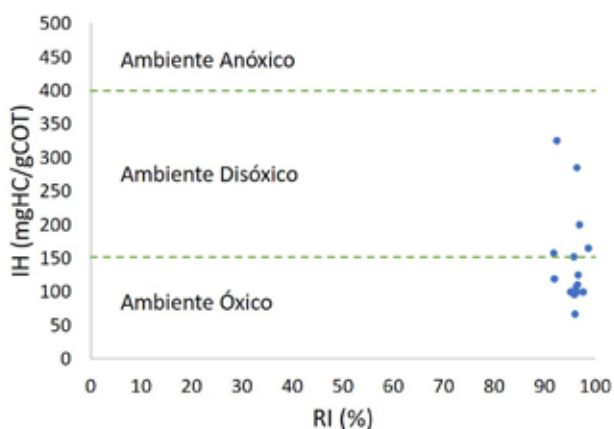


Figura 6 Relação entre valores de Índice de Hidrogênio (IH) e Resíduo Insolúvel (RI) para amostras da Formação Ponta Grossa, borda noroeste, Bacia do Paraná, com indicações das condições ambientais sugeridas. Adaptado de Euzébio *et al.* (2016).

Para complementar a avaliação da qualidade da matéria orgânica, foi feito o cálculo do parâmetro S2/S3. A partir desse cálculo foi possível classificar as amostras como sendo do tipo I/II (grupo 3), tipo III (grupo 2) e tipo IV (grupos 1 e 4).

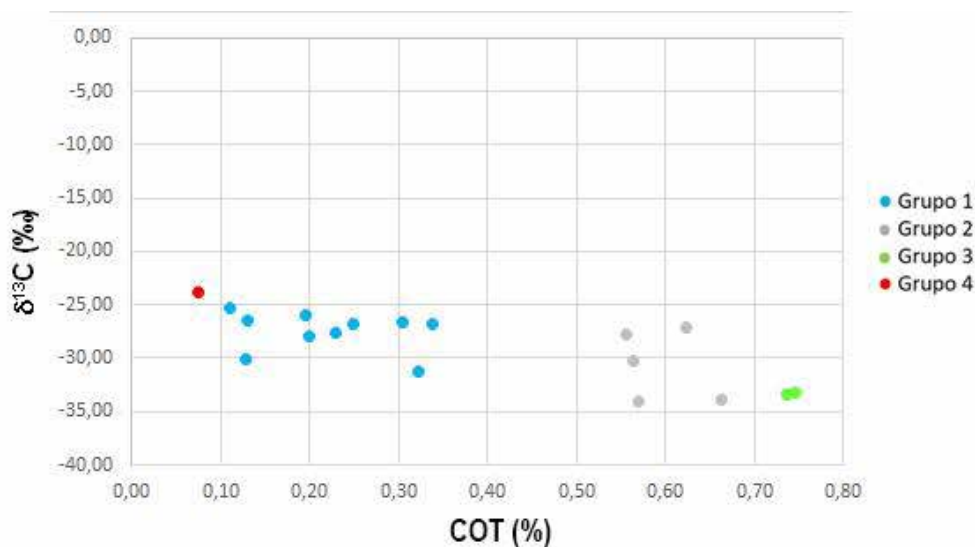


Figura 7 Relação entre valores de Carbono Orgânico Total (COT) e isótopos de Carbono para amostras da Formação Ponta Grossa, borda noroeste, Bacia do Paraná.

4 Conclusões

Com base nos dados geoquímicos das amostras da Formação Ponta Grossa, coletadas na Cerâmica Dom Aquino, na região do município de Dom Aquino, estado do Mato Grosso, pode-se afirmar que nesse afloramento, essa formação é representada por folhelhos com baixos teores de carbono orgânico total (COT), os quais refletem

Os valores de IH foram relacionados com os valores de RI a fim de se obter um indicativo das condições do ambiente deposicional da matéria orgânica. Dessa forma, através do diagrama (Figura 6) sugere-se que o ambiente deposicional da seção do afloramento amostrado variou de óxico a disóxico (subóxico).

Os valores da razão dos isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$) presente em amostras de rochas são utilizados para avaliar as contribuições de diferentes fontes de matéria orgânica. A disponibilidade do isótopo mais leve pode se dar tanto pelo tipo de ambiente, seja marinho ou lacustre, como pelo nível de oxidação da matéria orgânica (Scholle & Arthur, 1980). Os resultados da razão $\delta^{13}\text{C}$ para as amostras em estudo estão ilustrados na Tabela 1 e no gráfico Isótopos x COT (Figura 7). Observa-se que as amostras que apresentaram os maiores teores de COT apresentam valores mais depletados para o isótopo ^{13}C . Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam entre -23 ‰ e -33 ‰, o que indica matéria orgânica predominantemente de origem continental com alguma contribuição de material de origem marinha (Mello *et al.*, 1988; Dawson & Brooks, 2002). Esses valores indicam um possível enriquecimento de ^{13}C no sistema devido a oxidação da matéria orgânica (Scholle & Arthur, 1980).

as condições deposicionais óxicas/subóxicas, evidenciadas pelos baixos teores de enxofre (< 0,05%) e corroborado pela relação dos valores de RI com os de IH, que são indicativos de não preservação da matéria orgânica.

