



INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

JHENIFER CAROLINE DA SILVA PAIM

**ASSINATURA INORGÂNICA DA INFLUÊNCIA DE CORPOS ÍGNEOS EM  
FOLHELHOS CARBONOSOS: FORMAÇÃO IRATI, SUL DA BACIA DO PARANÁ**

Porto Alegre, 2022

JHENIFER CAROLINE DA SILVA PAIM

**ASSINATURA INORGÂNICA DA INFLUÊNCIA DE CORPOS ÍGNEOS EM  
FOLHELHOS CARBONOSOS: FORMAÇÃO IRATI, SUL DA BACIA DO  
PARANÁ**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Charão Marques

Supervisor:

Dr. Gabriel Bertollini

Porto Alegre, 2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Paim, Jhenifer Caroline da Silva  
ASSINATURA INORGÂNICA DA INFLUÊNCIA DE CORPOS  
ÍGNEOS EM FOLHELHOS CARBONOSOS: FORMAÇÃO IRATI, SUL DA  
BACIA DO PARANÁ / Jhenifer Caroline da Silva Paim. --  
2022.

97 f.

Orientadora: Juliana Charão Marques.

Coorientador: Gabriel Bertolini.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,  
BR-RS, 2022.

1. Geoquímica inorgânica. 2. Interação  
intrusão-folhelhos. 3. Influência térmica. 4. Óleo. 5.  
Gás. I. Marques, Juliana Charão, orient. II.  
Bertolini, Gabriel, coorient. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “**ASSINATURA INORGÂNICA DA INFLUÊNCIA DE CORPOS ÍGNEOS EM FOLHELHOS CARBONOSOS: FORMAÇÃO IRATI, SUL DA BACIA DO PARANÁ**” elaborado por JHENIFER CAROLINE DA SILVA PAIM, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Comissão Examinadora:**

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tais Freitas da Silva**

---

**Dr<sup>a</sup>. Marleny Blanco**

---

**Dr<sup>a</sup>. Loren Martins**

## AGRADECIMENTO

Dedico esse trabalho a todos que ao longo desses seis anos, mesmo que por poucos instantes, me apoiaram nessa caminhada. Em especial agradeço a minha família, meus pais Janir e Fabiana que nunca mediram esforços para promover esse meu sonho. E claro, meu irmão Carlos que tanto amo.

Agradeço a todos os meus amigos de Criciúma, o com grupo no WhatsApp de nome indefinido, Victor's, Saulo e Arthur que mesmo na distância sempre mantiveram contato, amo vocês guris. E também agradeço enormemente a Flávia que em uma conexão Geologia –Engenharia do Petróleo sempre esteve pronta para longas ligações.

Não menos importante aos nobres amigos que fiz durante a graduação, com sua fiel companhia nas noites de bebedeira, nas noites de estudos e nos incontáveis campos. Em especial ao meu grupo de mapeamento Gabriel Schaffer, Luiza Ballico e Rafaela Lenz. Agradeço também as demais componentes do grupo “Mds”, Luiza Maggi e Paula Lima, que me ajudaram a seguir firme nos momentos mais difíceis.

Ao apoio que tive sempre da Prof. Juliana Marques, como orientadora e como amiga. Ela que me apoiou desde os meus primeiros passos UFRGS até essa reta final. Assim como meu supervisor Gabriel Bertolini que sempre me acolheu com ótimos conselhos, e apoiou nos diferentes rumos que tomei na vida acadêmica.

Ao Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências – UFRGS pela liberação das amostras. E por fim à colaboração do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP.

## RESUMO

A Formação Irati faz parte do Permiano da Bacia do Paraná e compreende argilitos, siltitos, carbonatos, folhelhos e folhelhos carbonosos depositados em condições de mar epicontinental. A preservação de matéria orgânica nos folhelhos dessa formação promove interesses energéticos como pela extração de óleo e gás em processos industriais como também a torna um potencial reservatório não convencional de óleo e gás a partir dos folhelhos (*shale gas/oil*) por meio de *fracking*. Além disso, recentes tecnologias geoambientais posicionam a sequência de intercalações de folhelhos e carbonatos da Fm. Irati como um bom reservatório misto de estocagem de CO<sub>2</sub>. Em detalhe, as rochas dessa unidade são tipicamente afetadas por processos termais e metamórficos com a intrusão de diques e soleiras da Formação Serra Geral. Adicionalmente, o aporte térmico provido pelas intrusões nas rochas encaixantes carbonosas pode levar à maturação da matéria orgânica em óleo/gás. O entendimento na dinâmica desse sistema, encaixante carbonosa– intrusão, é amplamente discutido quanto aos efeitos causados na matéria orgânica, no entanto carecem estudos que caracterizem as resultantes inorgânicas dessa interação. O presente estudo propõe analisar a influência do corpo ígneo no sistema geoquímico da Formação Irati, a partir de elementos traço e de petrografia. Para desenvolvimento desse trabalho foram selecionadas amostras de testemunho de sondagem da Formação Irati, em contato com uma soleira de diabásio com aproximadamente 35 m. Além da análise de elementos maiores, menores e traço, as principais fases minerais foram definidas por Difractometria de Raios -X e caracterizadas por microscopia de luz transmitida, refletida e microscopia eletrônica de varredura. Foram encontrados efeitos diferentes de acordo a diferença na reatividade das litologias encaixantes, sendo eles: variação mineralógica proximal (até 1 m) na zona carbonática e o predomínio de variação geoquímica na zona siliciclástica –carbonosa (até 15 m). Em até 1 m da intrusão, destaca-se a ocorrência de minerais como piroxênio, serpentina, pirita e um argilomineral de potássio e magnésio. E no halo de alteração geoquímica enriquecimento de elementos como Li, Ni, V, Cr e Hf que sugere aporte a partir da intrusão. E o empobrecimento de elementos como Ba, Hg e S pode ser

consequência de um processo de lixiviação relacionado à mobilidade desses elementos quando afetados pelo aporte termal da intrusão. A partir da análise dos resultados se sugere que a intrusão promoveu metamorfismo de contato em até 1 m de distância da intrusão e um halo de influência, marcada pela variação geoquímica, com amplitude de até a 15 m.

**Palavras-Chave:** Geoquímica inorgânica. Interação intrusão–folhelhos. Influência térmica. Petróleo. Gás

## ABSTRACT

The Irati Formation is a Permian unit of Paraná Basin comprising mudstones, siltstones, carbonates, shales, and black shales deposited in epicontinental sea settings. The preservation of organic matter within the unit is of interest to the energy sector. For instance, the extraction of oil and gas in industrial processes and its potential as an unconventional reservoir with shale oil and gas fracking. Furthermore, recent geoenvironmental technologies position the sequence of interbedded shales and carbonates of the Irati Formation as viable mixed CO<sub>2</sub> storage reservoir. In detail, the unit is typically related to thermal and metamorphic processes associated with dykes and sills intrusions from Serra Geral Formation. Additionally, the thermal input provided by the intrusions into the carbonaceous source rocks can lead to the maturation of organic matter into oil/gas. The understanding of the dynamics of this system, carbonaceous setting-intrusion, is widely discussed in terms of the effects caused on the organic matter, however, studies that characterize the inorganic results of this interaction are lacking. The present study proposes to analyze the influence of the igneous body in the geochemical system of the Irati Formation, based on trace elements and petrography. We selected core samples from the Irati Formation, in contact with a 35 m diabase intrusion. Besides the analysis of major, minor and trace elements, the main mineral phases were defined by X-ray diffractometry and characterized by transmitted and reflected light microscopy and scanning electron microscopy. Different effects were found according to the difference in reactivity of the hosting lithologies: proximal mineralogical variation (up to 1 m) in the carbonate zone and the predominance of geochemical variation in the siliciclastic-carbonaceous zone (up to 15 m). Within 1 m of the intrusion, minerals such as pyroxene, serpentine, pyrite and a potassium-magnesium argillomineral occurs. The halo of geochemical alteration shows an enrichment of elements such as Li, Ni, V, Cr and Hf, suggesting an input from the intrusion. The depletion of elements such as Ba, Hg and S may be a consequence of a leaching process related to the mobility of these elements when affected by the thermal input from the intrusion. Based on our results, it is suggested that the intrusion promoted



contact metamorphism up to 1 m away from the intrusion and a halo of geochemical influence with amplitude up to 15 m.

**Key-words:** Inorganic geochemistry. Intrusion – shale interaction. Thermal influence. Petroleum. Gas.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Localização do município de Osório onde foi perfurado o furo CBM-002 –ST.....	17
<b>Figura 2</b> - Mapa do posicionamento e distribuição das Supersequências da Bacia do Paraná: Rio Ivai; Paraná; Gondwana I; Gondwana II, Gondwana III e Bauru, assim como a delimitação da bacia e seu depocentro. Extraído de MILANI; FRANÇA; MEDEIROS (2007) .....	18
<b>Figura 3</b> - Associação das rochas da Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná. Em destaque formações da Bacia com conteúdo orgânico preservado e que foram afetadas termicamente por diques e soleiras da Formação Serra Geral (vermelho). Modificado de SANTOS et 2006. ....	19
<b>Figura 4</b> - Perfis que demonstram a maturação termal dos carvões partir dados de reflectância de vitrinita correlacionados com a janela de geração de hidrocarbonetos em Santa Terezinha (A) e Morungava (B) associados a um espaço esquemático do que seria o halo de alteração termal induzida pela intrusão (C) extraído de (BICCA et al., 2020).....	25
<b>Figura 5</b> - Relação de amostras para análises geoquímicas selecionadas em relação a distância do diabásios e dados de COT. ....	30
<b>Figura 6</b> - Organização da bancada para preparação de amostras para análises geoquímicas. ....	32
<b>Figura 7</b> - Esquema do Perfil de descrição do testemunho de sondagem. a) Coluna com as principais feições e fácies encontradas; b) Fácies Fh; c) Fácies Fm e d) Fácies Ht.....	40
<b>Figura 8</b> - Detalhamento das feições encontradas. <b>a e b)</b> Venulações de calcita nas fácies Fh e Fm respectivamente. <b>c)</b> Feições convolutas de calcita. <b>d)</b> Borda do diabásio com 15 cm de colocação avermelhada. Cal = calcita. ....	41
<b>Figura 9</b> - Esquema relacionando todas as amostras posicionadas no perfil, metodologias utilizadas por amostras e respectivos laboratórios.....	42
<b>Figura 10</b> - Esquema ilustrando resultados obtidos através de petrografia com respectivas posições estratigráficas.....	44
<b>Figura 11</b> - Características principais das amostras da porção superior. Laminação marcada por níveis com granulação fina e conteúdo matéria com níveis com granulação silte a) LN, b) LP. Morfologia dos clastos nos níveis de	

