



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MATURAÇÃO TÉRMICA EM UMA SEÇÃO DA FORMAÇÃO IRATI, PARA CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Igor V.A.F. de Souza¹; João Graciano Mendonça Filho¹; Taíssa R. Menezes²

¹ DEGEO/IGEO/UFRJ, Av. Brigadeiro Trompowski, s/n bloco G, Cidade Universitária,
Ilha do Fundão, CEP: 21949-900
e-mail: graciano@geologia.ufrj.br

² CENPES, PETROBRAS, Quadra 07 Cidade Universitária, Ilha do Fundão

Resumo

A Formação Irati tem sido considerada, por diversos autores, como sendo propícia a apresentar rochas geradoras de petróleo na Bacia do Paraná. Essas rochas contêm matéria orgânica potencialmente geradora de óleo e se apresentam, em condições normais de soterramento, imaturas ou maduras/super maduras quando termicamente alteradas sob influência local de intrusivas ígneas (diques de diabásio). Este trabalho tem como objetivo analisar os parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos para a determinação do processo de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Para tanto foram coletadas 5 amostras, onde a matéria orgânica se encontra no estágio mais acentuado da evolução térmica (proximidade de intrusivas ígneas), de um testemunho de sondagem (5-CA-73-RS-19 da CPRM) da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, localizado no Estado do Rio Grande do Sul. Os parâmetros moleculares de maturação térmica, obtidos através da análise de biomarcadores (cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa), nem sempre estiveram de acordo com aqueles obtidos pelos métodos ópticos. A análise geoquímica indicou um estágio de imaturidade não comprovado pelos parâmetros ópticos (ICE, Ro%). A presença de hidrocarbonetos migrados nas amostras foi a principal causa da falta de correlação entre esses parâmetros de evolução térmica.

Palavras-Chave: Formação Irati; Intrusivas Ígneas; Maturação térmica; Geração de Hidrocarbonetos

Abstract

Six shale samples of the Irati Formation (Upper Permian of Paraná Basin, Brazil) were analysed. These samples were collected from one borehole in the State of Rio Grande do Sul. Petrographic and geochemical analyses were carried out, using transmitted and reflected white light and reflected ultraviolet light. The results are interpreted in terms of type and maturity of the organic matter, as well as its potentiality for hydrocarbon generation. The kerogen analyses indicate a diverse composition, from predominant amorphous organic matter with some lipitinitic and woody material to a vitrinitic and inertinitic with minor lipitinitic macerals and amorphous organic matter. Distinct geochemical parameters, obtained from Rock-Eval pyrolysis, solvent extraction, liquid and gas chromatography and mass spectrometry, and optical parameters (vitrinite reflectance and spore colour index) suggest a higher degree of maturity for these samples, due to an influence by igneous intrusions. In these thermally altered samples, migrated hydrocarbons masked the correlation between the optical and molecular maturity parameters.

Keywords: Irati Formation, Igneous Intrusions, Thermal Maturity, Hydrocarbon Generation

1. Introdução

Este trabalho tem como objetivo a caracterização petrográfica e organogeoquímica da matéria orgânica presente em amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no Estado do Rio Grande do Sul. As amostras de folhelhos analisadas foram coletadas de nove testemunhos de sondagem realizadas pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM do Estado do Rio Grande do Sul.

A análise microscópica, composta pelo poder refletor da vitrinita (Ro%), índice de coloração de esporos (ICE) e observação em luz ultravioleta (fluorescência), foi efetuada nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ), do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRÁS), juntamente com as análises de geoquímica orgânica (carbono orgânico total - COT, pirólise Rock-Eval, extração por solvente orgânico, cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas).

Os resultados dessas análises são interpretados em termos de qualidade, quantidade e estágio de evolução térmica da matéria orgânica, bem como do exame da potencialidade para geração de hidrocarbonetos dessa formação.