Os resultados revelam baixa geração de hidrocarbonetos e baixa potencialidade para a geração de hidrocarbonetos do afloramento em estudo, evidenciados pelos valores de COT, S1 e de S2 (< 2 mg de HC/g de

rocha em quase todas as amostras), além do parâmetro $S1+S2 < 2$ em todas as amostras estudadas. O baixo potencial gerador de hidrocarbonetos pode estar relacionado com a não preservação da matéria orgânica. A seção do afloramento estudado foi considerada imatura para a geração de hidrocarbonetos, levando em consideração os valores de Tmax e IP. Porém, devido aos baixos valores de S2 e as amostras estarem oxidadas/retrabalhadas, os parâmetros analisados não são confiáveis, sendo necessária para melhor avaliação da maturidade a realização de análises complementares, como a análise de lâminas palinofaciológicas, reflectância da vitrinita ou índice de alteração térmica (TAI).

O querogênio presente foi classificado como sendo predominantemente do tipo III e IV, apresentando-se retrabalhado e oxidado, devido às condições de deposição em ambiente provavelmente subóxico/óxico. Os valores da razão dos isótopos estáveis de carbono $\delta^{13}C$, assim como o tipo de querogênio encontrado, evidenciam uma fonte de matéria orgânica predominantemente continental depositada em ambiente transicional oxidante.

5 Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P & D em andamento registrado como ANP Nº20075-8, “Projeto pesquisa de sistemas petrolíferos em bacias sedimentares brasileiras” (UFBA / Shell Brasil / ANP) - título de projeto da ANP (Pesquisas em Sistemas Petrolíferos de Bacias Sedimentares Brasileiras), patrocinado pela Shell Brasil sob a aplicação da P & D da ANP como “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”; e com a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasília, Brasil) - código de financiamento 001.

6 Referências

- Arthur, M.A. & Sageman, B.B. 1994. Marine black shales: a review of depositional mechanisms and significance of ancient deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22: 499-551. <https://doi.org/10.1146/annurev. ea.22.050194.002435>
- Berner, R.A. & Raiswell, R. 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(5): 855-862. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90151-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90151-5)
- Berner, R.A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 605-615. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9)
- Bosetti, E.P.; Peyerl, D.; Horodyski, R.S. & Zabini, C. 2007. Formação Ponta Grossa: História, Fácies e Fósseis. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA EM ENSINO E HISTÓRIA DE CIÊNCIAS DA TERRA, 1 e SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE ENSINO DE GEOLOGIA NO BRASIL, 3, Campinas, 2007. *Anais de resumo*, Campinas, UNICAMP, p. 353-360.
- Clarke, J.M. 1913. *Fósseis devonianos do Paraná*. Rio de Janeiro: Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil. 353p.
- Dawson, T.E. & Brooks, P.D. 2002. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. In: UNKOVICH M. et al. (Ed.). *Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems*. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, cap. 1, p. 1-18. <https://www.springer.com/gp/book/9780792370789>
- Espitalié, J.; Deroo, G. & Marquis, F. 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications - première/deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 40(5): 563-579. <https://doi.org/10.2516/ogst:1985035>
- Espitalié, J.; Laporte, M.; Madec, M.; Marquis, F.; Leplat, P.; Paulet, J. & Boutefeu, A. 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 32(1): 23-42. <https://doi.org/10.2516/ogst:1977002>
- Euzébio, R.S.; Reis, D.E.S.; Brito, M.A.R.C.; Bergamaschi, S.; Martins, M.V.A. & Rodrigues, R. 2016. Oil generation potential assessment and paleoenvironmental interpretation of Irati Formation (Lower Permian) in northwestern of Paraná Basin (Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 1(2): 261-274. <https://doi.org/10.12957/jse.2016.23388>
- Guerra-Sommer, M.; Cazzulo-Klepzig, M.; Formoso, M.L.L.; Mengat, R. & Fo, J.G.M. 2008. U-Pb dating of tonstein layers from a coal succession of the southern Paraná Basin (Brazil): A new geochronological approach. *Gondwana Research*, 14(3): 474-482. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2008.03.003>
- Holmer, M. & Storkholm, P. 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwater Biology*, 46: 431-451. <https://doi.org/10.1046/j.13652427.2001.00687.x>
- Holz, M.; França, A.B.; Souza, P.A.; Iannuzzi, R. & Rohn, R. 2010. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*, 29(2): 381-399. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2009.04.004>
- Huc, A.Y. 1990. Understanding Organic Facies: a key to improved quantitative petroleum evaluation of sedimentary basins. *Deposition of Organic Facies*, 32: 1-11. <http://archives.datapages.com/data/specpubs/geochem1/data/a032/a032/0001/0000/0001.htm>
- Hunt, J.M. 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2. ed. São Francisco, Ed. Freeman, 743p.
- Lange, F.W. & Petri, S. 1967. The Devonian of the Paraná Basin. In: BIGARELLA, J.J. (Ed.) Problems in Brazilian Devonian geology. *Boletim Paranaense de Geociências*, 21/22: 5-55.
- Leventhal, J.S. 1983a. Interpretation of carbon and sulphur relationships in black sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1): 133-137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90097-2)
- Leventhal, J.S. 1983b. Organic carbon, sulfur and iron relationship in ancient shales as indicators of environments of depositions. *United States Geological Survey Circular*, 822: 34-36.
- Leventhal, J.S. 1983c. Organic carbon, sulfur and iron relationship in ancient shales as indicators of environments of depositions. *EoS*, 64: 739.