silte c) LN, d) LP. Detalhe de fluorapatita nos níveis silticos da amostra I-649 e) LN, f) LP.....	45
<b>Figura 12</b> - Características principais das amostras da porção superior. a) Lâminas de silte com clastos de fluorapatita e pirita framboidal. b) Detalhe dos clastos de fluorapatita. c) Pirita framboidal em agregados lineares e isoladas. d) Detalhe de pirita framboidal. e) Pirita amostra I-660. ....	46
<b>Figura 13</b> - Características principais da amostra I-664. Feição geral da amostra. a) LN b) LP. c) Argilominerais e filossilicatos magnesianos com arsenopirita como acessório. d) Detalhe da calcopirita. e) e f) Pirita subédrica em matriz de calcita com serpentina. Cpy = calcopirita, Py = pirita; Cal = calcita e Srp = serpentina. ....	48
<b>Figura 14</b> - Características principais da amostra I-663. a) Pirita em peneira em matriz de calcita com saponita (LN). b) Pirita em peneira associados a veios de calcita (LP). c) (BSE). d) Detalhe da pirita em peneira (LR) e e) (BSE). Py = pirita; Cal = calcita e Arg = Argilomineral .....	49
<b>Figura 15</b> - Mapas composicionais de piritas em peneira associados a veios de calcita. a) BSE b) Mapa Ca – K $\alpha$ ; c) Mapa Fe – K $\alpha$ ; d) Mapa S – K $\alpha$ ; e) Mapa Mg – K; f) Mapa Si– K. Py = pirita e Cal = calcita.....	50
<b>Figura 16</b> - Feições amostra I-663. a) Disposição da porção silicosa; b) Detalhe dos cristais euédricos possivelmente de piroxênio.....	51
<b>Figura 17</b> - Distribuição dos elementos menores em relação à distância da intrusão e da profundidade das amostras. ....	54
<b>Figura 18</b> - Distribuição dos elementos menores em relação à distância da intrusão e da profundidade das amostras. ....	56
<b>Figura 19</b> - Distribuição do $\Sigma$ ETR total por amostra, em relação à distância da intrusão. ....	58
<b>Figura 20</b> - Distribuição de elementos terras raras (ETR) em relação à distância da intrusão.....	58
<b>Figura 21</b> - Distribuição de elementos terras raras (ETR) padronizados à crosta continental superior de Li, 2000. ....	59
<b>Figura 22</b> – Distribuição de elementos traço sensíveis às condições redox comparando com valores Formação Irati de Goldberg & Humayun (2016) .....	66

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Profundidade das amostras e sua relação com a distância da rocha intrusiva.....	29
Tabela 2 - Pacote de elementos selecionados, seus respectivos métodos e abertura de amostras e de detecção.....	36

**LISTA DE QUADROS**

<b>Quadro 1-</b> Paragênese mineral e processos relacionados.....	63
<b>Quadro 2 –</b> Comportamento dos elementos maiores, menores e traço em relação a distância da intrusão e comportamento na amostra 19-147.....	64

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTO .....	III
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	X
LISTA DE QUADROS.....	XI
SUMÁRIO .....	XII
<b>1</b> <b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1      Justificativa .....	15
1.2      Objetivos Gerais e Específicos.....	16
1.3      Localização Área de Estudo .....	17
<b>2</b> <b>CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA.....</b>	<b>18</b>
2.1      Formação Irati .....	20
2.1.1 <i>Potencialidades.....</i>	<i>21</i>
2.2      FORMAÇÃO SERRA GERAL.....	21
<b>3</b> <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE CONCEITOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>23</b>
3.1      Influência térmica.....	23
3.2      Elementos traço no estudo de rochas ricas em matéria orgânica 26	
<b>4</b> <b>METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
4.1      Descrição de Testemunho .....	28
4.2      Escolha e Separação Das Amostras .....	28
4.3      Preparação das Amostras.....	30
4.3.1 <i>Para Análises de Microscopia .....</i>	<i>31</i>
4.3.2 <i>Para Análises Geoquímicas .....</i>	<i>31</i>
4.4      Análises por Microscopia.....	32
4.4.1 <i>Microscopia de Luz Transmitida e Refletida .....</i>	<i>33</i>
4.4.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	<i>33</i>
4.5      Análises Geoquímicas.....	34
4.5.1 <i>Difração de Raios-X.....</i>	<i>34</i>
4.5.2 <i>Geoquímica inorgânica .....</i>	<i>36</i>
4.6      Tratamento dos dados.....	37

<b>5</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Descrição do testemunho .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Petrografia .....</b>	<b>42</b>
<b>5.3</b>	<b>Difração de Raios-X .....</b>	<b>51</b>
<b>5.4</b>	<b>Geoquímica de elementos maiores, menores e traço .....</b>	<b>52</b>
<b>5.4.1</b>	<b><i>Elementos maiores e menores</i> .....</b>	<b>53</b>
<b>5.4.2</b>	<b><i>Elementos traço</i> .....</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>DISCUSSÕES.....</b>	<b>60</b>
<b>6.1</b>	<b>Diagênese e metamorfismo de contato .....</b>	<b>60</b>
<b>6.2</b>	<b>Halo de alteração geoquímico .....</b>	<b>63</b>
<b>6.3</b>	<b>Integração dos dados .....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>
	<b>ANEXO 1 – RELATÓRIO DRX - UFRGS .....</b>	
	<b>ANEXO 2 – RELATÓRIO DRX - PUCRS .....</b>	
	<b>APÊNDICE 1 –.....</b>	

## 1 INTRODUÇÃO

Rochas geradoras de hidrocarbonetos estão tipicamente relacionadas preservação e maturação de matéria orgânica em bacias sedimentares (Bjorlykke, 2010). Ao longo do soterramento essas rochas ricas em matéria orgânica atingem pressões e temperaturas que possibilitam a geração de hidrocarbonetos. Quando o processo de soterramento não é suficientemente efetivo para garantir tais condições é possível que as mesmas alcancem as janelas de geração por um incremento de temperatura. Esse processo de geração de hidrocarbonetos é chamado de geração atípica, e se dá quando a maturação termal nas rochas ricas em matéria orgânica ocorre pelo acréscimo de calor gerado pela intrusão de corpos ígneos (Cioccarri & Mizusaki, 2019; Schutter, 2003).

A maturação térmica induzida pela intrusão, com a ação da temperatura, provoca além do craqueamento dos compostos orgânicos a variação de índices marcadores da maturação como a reflectância da vitrinita e equivalentes, e razões entre hidrocarbonetos aromáticos (López *et al.*, 2019). Ocorre também pela interação entre as rochas a variações na composição química e em propriedades físicas que caracterizavam a rocha encaixante (Li *et al.*, 2016; Moura *et al.*, 2021; Muirhead *et al.*, 2017). A geração de hidrocarbonetos promovida por processos atípicos permite novas perspectivas para o cenário energético e para a busca de novos alvos prospectivos.

A Bacia do Paraná possui cerca de 7000 m de registro estratigráfico descontínuos por intervalos de erosão e não deposição, que marcam mais de 400 Ma de história deposicional entre o Ordoviciano e o Cretáceo Superior (Milani *et al.*, 2007). O intervalo Permiano da bacia é marcado por formações de rochas ricas em matéria orgânica. Entre elas, unidades sedimentares com histórico interesse econômico, como por exemplo, a Formação Rio Bonito com descoberta de jazidas de carvão na cidade de Candiota- RS nos anos 70 (Holz, 2003) e a Formação Irati com desenvolvimento no mesmo período de processos industriais de pirólise para extração óleo e gás de folhelhos carbonosos na cidade de São Mateus - PR (Maraschin & Ramos, 2015). Também são apresentados estudos que apontam essas formações como possíveis



reservatórios não convencionais para extração de óleo e gás de folhelho (Mabecua, 2018; Ramos *et al.*, 2015).

O magmatismo Cretáceo relacionado aos primeiros esforços de fragmentação continental do Gondwana está impresso na intrusão de diques e soleiras de diabásio que cortam os estratos sedimentares ao longo da bacia (MILANI *et al.*, 2007). A intrusão desses corpos gera halos de alteração térmica e possivelmente químico, que em contato com as formações permianas ricas em matéria orgânica induz a maturação termal e a entrada na janela de geração de hidrocarbonetos, principalmente gás o que indicaria a ampliação da potencialidade de geração dessas rochas (Bicca *et al.*, 2020; Mabecua, 2018; Milani & Zalán, 1999).

Os esforços para o entendimento e descrição do processo da interação hidrotermal entre a intrusiva e a encaixante sedimentar carbonosa estão aumentando visto a potencialidade econômica que o fenômeno pode promover. Até o atual momento, os trabalhos desenvolvidos nos casos da Bacia do Paraná e em outras bacias ao redor mundo se atentam a variação dos aspectos mineralógicos (Holanda *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2016) e dos indicadores e parâmetros orgânicos (Aarnes *et al.*, 2014; Martins *et al.*, 2020). Trabalhos como os de Chen *et al.*, (2014) Santos *et al.*, (2009) e Zhang *et al.*, (2020) introduzem técnicas geoquímicas – incluindo elementos maiores, menores, traço e isótopos, na avaliação do impacto termal nessas rochas abrindo novas portas para trabalhos serem desenvolvidos com essa abordagem.

Dessa forma o presente trabalho soma conhecimentos em relação ao sistema encaixante carbonosa- rocha intrusiva, em um estudo de caso na Bacia do Paraná. O comportamento dos elementos traço é analisado na Formação Irati, afetada termicamente pela intrusão dos corpos ígneos Cretáceos. A fim de compreender o comportamento desses elementos na rocha sedimentar ao longo do halo de alteração termal, foram selecionadas amostras de forma sistemática em um intervalo entre o contato com a rocha intrusiva até a com menor influência térmica teórica.

A determinação dos elementos traço, juntamente com a definição dos minerais principais constituintes desse intervalo busca compreender se existe uma relação entre a distribuição desses parâmetros com mudança na dinâmica

geoquímica pela influência da intrusão, o que permite melhor entendimento do sistema rocha carbonosa – intrusão.

## 1.1 Justificativa

O Permiano da Bacia do Paraná é reconhecido pela presença de formações que concentram intervalos de rochas ricas em matéria orgânica. O interesse energético nas rochas desse intervalo já é estabelecido pela presença de leitos de carvão e folhelhos negros. Os folhelhos da Formação Irati, em especial, têm sido observados atualmente como potencial rocha reservatório não convencional de óleo (*shale oil*) e gás (*shale gás*).

Além do interesse promovido por novas tecnologias de exploração, atualmente estão em voga estudos que colocam as rochas dessa formação (folhelhos e carbonatos) como boas “armazenadoras de carbono”. Estudos prévios posicionam a Formação Irati como um potencial reservatório híbrido de *Carbon Capture and Storage* (CCS) (Abraham-A. & Tassinari, 2021; De Oliveira *et al.*, 2022). Essa tecnologia geoambiental propõe a estocagem de CO<sub>2</sub> em rochas, como contramedida ao aumento global de emissões de gases de efeito estufa.

Adicionalmente essas rochas são cortadas por intrusões cretáceas, abundantes na região Sul, que alteram o sistema geoquímico da coluna sedimentar por promover alterações térmicas e de caráter hidrotermal. Por vezes tal alteração leva as rochas com conteúdo orgânico compatível a uma maturação termal, possibilitando a entrada na janela de geração de óleo e/ou gás.

No contexto da Bacia do Paraná já existem linhas de pesquisa que visam o entendimento do sistema de interação entre rochas ígneas - sedimentares. Destacando-se trabalhos que focam na interação entre a Formação Botucatu e a Formação Serra Geral, sedimentos eólicos e lavas respectivamente (Bertolini *et al.*, 2021; Rossetti *et al.*, 2018). Quando relacionados a um sistema rocha ígnea - encaixante carbonosa esses trabalhos atêm-se principalmente a variabilidade dos índices e parâmetros orgânicos. O presente trabalho, no entanto, objetiva contribuir com os esforços para a caracterização desse tipo de interação. Buscando avaliar o efeito na dinâmica

geoquímica da Formação Irati (encaixante carbonosa) com a intrusão em subsuperfície de um corpo da Formação Serra Geral.