2. Área de estudo

Foram estudadas amostras de folhelhos da Formação Irati coletadas de 01 testemunho de sondagem localizada no Estado do Rio Grande do Sul, margeando a faixa aflorante da Formação Irati neste estado (figura 1).

Esta sondagem foi realizada pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM nos projetos: Carvão no Rio Grande do Sul, Fronteira Oeste Bagé - São Gabriel e Grande Candiota, que encontram-se sumarizados no Projeto Borda Leste (DNPM/CPRM).

3. Aspectos Petrográficos

O exame microscópico sob luz refletida, em luz branca natural e ultravioleta foi realizado sobre seções polidas particuladas e em blocos perpendiculares ao plano da estratificação, bem como sobre lâminas delgadas e seções polidas de concentrado de querogênio.

Nas amostras analisadas, a matriz mineral apresenta-se escurecida, não estratificada, composta principalmente por argilominerais, pirita sob forma predominantemente framboidal e carbonatos.

Em relação ao material orgânico, observou-se a presença de fragmentos lenhosos, bastante fusinizados e de difícil distinção, devido ao estágio mais elevado de maturidade térmica alcançado por estas amostras. O material orgânico que acompanha a matriz mineral não apresenta fluorescência quando observado em luz ultravioleta, não sendo possível distinguir os componentes do grupo da liptinita.

Pode-se observar ainda, a presença de cristais de pirita degradados, oxidados, transformados, provavelmente, em sulfatos, além de fragmentos orgânicos fusinizados, exibindo estruturas do tecido vegetal preservado. Nesses fragmentos são verificadas seções transversais de xilema secundário de gimnospermas (Meylan & Butterfield, 1972).

Nas camadas de folhelhos que se apresentam próximas ou em contato com intrusivas ígneas foi observada a presença de partículas orgânicas exibindo estruturas em mosaico similares a coques anisotrópicos (mesofase) e *needles-like texture* secundariamente, denominadas de coque de petróleo (Mendonça Filho, 1994).

3.1. Poder Refletor da Vitrinita %Ro

Nas amostras analisadas, os valores do poder refletor das vitrinitas variam de 1,1% a 1,6% com desvio padrão da ordem de 0,01% a 0,03%, demonstrando um nível elevado de maturação devido a proximidade a intrusivas ígneas.

3.2. Qualidade da Matéria Orgânica

A qualidade da matéria orgânica foi determinada em lâminas organopalinológicas utilizando-se um microscópio petrográfico Zeiss.

Nessas amostras verificou-se um predomínio de matéria orgânica amorfa (70 a 90%) em relação à matéria orgânica lenhosa (9-25%) e liptinitica (1 a 10%).

A matéria orgânica amorfa apresenta-se granular em grumos densos, queimada, com colorações escurecidas. O material liptinitico está representado por esporomorfos (esporos e grãos de pólen) e cutículas bastante fragmentados e escurecidos. A matéria orgânica lenhosa aparece em fragmentos medianos, irregulares, angulosos a subarredondados. A presença de betume sólido é comum e foi verificada em quase todas as amostras.

3.3. Índice de Coloração de Esporos

As observações do grau de maturação, que podem ser obtidas pelo índice de coloração de esporos, recaíram tanto sobre esporos, como sobre grãos de pólen.

Para as amostras analisadas, os valores dos índices de coloração dos esporos variam de 8,5 a 10,0, com cores entre o marrom escurecido e preto, onde somente a forma destes esporomorfos é distinguível, o que demonstra o estágio evoluído de maturidade térmica dessas amostras.

4. Geoquímica Orgânica

O estudo organogeoquímico baseou-se nas análises de carbono orgânico total (COT), pirólise Rock-Eval, extração por solvente orgânico, cromatografia líquida, cromatografia gasosa, e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

4.1. Carbono Orgânico Total - COT

A análise do carbono orgânico total é uma técnica utilizada para quantificação de matéria orgânica total, em termos de carbono orgânico, em relação à rocha total.

O conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT), nas amostras da Formação Irati analisadas, varia de 0,62% a 2,95% e estaria relacionado à quantidade, qualidade e estágio de evolução térmica da matéria orgânica nelas contida.

Nessas amostras, cujo estágio de evolução térmica mostrado pelos parâmetros ópticos é mais evoluído, ou seja, nessas amostras que estão influenciadas por intrusivas ígneas, esses baixos valores de COT estariam relacionados com a conversão e eliminação do carbono orgânico, provavelmente, na forma de hidrocarbonetos, ocorrida sob a influência local de intrusivas ígneas, já que, segundo Tissot & Welte (1984), o efeito do aquecimento poderia reduzir drasticamente o conteúdo orgânico dos sedimentos e as amostras próximas aos corpos intrusivos teriam os valores de COT reduzidos em relação à quantidade original.

4.2. Pirólise Rock-Eval

Os resultados da pirólise Rock-Eval estão representados no gráfico da figuras 3 e 4, onde podem ser observados valores de S1 (pico que indica a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na amostra) variando entre 0,02 e 0,1 mg de hidrocarbonetos/g de rocha.

O índice de produção, que é resultante da razão dos hidrocarbonetos incorporados na rocha e liberados no primeiro estágio de aquecimento da pirólise (S1) e o total de hidrocarbonetos produzidos durante a pirólise (S1 + S2), varia entre 0,2 e 0,8. Espitalié *et alii* (1977) interpreta os mais altos valores do IP (> 0,2) como sendo resultado de uma evolução de sedimentos imaturos para maduros ou uma acumulação de hidrocarbonetos. Para os folhelhos da Formação Irati, Mendonça Filho (1994), interpreta os altos valores do IP como sendo resultantes da presença de acumulações de hidrocarbonetos por processos de migração dentro da Formação Irati.

A temperatura máxima da pirólise (Tmax) para essas amostras não podem ser correlacionadas com os estágios de maturidade mostrado pelos parâmetros ópticos, já que em tais amostras o estágio evoluído de maturidade térmica ocasionaria resultados pouco confiáveis para o Tmax.

4.3. Biomarcadores

O objetivo principal da aplicação dos biomarcadores no presente estudo, é a obtenção de informações sobre a evolução térmica dos sedimentos da Formação Irati que foram analisados.

Os fragmentogramas m/z 191 dessas amostras exibem uma alta abundância relativa do 17 α (H), 21 β (H) hopano e do 17 α (H), 21 β (H)-30 homohopano (22R), com este último componente sendo predominante sobre o 17 α (H), 21 β (H)-30 homohopano (22S), além da presença de gamacerano e da configuração "biológica" dos 17 β (H), 21 β (H) hopanos em C₃₀ e C₃₁. Os alcanos derivados diretamente pela diagênese de baixa temperatura tem a configuração 17 β (H), 21 β (H). A isomerização com o aumento da maturação conduz primeiramente à formação dos componentes mais estáveis 17 α (H), 21 β (H) e depois 17 β (H), 21 α (H) com o conseqüente desaparecimento dos 17 β (H), 21 β (H) hopanos (Ensminger *et alii*, 1974). Estes resultados são representativos de amostras com estágios pouco evoluídos de maturidade, o que contraria a caracterização do grau de evolução térmica estimado pelos parâmetros ópticos (ICE entre 8,5-9,5 e Ro% entre 1,3-1,5) para as amostras estudadas. Este fato sugere a ocorrência de contaminações por hidrocarbonetos migrados nessas amostras, conforme observado por Mendonça Filho (1994). Já a distribuição dos esteranos nos fragmentogramas m/z 217 mostra a alta abundância relativa dos 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20R esteranos em C₂₇ (colestano) e C₂₉ (etil-colestano) e secundariamente do isômero 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20R, C₂₈ (metil-colestano), mostrando características de imaturidade.