Geoquímica Orgânica dos Folhelhos da Formação Ponta Grossa, Região do Município de Dom Aquino, Mato Grosso, Brasil

Ayana Souza da Silva; Diego Nery do Amaral; Lauro Tiago Souza Santos; Vitória Costa Meirelles Góes; Karina Santos Garcia; José Roberto Cerqueira; Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro; Antônio Fernando de Souza Queiroz & Ilene Matanó Abreu

- Mello, M.R.; Gaglianone, P.C.; Brassell, S.C. & Maxwell, J.R. 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5(3): 205-223. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(88\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0264-8172(88)90002-5)
- Milani, E.J.; França, A.B. & Medeiros, R.A. 2007a. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, Rio de Janeiro, 15(1): 135-162.
- Milani, E.J.; Melo, J.H.G.; Souza, P.A.; Fernandes, L.A. & França, A.B. 2007b. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, Rio de Janeiro, 15(2): 265-287.
- Muro, V.J.G.; Rubinstein, C.V.; Pereira, E.; Bergamaschi, S.; Mauller, P.M. & Steemans, P. 2020. Early Devonian miospores and organic geochemistry from the Alto Garças Sub-basin (Paraná Basin), Brazil: Biostratigraphic, paleogeographical and paleoenvironmental implications. *Review of Paleobotany and Palynology*, 274. <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2019.104150>
- Peters, K.E. & Cassa, M.R. 1994. Applied source rock geochemistry. In: MAGOON, L.B. & DOW, W.G. (Eds.). *The Petroleum System – from Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists. *Memoir 60*, p. 93-120. <https://doi.org/10.1306/M60585C5>
- Peters, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed Pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70(3): 318-329. <https://doi.org/10.1306/94885688-1704-11D7-8645000102C1865D>
- Santos, L.T.S. 2017. *Palinofácies e geoquímica orgânica do Meso-Devoniano: uma correlação entre as Bacias do Paraná e Parnaíba*. Programa de Pós-graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia. Dissertação de mestrado. 61p. <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/28944>
- Schneider, R.L.; Mühlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R.A.; Daemon, R.F. & Nogueira, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 1974. *Anais [...]*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1: 41-65. <http://www.sbgeo.org.br/home/pages/44#Anais%20de%20Congressos%20Brasileiros%20de%20Geologia>
- Scholle, P.A. & Arthur, M.A. 1980. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 64(1): 67-87. <https://doi.org/10.1306/2F91892D-16CE-11D7-8645000102C1865D>
- Silva, C.G.A. 2007. *Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 114p. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/13344>
- Souza, M.S.P.; Mauller, P.M.; Cardoso, T.R.; Rodrigues, R. & Pereira, E. 2013. 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 – UFRJ*, 36(1): 15-25. http://www.anuario.igeo.ufrj.br/2013_1/2013_1_15_25.pdf
- Souza, P.A. & Marques Toigo, M. 2014. An overview on the palynostratigraphy of upper Paleozoic strata of the Brazilian Paraná Basin. *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales Nueva Serie*, 5(2): 205-214. <http://revista.macn.gob.ar/ojs/index.php/RevMus/article/view/49/44>
- Tissot, B. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2. ed. Heidelberg: Springer Verlag. 699p. <https://www.springer.com/gp/book/9783642878152>
- Zalán, P.V.; Wolff, S.; Astolfi, M.; Vieira, I.S.; Conceição, J.; Appi, V.; Santos Neto, E.; Cerqueira, J.R. & Marques, A. 1990. The Paraná Basin, Brazil. In: LEIGHTON, M.W.; KOLATA, D.R.; OLTZ, D.F. & EIDEL, J.J. (Eds.). *Interior cratonic basins*. American Association of Petroleum Geologists, 51: 681-708. <https://doi.org/10.1306/M51530C34>