## **1.2 Objetivos Gerais e Específicos**

O presente trabalho foi construído no intuito de avaliar a dinâmica do sistema geoquímico de rochas sedimentares quando intrudidas por diabásios, através de parâmetros de geoquímica inorgânica. Para a identificação de alterações no sistema provocadas por uma intrusão em folhelhos e carbonatos, foram realizados estudos petrográficos e determinações das composições de elementos maiores, menores e elementos traço em amostras da Formação Irati – Bacia do Paraná.

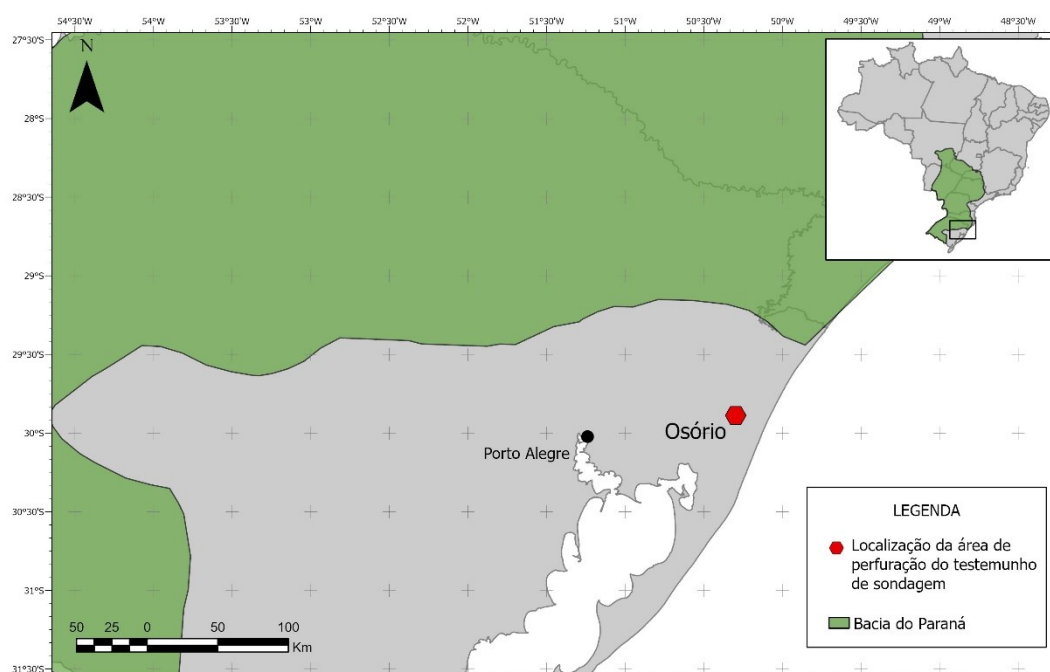
Os objetivos específicos do trabalho foram:

- 1) obter relação entre assinatura geoquímica inorgânica e composição mineralógica ao longo do perfil selecionado, balizando diferentes processos sedimentológicos, diagenéticos que possam interferir na composição como parâmetro para análise de processos posteriores;
- 2) verificar a existência de mobilidade em um elemento ou de um grupo de elementos em resposta a alteração do sistema pelo incremento de temperatura e/ou elementos a partir da intrusão;
- 3) avaliar a amplitude da resposta geoquímica da intrusão ígnea na Formação Irati, em relação espessura da intrusão.

### 1.3 Localização Área de Estudo

O trabalho teve como objeto de estudo a Formação Irati em sub superfície na Jazida Santa Terezinha localizada na cidade de Osório, sul da Bacia do Paraná. Essa Jazida, tem como foco principal a exploração de carvão, e possui campanhas de perfuração e amostragem de subsuperfície. Dentre elas uma pertencente a um projeto GASBRAS financiado pela Finep, responsável pelo testemunho CBM-2-ST (utilizado nesse trabalho) que alcança em profundidade a Formação Irati intrudida por um corpo de diabásio (Figura 1).

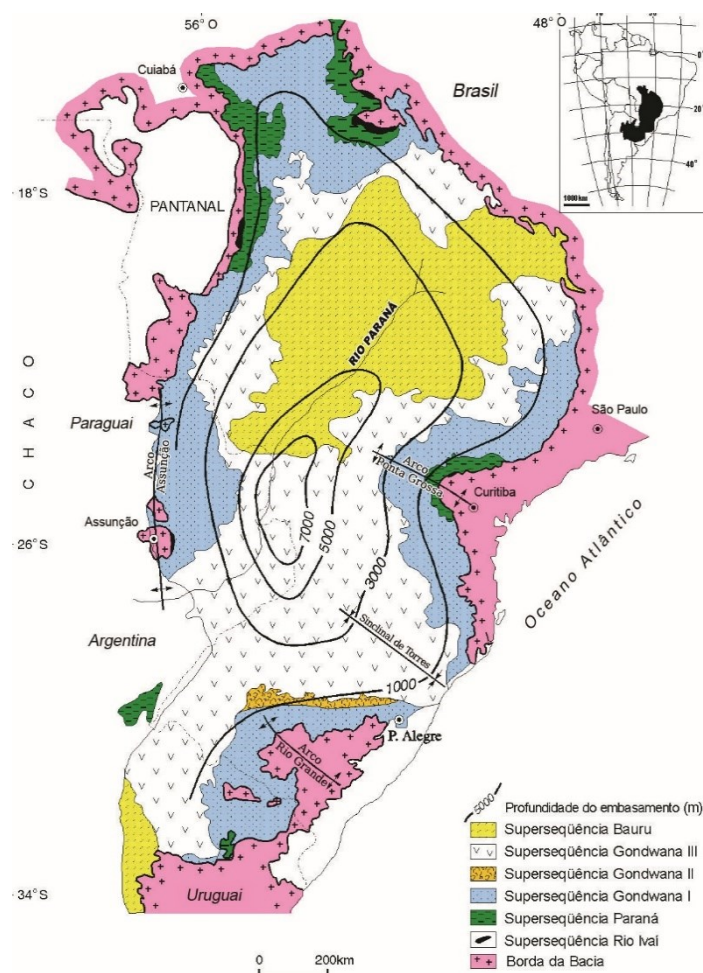
#### Localização da área de perfuração do testemunho



**Figura 1** - Localização do município de Osório onde foi perfurado o furo CBM-002 –ST

## 2 CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica localizada na porção meridional da América do Sul, e estende-se pelos territórios do Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai, totalizando uma cobertura de mais de 1.700.000 Km<sup>2</sup> (Holz *et al.*, 2010; Milani *et al.*, 2007; Schneider *et al.*, 1974). O arcabouço de rochas dessa bacia constitui um intervalo de mais de 400 Ma, refletindo ao todo quase 7000 metros de sedimentos depositados (Milani *et al.*, 2007).

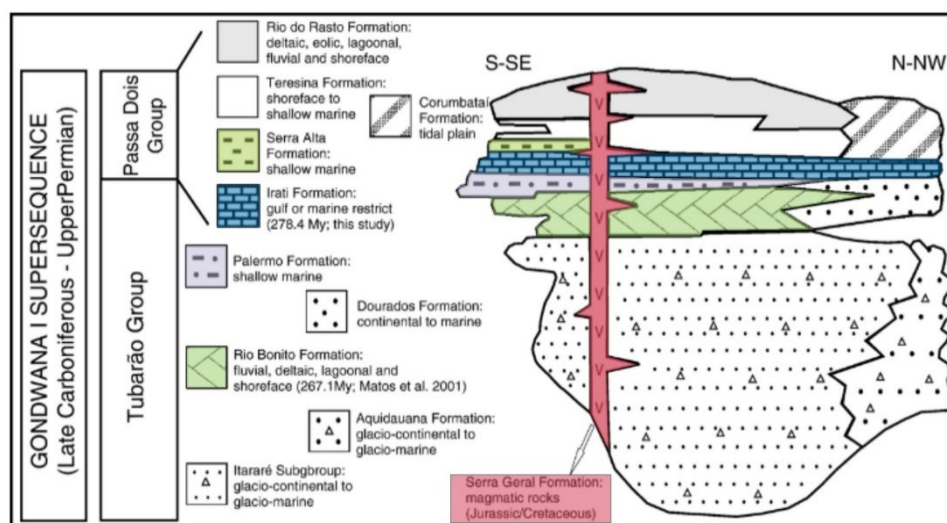


**Figura 2** - Mapa do posicionamento e distribuição das Superseqüências da Bacia do Paraná: Rio Ivaí; Paraná; Gondwana I; Gondwana II, Gondwana III e Bauru, assim como a delimitação da bacia e seu depocentro. Extraído de Milani *et al.*, 2007.

Os ciclos tectono-eustáticos são entendidos como o principal mecanismo de controle dessa sedimentação (Milani *et al.*, 2007; Milani & Ramos, 1998). E o registro desses eventos é marcado por intervalos de erosão e não

deposição, materializados em seis supersequências ao longo da estratigrafia: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero - Triássico), Gondwana II (Triássico), Gondwana III (Jurássico – Cretáceo) e Bauru (Cretáceo Superior) (Milani *et al.*, 2007) (Figura 2). É possível, ainda agrupar essas supersequências em dois intervalos principais ao longo da evolução da bacia, um que agrupa as supersequências de base: Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I; que representam ciclos transgressivos-regressivos. E as três sequências de topo que representem associações entre rochas sedimentares e ígneas, principalmente vulcânicas ligadas a abertura do Atlântico Sul (Milani *et al.*, 2007; Milani & Ramos, 1998).

As rochas da Formação Irati, foco nesse trabalho, pertencem a supersequência Gondwana I, que como as rochas de toda a bacia apresentam o registro dessa atividade vulcânica. São amplamente relatados a interceptação de condutos alimentadores, como soleiras e diques, da Formação Serra Geral interceptando o registro sedimentar (Figura 3).



**Figura 3** - Associação das rochas da Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná. Em destaque formações da Bacia com conteúdo orgânico preservado e que foram afetadas termicamente por diques e soleiras da Formação Serra Geral (vermelho). Modificado de Santos *et al.*, 2006.

## 2.1 Formação Irati

A Formação Irati faz parte da Supersequência Gondwana I de Milani e colaboradores (2007). Essa formação é a primeira na base do Grupo Passa Dois, e apresenta ampla ocorrência na bacia (Schneider *et al.*, 1974). Datações por U-Pb em zircões de cinza vulcânicas intercaladas no membro superior da formação determinaram idades de  $278 \pm 2$  Ma (Santos *et al.*, 2006) e  $277.26 \pm 0.62$  (Bastos *et al.*, 2021). Ambas concordantes com Kunguriano, Permiano Inferior.

A deposição dessa formação ocorreu no mar epicontinental Irati – Whitehill, com registro preservado em formações de bacias na América do Sul e África (Bastos *et al.*, 2021). Variações nas condições de sedimentação nesse mar como: circulação de água, anoxia, salinidade e influxos terrestre e de nutrientes levaram a Bastos e colaboradores (2021) a dividir a evolução desse mar em 5 estágios. As restrições na circulação de águas, em uma paleofisiografia em forma de rampa com direção NE-SO e basculamento para sudoeste são responsáveis pela marcante heterogeneidade litológica de sul para norte do registro desse mar na Formação Irati (Araújo, 2001). Nesse sentido a formação é dividida em dois membros: Membro Taquaral e Membro Assistência (Holz *et al.*, 2010; Milani *et al.*, 2007; Schneider *et al.*, 1974).