4.3.1. Isomerização na posição C-22 em hopanos homólogos (17 α (H),21 β (H) hopanos)

Os valores das razões de isomerização na posição C-22 em 17 α (H), 21 β (H) hopanos, obtidos para as amostras do folhelho Irati, estão representados no gráfico da figura 4. A proporção de 22S / 22R + 22S eleva-se a 60% (valor aproximado do equilíbrio) com o aumento da maturidade, alcançando esta porcentagem antes do pico de geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980).

Para as amostras analisadas, os valores desta isomerização para os hopanos em C_{31} variam de 15% a 27% e não reflete o estágio atual de evolução térmica mostrado pelos parâmetros ópticos (ICE entre 8,5 e 9,5; Ro% entre 1,3 e 1,5). Estes resultados contraditórios já eram esperados, uma vez que a distribuição dos esteranos e terpanos, dessas amostras, exibe características de imaturidade não comprovada pelos outros parâmetros de evolução térmica, sugerindo a presença de contaminações por hidrocarbonetos migrados (Mendonça Filho, 1994).

4.3.2. Isomerização nas posições C-17 e C-21 de hopanos e moretanos em C_{30}

Em amostras de sedimentos mais imaturos, as estruturas dominantes são normalmente os $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ hopanos; embora os componentes $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ e $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ estejam presentes em quantidades relativas variáveis (Mackenzie *et alii*, 1980). A estabilidade dos hopanos e moretanos aumenta na seqüência $\beta\beta-\beta\alpha-\alpha\beta$, sendo os $\alpha\beta$ mais estáveis em petróleo e rochas geradoras maduras. Segundo Seifert & Moldowan (1980) uma vez que esta conversão é completada não resta nenhum componente $17\beta(H)$, $21\beta(H)$, a razão dos componentes $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ para $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ permanece inalterada para um estágio intermediário de maturidade. Então, em mais altos níveis de maturidade (usualmente na zona de geração de óleo) uma isomerização mais complexa ou preservação seletiva converte os compostos $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ para as formas $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$. A razão de $\alpha\beta$ hopanos para $\alpha\beta$ hopanos mais $\beta\alpha$ moretanos em C_{30} pode alcançar valores de até 90-100% no início da geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980).

Para as amostras analisadas, as quais apresentam estágios elevados de evolução térmica, era de se esperar valores de equilíbrio (Seifert & Moldowan, 1980). No entanto esses valores não ultrapassam os 80% o que contribui para a constatação da presença de contaminações por hidrocarbonetos migrados, já indicada pelo parâmetro molecular anterior.

4.3.3. Razão do $17\alpha(H)$ Trisnorhopano (Tm) para $18\alpha(H)$ - Trisnorneohopano (Ts) - Tm/Ts

O trisnorneohopano (Ts) é mais resistente à degradação termal do que o trisnorhopano (Tm) (Seifert & Moldowan, 1978). Com isso, espera-se que os valores da razão Tm/Ts diminuam com a evolução térmica.

A razão Tm/Ts foi estabelecida como um parâmetro típico de maturidade por Seifert & Moldowan (1980). A razão Tm/Ts para as amostras analisadas apresenta uma variação de 1,4 a 3,8. Esses valores estão de acordo com os resultados dos outros parâmetros moleculares descritos, porém entra em contradição com os parâmetros ópticos de maturidade. Costa Neto *et alii* (1978) invocou os efeitos de intrusões de diabásio para explicar irregularidades na maturidade quando controlada pelos parâmetros geoquímicos em amostras de folhelhos da Formação Irati. Cuidado deve ser tomado em se tratando da utilização de parâmetros moleculares na estimativa da evolução térmica em sedimentos termalmente afetados por intrusivas ígneas e, principalmente, na possibilidade de ocorrência de hidrocarbonetos migrados nas amostras.