O Membro Taquaral é composto por siltitos e argilitos cinza a pretos depositados em ambiente marinho raso em uma boa condição de circulação de água (Holz *et al.*, 2010). O Membro Assistência é descrito como argilitos e folhelhos ricos em matéria orgânica intercalados com carbonatos. Essa associação de rochas foi depositada em uma condição mais restrita de circulação de águas e tem suas fácies controladas pela variação do nível do mar (Araújo, 2001). Condições mais restritas e hipersalinas com evaporitos são descritas na porção setentrional da bacia. Momentos com recirculação de água e influxo de nutrientes possibilitaram aumento na produtividade biológica, gerando ambiente anóxico que possibilitou a deposição de folhelhos ricos em matéria orgânica (Araújo, 2001; Bastos *et al.*, 2021; Goldberg & Humayun, 2016).

### **2.1.1 Potencialidades**

A Formação Irati tem notoriedade desde suas primeiras descrições com White (1908), quando já se destacava nessa formação intervalos com preservação de matéria orgânica. Características que aumentaram o interesse econômico nessa formação para o setor energético. Como o potencial dos folhelhos betuminosos da formação para geração de óleo e gás (Milani & Zalán, 1999). Na cidade de São Mateus – PR, por exemplo, desde 1971 são explorados os folhelhos betuminosos pela PETROSIX que em um processo industrial termoquímico extraem óleo e gás dessas rochas (Maraschin & Ramos, 2015).

Atualmente esses folhelhos carbonosos, também estão sendo estudados como potenciais rochas geradoras não convencionais de gás e óleo de folhelho (*shale oil/gas*). Estudos desenvolvidos nas Formações Irati e Palermo avaliam e caracterizam a capacidade dessas formações atuarem como geradoras não convencionais (Mabecua, 2018; Ramos *et al.*, 2015). O aumento nas emissões de gases de efeito estufa demandam recentemente pesquisas que busquem alternativas mitigadoras. Dessa forma estudos recentes iniciaram a avaliação do potencial das rochas da Formação Irati com em armazenadoras de carbono. Estudos como os de Abraham-a. & Tassinari (2021) e de Oliveira, Rocha e Tassinari (2022) avaliam as características e modelam a Formação Irati como reservatório híbrido de *Carbon Capture and Storage* (CCS).

## **2.2 FORMAÇÃO SERRA GERAL**

As rochas ígneas da Formação Serra Geral pertencem a supersequência Gondwana III e representam o vulcanismo fissural e a grande província magmática cretácea de  $134 \pm 0.6$  Ma (Thiede & Vasconcelos, 2010) associada aos primeiros esforços tensionais relacionados a abertura da margem Atlântica (Milani *et al.*, 2007). Os dique e soleiras de diabásio que formam os sistemas alimentadores dos derrames associados a esse vulcanismo cortam toda a estratigrafia da Bacia do Paraná, com vasto perfil aflorante ao longo do limite da bacia como apontam Machado *et al.*, (2007).



Como essas rochas mais quentes intrudem e intercalam os sedimentos paleozoicos já depositados, a influência térmica e hidrotermal afeta as encaixantes proximais. É reconhecido em diversos trabalhos a influência termal induzida pela intrusão que nas rochas ricas em matéria orgânica principalmente no intervalo permiano é capaz de conferir condições necessárias para atingir janelas termais de geração de óleo e gás (Milani & Zalán, 1999; Ramos et al., 2015; Thomaz Filho *et al.*, 2008).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE CONCEITOS ESPECÍFICOS

Abaixo estão descritos os conceitos específicos que baseiam as discussões e conclusões obtidas nesse trabalho.

#### 3.1 Influência térmica

Segundo Bjorlykke (2010) rocha geradora é aquela que as condições de sua deposição e compactação possibilitaram o aprisionamento, preservação e a não diluição da matéria orgânica com outros materiais. O início da transformação da matéria orgânica em rochas dessa natureza, como os folhelhos carbonosos, ocorre ainda durante seu percurso na coluna d'água e nos primeiros estágios de soterramento (100 m) a mesma se transforma em querogênio (Bjorlykke, 2010). A evolução na maturação da matéria orgânica até a geração de hidrocarbonetos com o craqueamento do querogênio é dependente de requisitos como a pressão, temperatura e tempo. Bjorlykke (2010) enfatiza, no entanto, a temperatura como o fator mais importante já que é responsável pela geração de hidrocarbonetos pelo aquecimento do querogênio.

A geração atípica ocorre quando a maturação termal é impulsionada por uma influência térmica externa, intrusões, e não somente pelo soterramento. Nesses sistemas a condição para a maturação termal da rocha provém da ação da temperatura de intrusões ígneas nas rochas ricas em matéria orgânica. Também chamada de geração forçada, permite que o acesso dessas rochas às janelas de geração de óleo e gás (Cioccarri & Mizusaki, 2019; Schutter, 2003)

Algumas partículas e compostos orgânicos são resistentes ao processo de maturação e possibilitam identificar, marcar e quantificar o efeito térmico na geradora. A análise petrográfica de partículas orgânicas como os macerais também possibilita, por meio de sua identificação, uma classificação quanto ao tipo de material orgânico depositado. A vitrinita, por exemplo, é um tipo de maceral proveniente de tecido de plantas superiores e com o aumento da temperatura essa partícula tende a aumentar sua refletância registrando efeitos termais. Dessa forma a sua análise petrográfica possibilita indicar a maturação térmica ocorrida na rocha com o uso de um índice correspondente a sua

reflectância (% Ro). Em suma, trabalhos que avaliam a maturação térmica induzida por rochas ígneas utilizam dessa ferramenta ou indicadores equivalentes para balizamento e ancoragem estratigráfica dos dados.

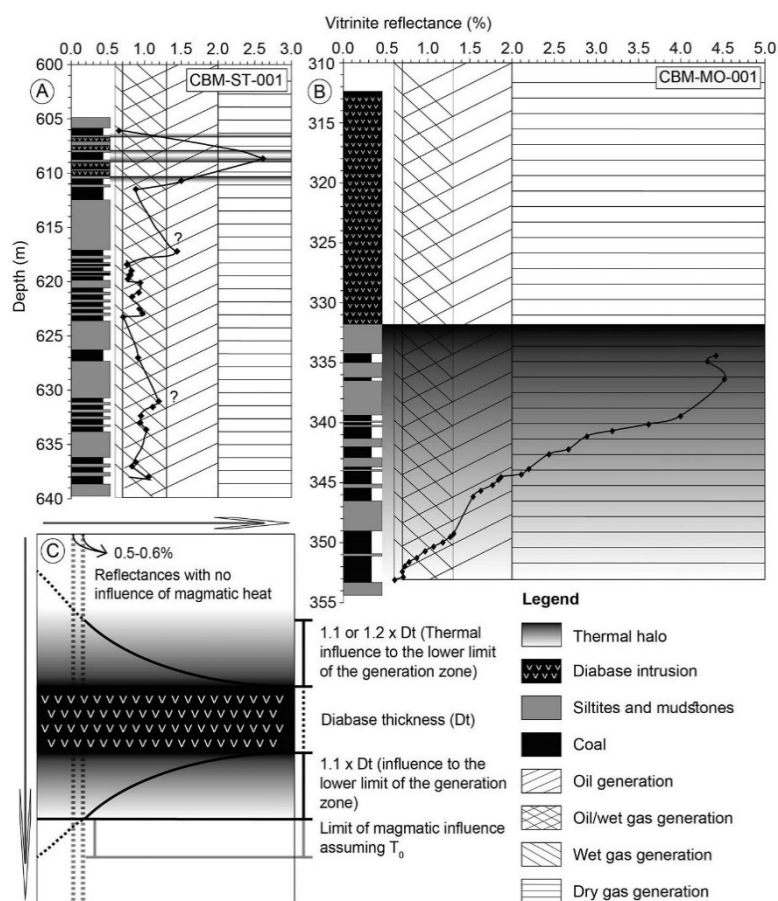
Além de macerais outros componentes orgânicos da rocha podem ser utilizados como marcadores da maturação termal, como os biomarcadores. López *et al.*, (2019) apresenta a utilização de biomarcadores e índices de razão de hidrocarbonetos aromáticos para definição de *trends* de maturidade da matéria orgânica de siltitos, folhelhos e carvões do Permiano da Bacia do Paraná. López e colaboradores (2019) não observaram efeito dos biomarcadores saturados nas amostras próximas a intrusão que indicavam maturação termal pela refletância da vitrinita (%Ro). A explicação apresentada pelos autores é de que as altas taxas de aquecimento provocados pela rocha ígnea não permitiu aos biomarcadores saturados o alcance de seu equilíbrio. No entanto, López e colaboradores (2019), apresentaram resultados que demonstram a coerência entre os *trends* de indicadores de razão de hidrocarbonetos aromático com os dados de %Ro.

Diversos estudos relacionam a maturação térmica de sequencias sedimentares potencialmente geradoras, de óleo ou gás, com aporte termal advindo de intrusões ígneas (Aarnes *et al.*, 2011, 2014; Finkelman *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2016). Um dos principais questionamentos desses estudos é a relação entre a espessura do corpo intrusivo e da aureola de alteração termal na rocha encaixante. Gaslushkin (1997) questiona o uso modelos numéricos que consideram intrusões como “instantâneas”, e para contestar tais modelos utiliza dados reais de refletância de vitrinita de rochas afetadas pela maturação térmica induzida por intrusões, e atesta a superestimação desses modelos. Aarnes e colaboradores (2010) a partir de modelos numéricos, define que a amplitude da auréola de alteração pode variar de 30- 200 % da espessura da rocha intrusiva a depender da temperatura da encaixante, da intrusiva e da própria espessura da intrusiva.

Milani e Zalan (1999) apontam a influência termal de diabásios cretáceos como fonte para a maturação dos folhelhos carbonosos do Irati como um dos sistemas petrolíferos atípicos da Bacia do Paraná. Ciocari & Mizusaki (2019) em sua revisão de sistemas petrolíferos atípicos indicam como

conhecidos os sistemas Irati- Piramboia e o sistema Irati- Rio Bonito, ambos tendo os folhelhos carbonosos do Irati como geradoras.

Nesse contexto diversos trabalhos foram realizados estudando a influência dessas intrusões nessa formação e nas formações adjacentes (Bicca *et al.*, 2020; Cioccarri, 2018; Holanda *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2009). Bicca e colaboradores (2020), dentre outros detalhamentos deposicionais da Formação Rio Bonito, apresentam a influência termal induzida pelo magmatismo cretáceo nas rochas dessa formação. Utilizando também de dados de refletância de vitrinite (% Ro) observou que em condições normais o carvão dessa formação apresentava de 0.4 -0.6 e 0.6-0.8% Ro e quando afetado termicamente esse parâmetro subia para maior que 5% Ro (Figura 4). Também foi observado os carvões próximos a intrusão tiveram geração de gás favorecida por conta da influência termal.



**Figura 4** - Perfis que demonstram a maturação termal dos carvões partir dados de reflectância de vitrinite correlacionados com a janela de geração de hidrocarbonetos em Santa Terezinha (A) e Morungava (B) associados a um espaço esquemático do que seria o halo de alteração termal induzida pela intrusão (C) extraído de (BICCA *et al.*, 2020)

### 3.2 Elementos traço no estudo de rochas ricas em matéria orgânica

A geoquímica de elementos traço é uma ferramenta analítica importante para análise de rochas de granulometria fina, tais como os folhelhos carbonosos. Diversos estudos podem ser conduzidos utilizando tais dados como a determinação de áreas fontes e o entendimento de condições paleoclimáticas (Morford *et al.*, 2001; Tribovillard *et al.*, 2006). Goldberg e Humayun (2016) por exemplo utilizam a variação estratigráfica de elementos sensíveis a condição redox para melhor compreender as condições deposicionais da Formação Irati. Porém a imobilidade desses elementos é questionável, Abanda e Hannigan (2006) determinaram a partir de frações individuais de minerais em folhelhos carbonosos o coeficiente de partição dos elementos traço durante a diagênese. Determinaram também, nesse trabalho, que a fração orgânica abriga entorno de 20% do total de elementos traço da rocha, e folhelhos que passaram por maturação e migração de óleo perdem grande parte desses elementos, principalmente os Elementos Terras Raras Leves. Já a mobilidade do Mo é discutida por Ardakani *et al.* (2016) que relaciona a maturação termal de folhelhos carbonosos à remobilização desse elemento.

A aplicação de técnicas geoquímicas utilizando elementos traço demonstra potencial como traçador de aureolas de alteração termal por intrusões, em particular para leitos de carvão. O estudo Zhang *et al.* (2020), por exemplo, avalia e determina a variação e a remobilização dos elementos traço comparando amostras inalteradas com aquelas em contato com as soleiras, em seu trabalho além da variação mineralógica próxima a encaixante os autores destacam a depleção dos elementos Ga e Be (relacionados a matéria orgânica) próximos a intrusão, provavelmente por um processo de devolatização induzido pela temperatura, a concentração de Cu, As, Sc, Tl e Bi nos carvões alterados indicando a interação hidrotermal e a remobilização dos elementos da rocha ígnea para a encaixante, além da remobilização de um grupo de elementos em resposta a temperatura da intrusão como Zn, Se, Mo, Pb e Hg.

O efeito em distribuição e mobilidade de elementos traço relacionados com a maturação termal induzida por intrusão ainda são pouco estudados. Na bacia do Paraná, por exemplo, apenas Santos *et al.*, (2009) realizou um estudo

desta natureza na Formação Irati no norte da Bacia, que localmente intrudida por um *sill* de 13 m, porém não foram reportadas variações expressivas nos elementos traço nos folhelhos próximos ao contato mesmo quando indicadores isotópicos nas rochas carbonáticas indicassem ação do efeito térmico. Entretanto, pouco foi realizado neste sentido e ainda carece de mais estudos.

## **4 METODOLOGIA**

Nesse capítulo serão apontadas as metodologias escolhidas para o projeto, justificativa da seleção de tais ferramentas e a importância individual de cada uma para a resolução da problemática do trabalho. Constatam abaixo os parâmetros de definição de amostras, as técnicas utilizadas como a de descrição macroscópica, microscópica e de microanálise para entendimento das características gerais das amostras. Além de detalhamento qualitativo das fases minerais presentes, até análises quantitativas detalhadas dos elementos maiores, menores e traço das alíquotas.

### **4.1 Descrição de Testemunho**

Para descrição macroscópica dos testemunhos foram realizadas visitas ao Galpão de Sondagens no Instituto de Geociências onde as amostras estavam alocadas. Dessa forma foram levantadas seções colunares para sistematização da descrição das feições sedimentares pretéritas e das texturas e ou estruturas geradas pela interação no contato entre a Formação Irati e a intrusiva da Formação Serra Geral.

Nessa etapa foram revisitadas bibliografias clássicas como Tucker (2001) para apoio nas descrições das estruturas primárias dos folhelhos da Formação Irati. E descrições já feitas para essa litologia como em Araújo (2001) para aumentar familiaridade com as feições e nomenclaturas utilizadas na formação, facilitando o reconhecimento das mesmas durante o trabalho.

### **4.2 Escolha e Separação Das Amostras**

As amostras para realização desse projeto temático foram cedidas pelo coordenador do Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências – UFRGS, professor Dr. Wolfgang Kalkreuth e pelo projeto “Apoio à Rede de P&D em Gás Não Convencional no Brasil” (GASBRAS). O testemunho CBM-002 –ST, coletado na jazida de Santa Terezinha, município de Osório, (Figura 1) foi escolhido para trabalho por possuir

o intervalo em que rochas da Formação Irati, potencial geradora de óleo e gás da Bacia do Paraná, estão em contato com rochas ígneas da Formação Serra Geral.

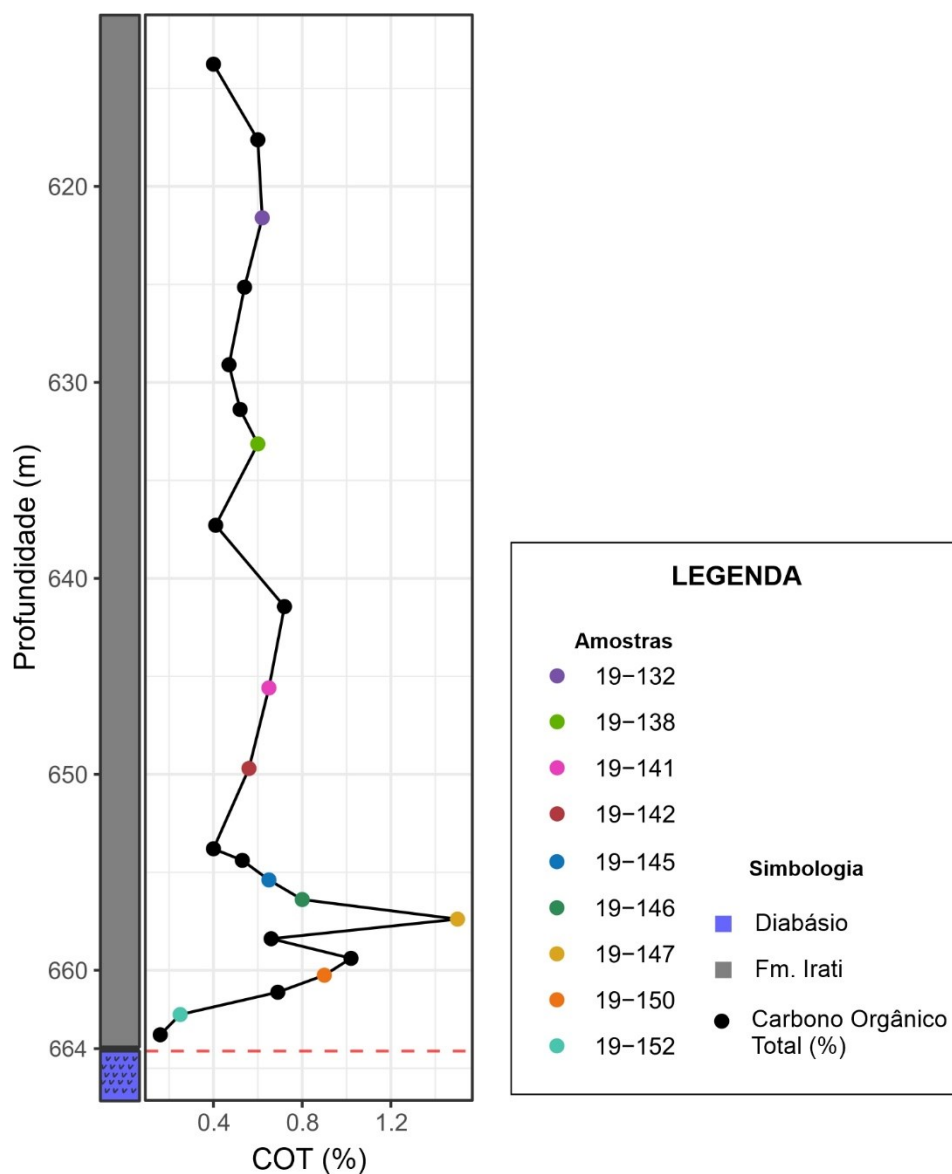
O objetivo do trabalho é identificar a variação da distribuição de elementos traço na zona de influência do contato da rocha ígnea com os folhelhos da Formação Irati. Para melhor caracterização do fenômeno é necessário que a cobertura amostral inclua as rochas da Formação Irati em pontos de menor até maior distância da intrusão ígnea. Para a definição desse intervalo foi utilizado como base os estudos de Aarnes e colaboradores (2010), que indicam a possibilidade de influência térmica e hidrotermal de 30% até 200% da espessura da intrusão. Levando-se em conta a baixa permeabilidade das rochas dessa formação utilizou-se um intervalo de amostragem indo até 42 m de distância do diabásio representando assim um intervalo com 120% da espessura da intrusão. A metragem de coleta de cada amostra é demonstrada na Tabela 1. Ainda se utilizou como base da dados pré-existentes de carbono orgânico total (COT) cedidos pelo Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (Figura 5).

Tabela 1 - Profundidade das amostras e sua relação com a distância da rocha intrusiva.

<b>AMOSTRA</b>	<b>PROFUNDIDADE (m)</b>	<b>DISTÂNCIA DA INTRUSIVA (m)</b>
19-132	621,77	42,35
19-138	633,29	30,83
19-141	645,7	18,42
19-142	649,8	14,32
19-145	655,49	8,63
19-146	656,49	7,63
19-147	657,49	6,63
19-150	660,4	3,72
19-152	662,38	1,74

Fonte: do Autor.





**Figura 5** - Relação de amostras para análises geoquímicas selecionadas em relação a distância do diabásios e dados de COT.

### 4.3 Preparação das Amostras

Um dado de qualidade, independente da ferramenta escolhida, é o reflexo da aplicação de boas práticas em etapas pré-analíticas e analíticas. Da mesma forma, eventuais falhas em alguma dessas etapas também são somadas ao resultado final. Entendendo a importância de tal tópico serão apresentadas aqui as etapas de preparação às quais foram submetidas as amostras para microscopia e para análises geoquímicas.

#### **4.3.1 Para Análises de Microscopia**

As lâminas petrográficas foram confeccionadas a partir de fragmentos selecionados durante a descrição dos testemunhos. Cinco áreas foram escolhidas, priorizando uma distribuição de amostras que pudesse manifestar a ação termal nos folhelhos a diferentes distâncias da intrusiva ígnea. Em porções que já demonstravam macroscopicamente obliteração das características sedimentares pelo evento ígneo, a escolha da amostra teve como critério selecionar o ponto mais representativo das feições secundárias.

Por determinação do laboratório de confecção de lâminas as amostras selecionadas deveriam ter no mínimo 10 cm por 10 cm, onde a face a ser laminada deveria estar devidamente indicada. Tratando-se de uma rocha de granulação fina, principalmente composta por argilominerais acamados de maneira regular, todas as cinco lâminas petrográficas foram confeccionadas em seções perpendiculares ao acamamento. Para a utilização das lâminas em microscópio ótico para descrição petrográfica e para microanálise em microscópio eletrônico de varredura definiu-se a espessura de 30 µm para a amostra.