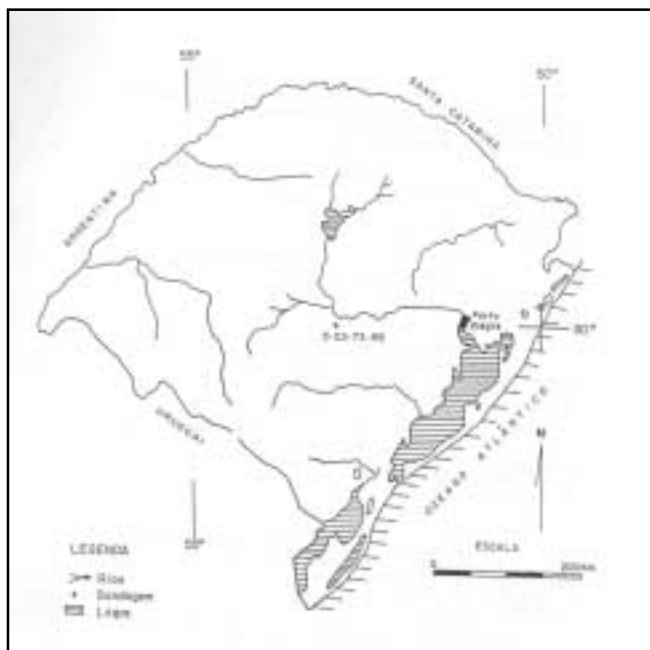


Figura 1. Localização do testemunho de sondagem 5- CA-73-RS.

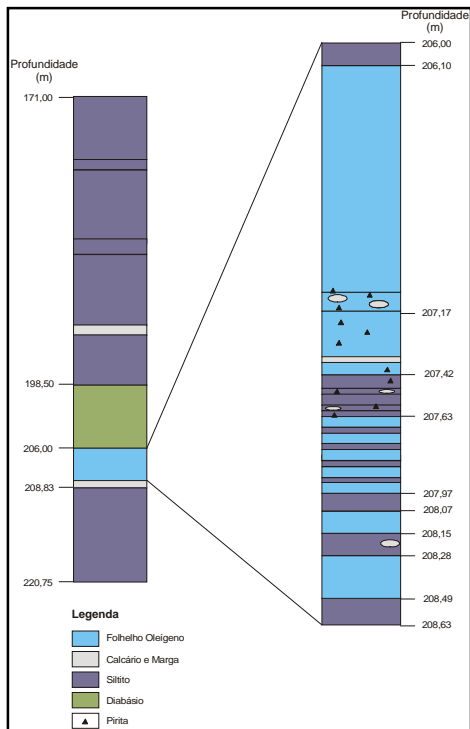


Figura 2. Perfil litológico do testemunho de sondagem 5- CA-73-RS.

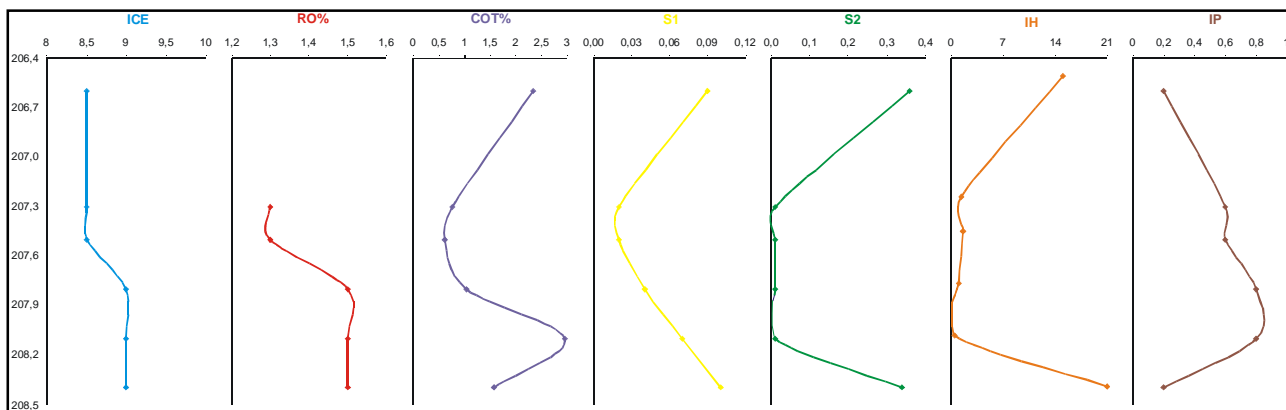


Figura 3. Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e organoquímicos.

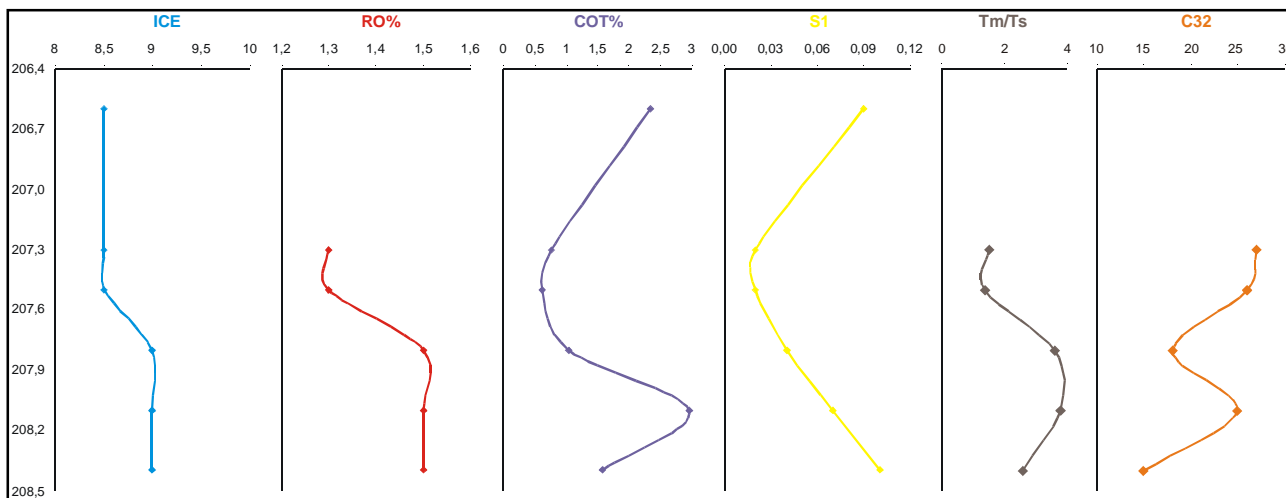


Figura 4. Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e organoquímicos.

5. Conclusões

O exame microscópico de 6 amostras de folhelhos da Formação Irati, demonstrou o predomínio de matéria orgânica amorfa em relação à matéria orgânica liptinitica e lenhosa. Nessas amostras, os componentes do grupo da liptinita e o material lenhoso se tornam pouco distinguíveis, exceto os esporomorfos que ainda preservam a forma característica. A matéria orgânica amorfa encontra-se escurecida e sem qualquer coloração de fluorescência; devido ao elevado estágio de evolução térmica alcançado por estas amostras.

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas microscópicas (ICE, Ro% e fluorescência) são correlacionáveis entre si e diretamente proporcionais à ação térmica efetiva sofrida e, conseqüentemente, ao estágio de evolução térmica atingido pela matéria orgânica. As variações mostradas pelos parâmetros ópticos (ICE, Ro%), são devidas principalmente ao efeito térmico sofrido pelos sedimentos da Formação Irati que se encontram em contato ou próximos a corpos ígneos intrusivos. As amostras próximas ou em contato com corpos intrusivos (amostras termicamente alteradas) apresentam ICE entre 8,5 e 10,0 e Ro% entre 1,1 e 1,6, o que demonstra o seu estágio mais desenvolvido de evolução térmica.