#### **4.3.2 Para Análises Geoquímicas**

As nove amostras que foram selecionadas ao longo do testemunho para realização das análises geoquímicas de detalhe foram recebidas já na fração grânulo- grânulo-seixo em frascos devidamente identificados. Para as metodologias de caracterização elementar da rocha por espectrometria ICP – AES, ICP – MS e de identificação de fases minerais em Difractometria de Raios - X (DRX), principalmente argilominerais, as amostras foram cominuídas até a fração de 0,05 mm (270 mesh). Para tal foi utilizado um conjunto de gral e pistilo de ágata, escolhidos por representarem menor risco de contaminação do que quando a utilização de moinhos de aço por exemplo.

A metodologia de preparação de amostras levou em consideração a necessidade de um ambiente organizado com frascos e embalagens dispostos na bancada de forma lógica e devidamente identificados (Figura 6). Após a

cominuição de cada amostra foram separadas alíquotas de 10g uma para envio ao laboratório de análise geoquímica e de 30 g para o laboratório de DRX. Para cada nova amostra todos os equipamentos utilizados passavam pelo procedimento de limpeza com sabão neutro e álcool 70° para evitar quaisquer problemas de contaminação amostra – amostra. Cada laboratório estipulou um prazo para envio dos resultados entre 15 e 20 dias após a entrega das amostras.



**Figura 6** - Organização da bancada para preparação de amostras para análises geoquímicas.

#### **4.4 Análises por Microscopia**

Nesse tópico serão abordadas as técnicas utilizadas para caracterização de escala microscópica das amostras desse projeto. Com a finalidade de descrever as fases minerais e texturas além da realização de microanálises com equipamentos acoplados ao microscópio eletrônico de varredura (EDS).

#### **4.4.1 Microscopia de Luz Transmitida e Refletida**

Foram confeccionadas cinco lâminas petrográficas para melhor caracterização das texturas e minerais primários dos folhelhos. Assim podendo-se investigar e distingui-los de assembleias minerais e/ou texturas característicos próximos à intrusiva, que podem indicar a ação termal de rochas da Formação Serra Geral nos folhelhos carbonosos da Formação Irati.

As lâminas foram analisadas no microscópio ótico Leica DC 300 F com luz transmitida e refletida do Laboratório de Modelagem de Recursos Naturais da UFRGS (LERN), utilizando as objetivas de 2.5x, 5x, 10x 40x e 50x. A descrição por microscópica permitiu o levantamento qualitativo permitiu a classificação das rochas assim como a caracterização de feições principais de cada amostra, diferenciando processos sedimentares, diagenéticos de eventos posteriores.

#### **4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A caracterização das amostras apenas com a microscopia ótica é prejudicada pela granulométrica da rocha. Assim a utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) possibilita comparativamente maior detalhamento, pela magnificação da imagem obtida, e a possibilidade de realização de uma microanálise conjunta. As mesmas amostras laminadas e polidas para descrição em microscopia ótica foram utilizadas para análise em MEV, com a adição de uma fina camada de um condutor, nesse caso foi escolhido uma metalização de ouro visto que a escolha de carbono poderia se confundir com o carbono original da rocha, visto a quantidade de COT na amostra.

A instrumentação do MEV permite que um canhão de elétrons acelere e incida sobre a amostras (lâmina) feixe que varre a superfície e por sua interação gere elétrons secundários e retro espalhados que quando captados por seus detectores possibilitam a geração de imagens digitais. As imagens geradas pelo detector de elétrons retro espalhados, *Backscattered electrons* (BSE), refletem a característica atômica da amostra em tons de cinza, quanto

mais claro maior o número atômico. A utilização de lâminas já polidas impede a realização de uma análise “topográfica” das estruturas da lâmina e da mesma forma retira esse ruído para as imagens de BSE favorecendo essa escolha.

O Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS (LGI) possui acoplado ao MEV um detector EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*. Ele funciona detectando os raios -X característicos dos elementos do volume ionizado a partir de sua energia dispersada. Tais microanálises são úteis pois podem auxiliar na identificação de fases minerais a partir da análise comparada dos dados com a estequiometria dos minerais possíveis.

#### **4.5 Análises Geoquímicas**

A caracterização geoquímica de detalhe se torna indispensável nesse projeto já que o objetivo principal é a investigação de variabilidade na distribuição dos elementos traço em um determinado intervalo. Para tal as nove amostras foram submetidas as técnicas de difração de raios -X (com dois protocolos distintos), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente.

##### **4.5.1 Difração de Raios-X**

A escolha da utilização de Difração de Raios -X nas amostras foi feita pela possibilidade de identificação das assembleias minerais conforme a distância da amostra com a intrusão. As amostras foram lidas em difratômetro de Raios -X Siemens (BRUKER AXS) D-5000 com monocromador curvado de grafite no feixe secundário operando a 40 kV/ 30 mA (radiação Cu K $\alpha$  = 1,5406 Å). O primeiro protocolo utilizou as alíquotas distribuídas nos “berços” de forma aleatória (pó total). Para essa análise foi utilizado um intervalo angular de 2 a 72° 2 $\theta$ . Analisadas à 0,02°/1s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,2 mm.

A difratometria utiliza-se do entendimento da estrutura cristalina dos minerais para que com a determinação das distâncias interplanares, pela difração dos raios -X, se possa identificar as fases presentes. O arranjo aleatório

favorece os minerais com hábito não tabular pois diferentes faces estarão sendo evidenciadas. No entanto para identificação dos argilominerais, que já estão preferencialmente orientados, são feitas três medições distintas.

Nesse segundo protocolo se realiza uma primeira análise de forma “natural”, identificando a distância interplanar de base, essa é submetida a uma segunda medida depois de calcinada (aquecimento até 550°C) para identificar se os picos são destruídos ou se a espécie suporta altas temperaturas. Para essas análises orientadas ao natural (N) e calcinada (C), utilizou-se o intervalo angular de 2 a 32° 2 $\theta$ . A 0,02°/2s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,2 mm.

E uma terceira medida orientada é feita com a adição de monoetilenoglicol para identificação das argilas com características expansivas. Para a análise das lâminas orientadas saturadas com monoetilenoglicol (G), o intervalo angular analisado foi de 2 a 32° 2 $\theta$ . As amostras foram analisadas a 0,02°/3s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,2 mm.

A identificação das fases é feita utilizando um banco de dados internacional com o auxílio de softwares como EVA e High Score. Ambos utilizam o mesmo raciocínio, identificam as fases minerais presentes na amostra pela similaridade entre as posições das distâncias interplanares encontradas com os do banco de dados. Além disso as fases minerais encontradas foram semi-quantificadas a partir da técnica Razão da Intensidade de Referência do inglês *Reference Intensity Ratio* (RIR). Essa técnica utiliza da razão entre o pico de maior intensidade da fase mineral pelo pico da maior intensidade do padrão, Corindum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esse número é encontrado nas “fichas” dos minerais e reflete a capacidade de espalhamento de raios -X da fase em relação ao padrão. A quantificação é feita multiplicando o valor de RIR pelo pico mais intenso da fase.

#### 4.5.2 Geoquímica inorgânica

As análises quantitativas de detalhe foram realizadas em laboratório comercial visto as restrições de uso do laboratório da universidade em momento pandêmico. O pacote analítico escolhido foi composto por análises dos elementos maiores por ICP –AES e um conjunto de 38 elementos determinação em ICP-MS com fusão com borato de lítio.

O pacote também constava, para alguns elementos, metodologias diferenciadas de digestão das amostras. Isso porque a presença deles em fases minerais mais resistentes, para análise total de seu conteúdo, requeriam procedimentos de abertura mais efetivos. A tabela 2 consta com a listagem dos grupos de elementos, técnica de abertura e de detecção utilizada em cada grupo pelo laboratório.

A lista abrangente de elementos menores e traço assim como a escolha de metodologias está diretamente relacionada com o objetivo do projeto. Limites de detecção baixos, nos diversos elementos selecionados, dão robustez aos dados obtidos podendo se assim buscar elementos traço capazes de marcar a dimensão da influência da intrusiva sobre a Formação Irati.

Tabela 2 - Pacote de elementos selecionados, seus respectivos métodos e abertura de amostras e de detecção.

Elemento	Abertura	Deteccção
SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SrO, BaO e LOI	Fusão com borato de lítio	ICP- AES
Ba, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb e Zr		ICP- MS
As, Bi, Hg, Sb, Se, Te e Tl	Água régia	
Ag, Cd, Co, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sc e Zn	Quatro ácidos	ICP -AES

Fonte: Do autor.

## 4.6 Tratamento dos dados

Os resultados obtidos pelas análises foram processados com o auxílio da linguagem de programação R, no software *RStudio*. Utilizando um sistema de trabalho denominado “programação funcional”, que encadeia os processos de forma lógica os dados foram analisados e estruturados em gráficos e diagramas que compõe o corpo dos resultados e discussões a seguir.



## 5 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados deste projeto incluindo descrição do testemunho de sondagem estudado, petrografia, caracterização por DRX e geoquímica de elementos maiores, menores e traço.

### 5.1 Descrição do testemunho

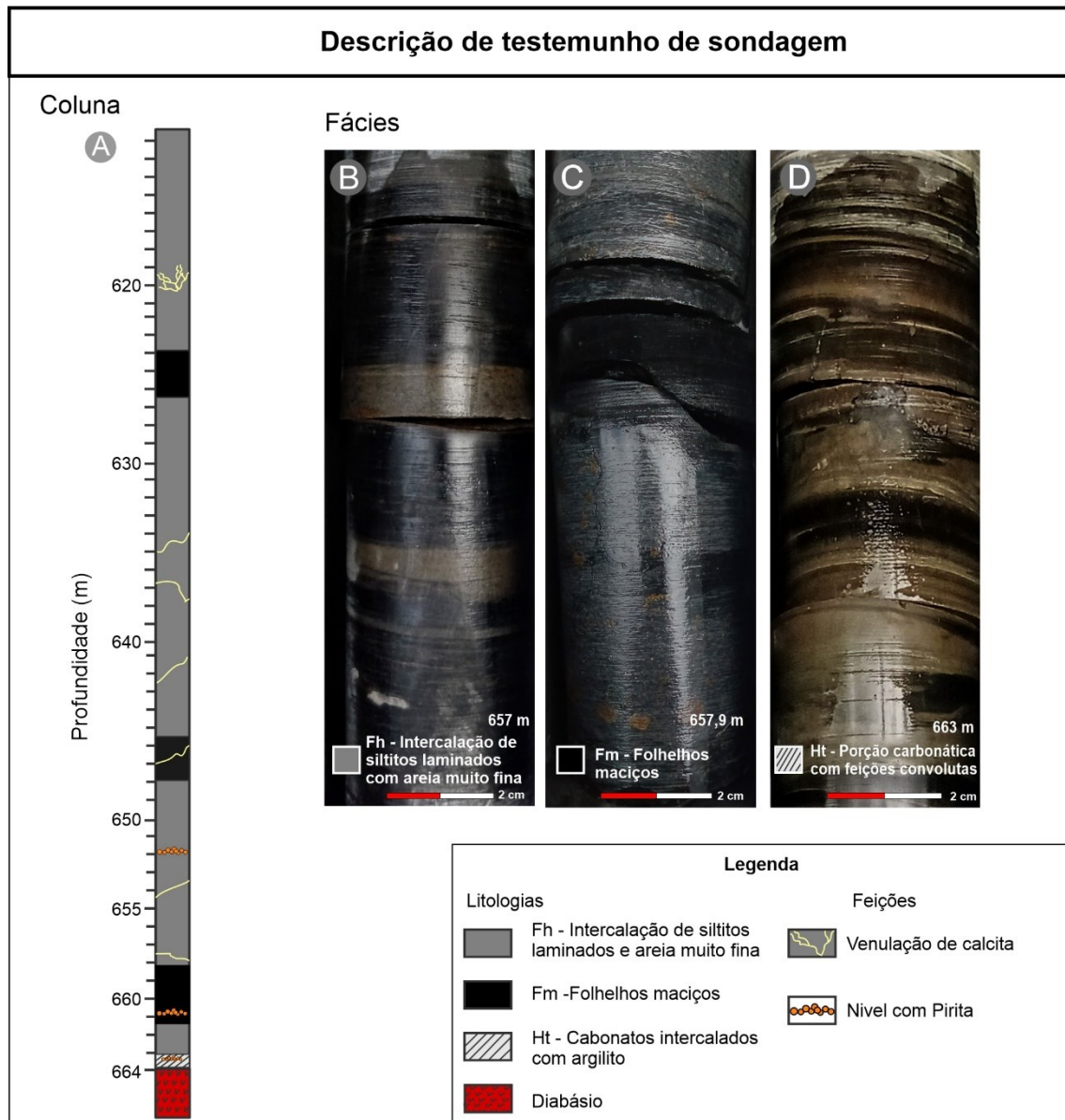
O testemunho de sondagem CBM-002-ST utilizado para esse trabalho teve aproximadamente 860 m de rochas que foram perfurados e amostradas, sendo o intervalo de interesse entre 620 m e 665 m. Esse intervalo é relevante pois intercepta uma porção da Formação Irati que foi intrudida por um corpo de diabásio com aproximadamente 35 m de espessura. A partir da descrição das amostras de sondagem (Figura 7- a) observou-se que o intervalo estudado é composto por duas zonas de rochas principais. A zona que ocorre exclusivamente no contato com a intrusão é composta por rochas carbonáticas com aproximadamente 1 m de espessura, e uma segunda zona, posterior e mais ampla, composta por uma intercalação rochas siliciclásticas com variado conteúdo orgânico. As rochas siliciclásticas foram amostradas entre 1 m e 42 m de distância da intrusão. Com base em suas características, foram definidas 2 fácies na zona siliciclástica carbonosa, a fácies siltitos e argilitos (Fh), fácies folhelho maciço (Fm). Foi definida ainda uma fácies com menor expressão denominada fácies heterolito (Ht) que corresponde a zona carbonática.