Cabe destacar, ainda, a impossibilidade de correlação entre os parâmetros ópticos de maturação e a T_{max} da pirólise para essas amostras termicamente alteradas por influência local de intrusivas ígneas; devido justamente ao metamorfismo proporcionado pelos corpos intrusivos, além da possibilidade da presença de contaminação por hidrocarbonetos migrados.

Nas amostras analisadas, as quais apresentam um estágio evoluído de maturidade, existe uma discordância entre os parâmetros de maturação. Os parâmetros ópticos registram um estágio evoluído de maturidade para o querogênio, enquanto que os parâmetros moleculares acusam um baixo grau de maturidade para o extrato orgânico. Estes resultados sugerem a presença de contaminação por hidrocarbonetos migrados nessas amostras.

Concluindo, os dados de maturidade obtidos tanto pelos parâmetros ópticos como pelos parâmetros moleculares indicam que as amostras de folhelhos da Formação Irati, na área estudada, alcançaram um estágio de evolução térmica pronunciado, esta maturação foi proporcionada pelo aquecimento proveniente de corpos ígneos intrusivos.

6. Referências Bibliográficas

- COSTA NETO, C. ; FURTADO, E. G. ; CONCHA, F. J. M. ; CARDOSO, J. N.; QUADROS, L. P. (1978). Anomalies in the Stratigraphic Distribution of Hydrocarbons in the Irati Oil Shale. **Chemical Geology**, 23:181-192.
- ENSMINGER, A.; VAN DORSSELAER, A.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P. e OURISSON, G. (1974). Pentacyclic Triterpanes of the Hopane Type as Ubiquitous Geochemical Markers: Origin and Significance. *In*: TISSOT, B. and BIENNER, F. (Eds) **Advances in Organic Geochemistry**. Paris: Editions Technip, p.245-260.
- ESPITALIÉ, J. ; LAPORTE, J. L. ; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P. ; PAULET, J. ; BOUTEFEU, A. (1977). Methode Rapide de Caracterisation des Roches Meres de leur Potentiell Petrolier e de leur Degre d'Evolution. **Rev. Inst. Fr. Pet.**, 32:23-42.
- MACKENZIE, A. S. (1980). Applications of Biological Marker Compounds to Subsurface Geological Processes. University of Bristol. Ph. D. Thesis.
- MACKENZIE, A. S. ; PATINCE, R. L. ; MAXWELL, J. R. ; VANDENBROUCKE ; M. ; DURAND, B. (1980). Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin. France-I. Changes in the Configuration of Acyclic Isoprenoid Alkanes, Steranes and Terpanes. **Geochimica et Cosmochimica. Acta**, 44:1709-1721.
- MENDONÇA FILHO, J.G. 1994. Estudo Petrográfico e organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no estado do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 248pp.
- MEYLAN, B. A.; BUTTERFIELD, B. G. (1972). Three- dimensional Structure of Wood. A Scanning Electron Microscope Study. Hong Kong: Chapman and Hall. 80p.
- PROJETO A Borda Leste da Bacia do Paraná (1986). Porto Alegre: DNPM/CPRM (Relatório Interno).
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1978). Applications o Steranes, Terpanes and Monoaromatics to the Maturation, Migration and Source of Crude Oils. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 42:77-92.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1978). Applications of Steranes, Terpanes and Monoaromatics to the Maturation, Migration and Source of Crude Oils. *In*: **Geochim. Cosmochim. Acta**, 42:77-95.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1980). The Effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry. *In*: DOUGLAS, A. G.; MAXWELL, J. R. (Eds). **Advances in Organic Geochemistry**. Oxford: Pergamon. p. 229-237.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M.; JONES, R. W. (1980). Application of Biological Marker Chemistry to Petroleum Exploration. *In*: PROCEEDINGS TENTH WORLD PETROLEUM Congress, 2. Heyden, London, p. 425-438.
- TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. (1984). **Petroleum Formation and Occurrence**. 2 ed. Berlin: Springer-Verlag. 699p.