A fácies siltitos e argilitos (Fh) é composta por siltitos e argilitos intercalados com areia fina a muito fina (Figura 7- b). A principal estrutura dessa porção é a laminação plano-paralela marcada pela variação granulométrica e colorimétrica. Intercalam-se lâminas claras (cinza claro) milimétricas, de até no máximo 2 cm de areia fina a muito fina com lâminas escuras (cinza) de silte e argila com até 5 cm. Foi possível identificar porções em que essa intercalação apresenta predominância de um ou outro termo demonstrando ciclos sedimentares. Nessa fácies também foram encontrados veios de até 1cm de espessura de composição carbonática e concreções de pirita paralelas à laminação.

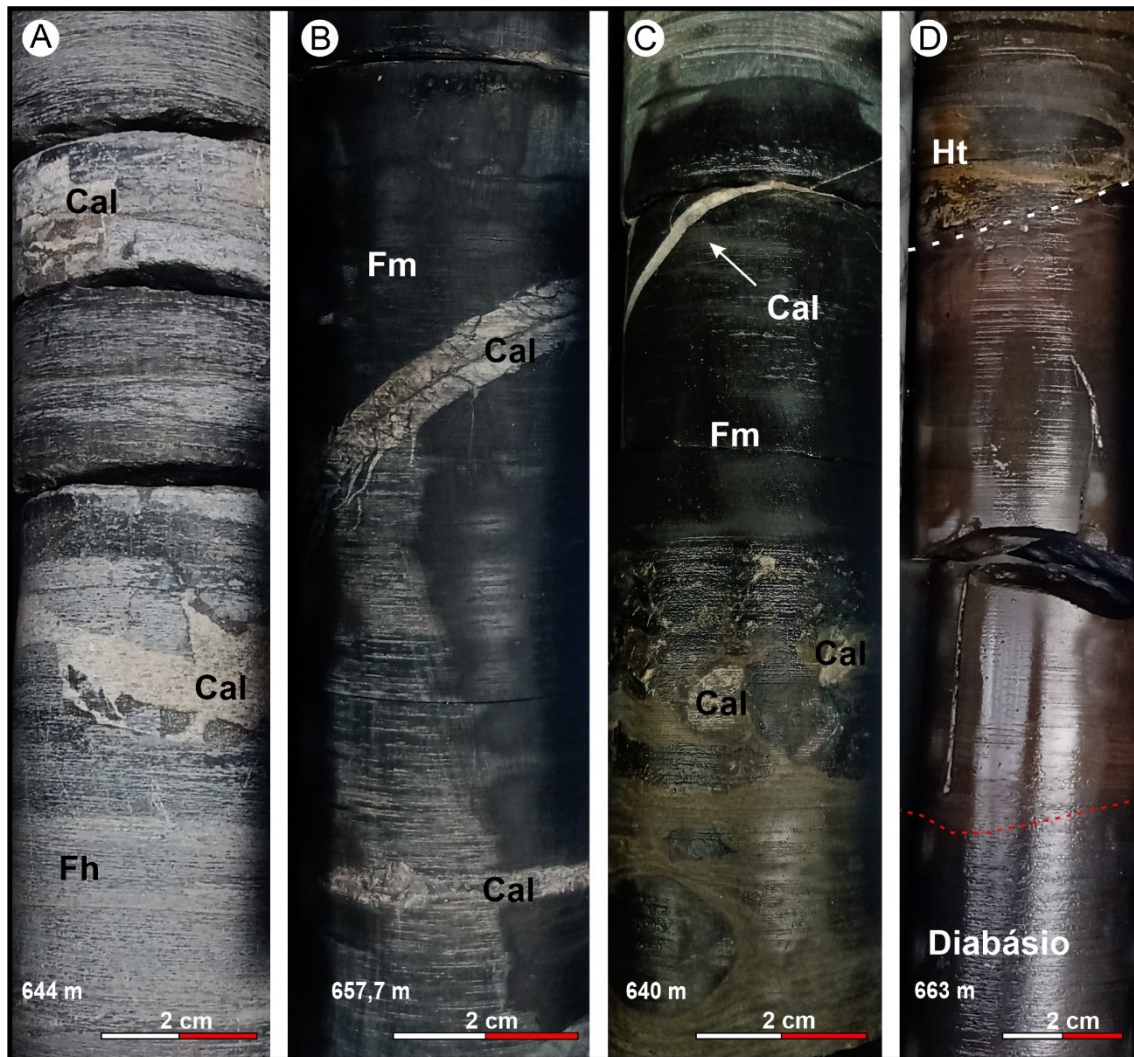
Intercalados com a fácies Fh foram descritos folhelhos maciços (Fm), cinza escuro a preto (Figura 7 – c). Neles ocorrem níveis com até 10 cm com camadas descontínuas e deslocadas de carbonato (Figura 8 – c). Ocorrem ainda concreções de pirita e venulações de composição carbonática como na figura 8 - b. Já a porção carbonática, fácies heterolito (Ht) é encontrada aproximadamente um metro antes e depois da intrusão é caracterizada por um nível castanho e castanho escuro com a predominância de carbonatos, e leve intercalação com argilitos (Figura 7 – a e d). Foram descritas estruturas de *soft-sediment deformation* que perturbam a laminação e observadas estruturas de carga do tipo flames. Próximo ao contato, ainda foi possível identificar uma coloração avermelhada no diabásio 10 cm anterior à encaixante (Figura 8 - d).

A estruturação da amostragem e das técnicas utilizadas estão dispostas na figura 9. Ao todo, foram coletadas 8 amostras para caracterização geoquímica, e 9 para definição das fases minerais em DRX ambas distribuídas no grupo de rochas siliciclásticas, fácies Fh e Fm. Também é indicado na figura os pontos onde houve coleta para confecção de lâmina delgada, distribuídas ao longo de todas as fácies para caracterização do intervalo estudado.

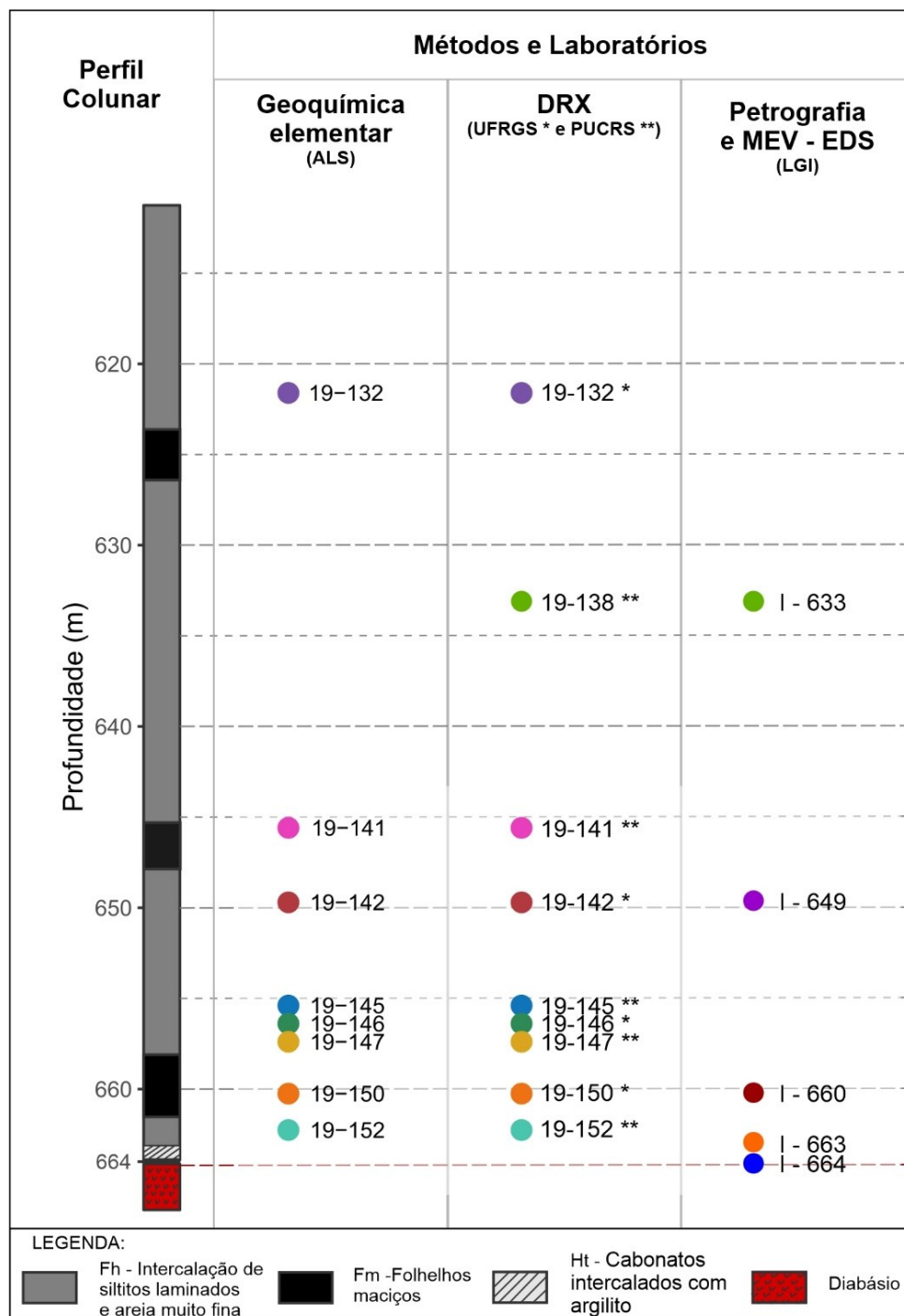
A nomenclatura das amostras apresentadas na figura 9 seguem o padrão descrito a seguir. As amostras para caracterização geoquímica e DRX possuem nomenclatura original, com padrão “19 –“. A amostra “19-152“ representa o ponto coletado para geoquímica e DRX mais proximal, enquanto a amostra “19- 132”, a mais distal em relação à intrusão. As lâminas apresentam nomenclatura “I – “ e sua posição em metros na estratigrafia, como exemplo lâmina I – 660.



**Figura 7** - Esquema do Perfil de descrição do testemunho de sondagem. a) Coluna com as principais feições e fácies encontradas; b) Fácies Fh; c) Fácies Fm e d) Fácies Ht.



**Figura 8** - Detalhamento das feições encontradas. **a** e **b**) Venulações de calcita nas fácies Fh e Fm respectivamente. **c**) Feições convolutas de calcita. **d**) Borda do diabásio com 15 cm de coloração avermelhada. Cal = calcita.



**Figura 9** - Esquema relacionando todas as amostras posicionadas no perfil, metodologias utilizadas por amostras e respectivos laboratórios.

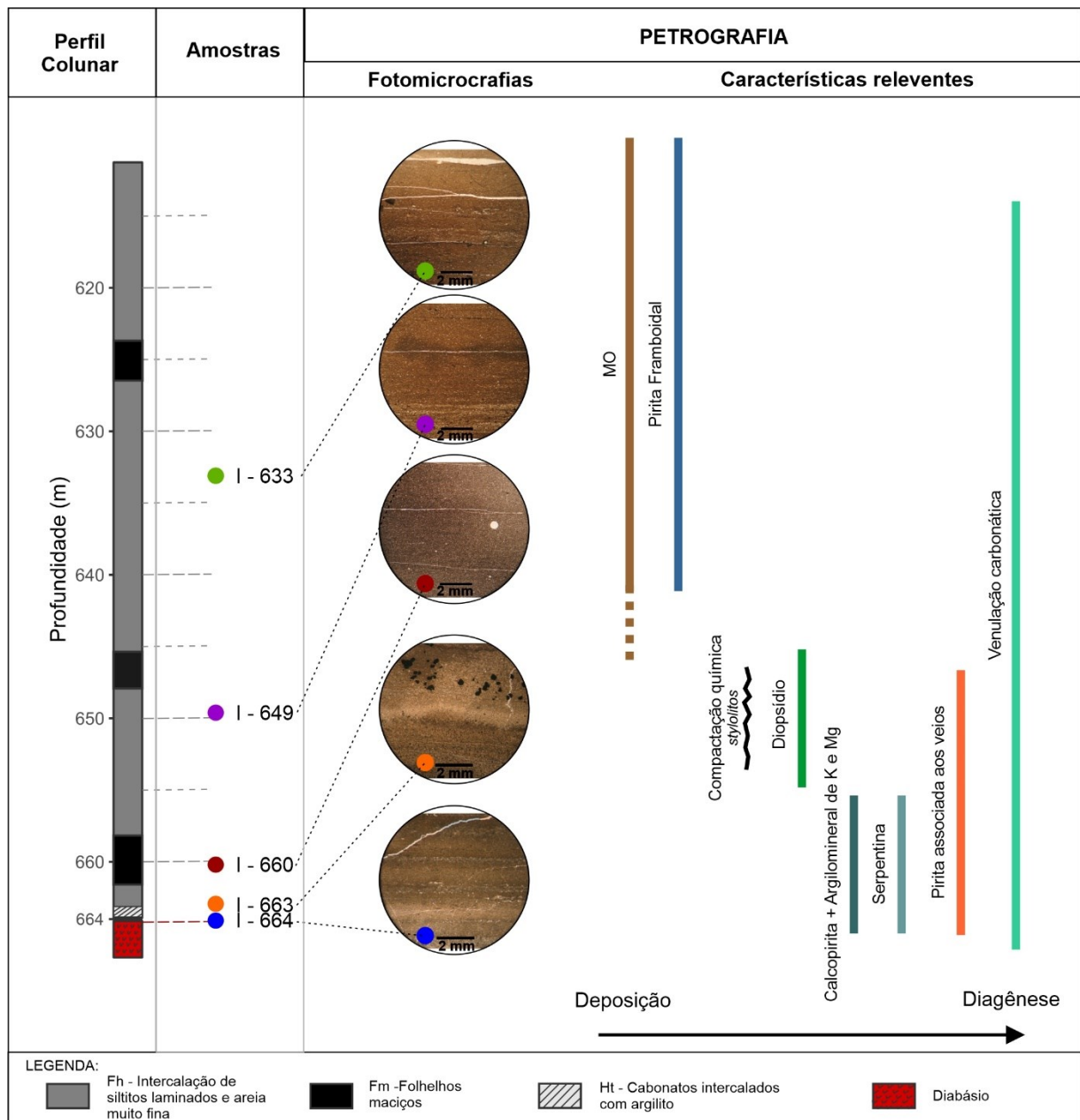
## 5.2 Petrografia

Nesta seção são apresentados os resultados da descrição de 5 lâminas delgadas, utilizando técnicas de microscopia de luz transmitida e

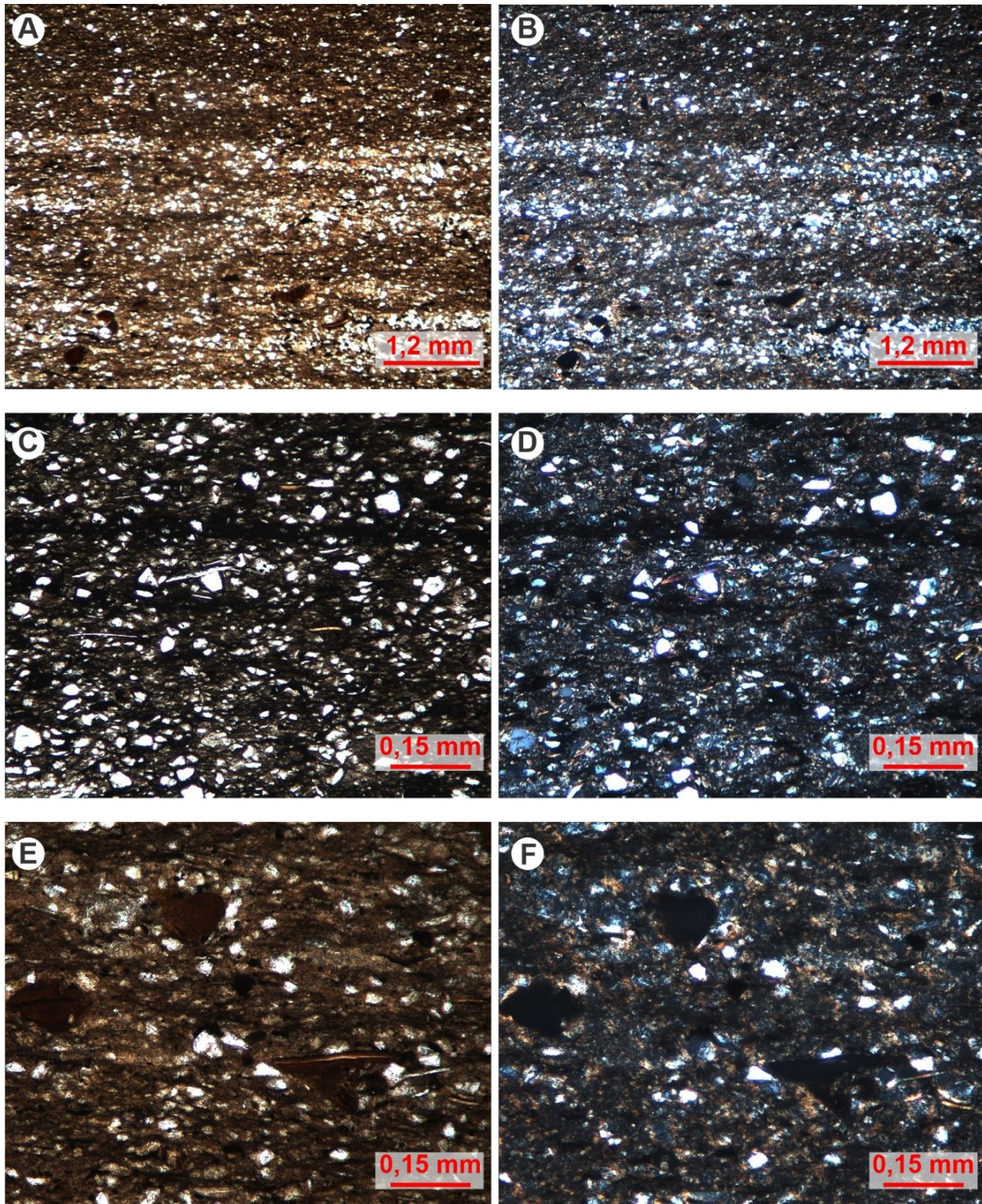
refletida, e Microscopia Eletrônica de Varredora (MEV) com obtenção de imagens por *Backscattered electrons* (BSE), e microanálise com detector por *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS) (Figura 10). De forma geral observou-se heterogeneidade entre as amostras, tanto pela composição primária, variando entre rochas silicáticas com componentes orgânicos e rochas carbonática, quanto pelas feições pós deposicionais, com ocorrência de diferentes fases de pirita e venulações.

As três amostras mais distais em relação à intrusão, são folhelhos caracterizados pela extinção conjunta dos argilominerais. Apresentam laminação marcada pela matéria orgânica compactada e pela variação granulométrica entre níveis argilosos e níveis de silte (Figura 11 – **a** e **b**). As lâminas de fração silte têm espessuras menores que 1 mm, compostas principalmente por clastos de quartzo e plagioclásios sódicos subarredondados e com baixa esfericidade (Figura 11 – **c** e **d**). Subordinadamente ocorrem junto a esse intervalo de filossilicatos ferro – magnesianos (biotita) e grãos de feldspatos potássicos (Figura 11 – **c** e **d**). Isoladamente a amostra I-649 apresenta clastos arredondados e subordinadamente oblatos com até 200  $\mu\text{m}$  (areia fina) de fluorapatita com morfologia semelhante a estruturas de bioclastos, como possível mineral de substituição para esses possíveis bioclastos (Figura 11 – **e** e **f**, Figura 12 – **a** e **b**). De forma semelhante, na mesma amostra, ocorrem subordinadamente piritas framboidais em morfologias arredondadas, como se substituindo estruturas anteriores (Figura 12 – **b**).

Com frequência, ocorrem associados à matéria orgânica níveis com pirita framboidal de forma esparsa e/ou em agregados lineares que acompanham a laminação (Figura 12 - **c** e **d**). Ainda se ressalta a notável sulfetação de pirita na amostra I- 660, ainda associadas à matéria orgânica que é mais abundante nessa amostra (Figura 12 – **e**). Ocorrem em todas as lâminas veios de calcita, principalmente paralelos a laminação.

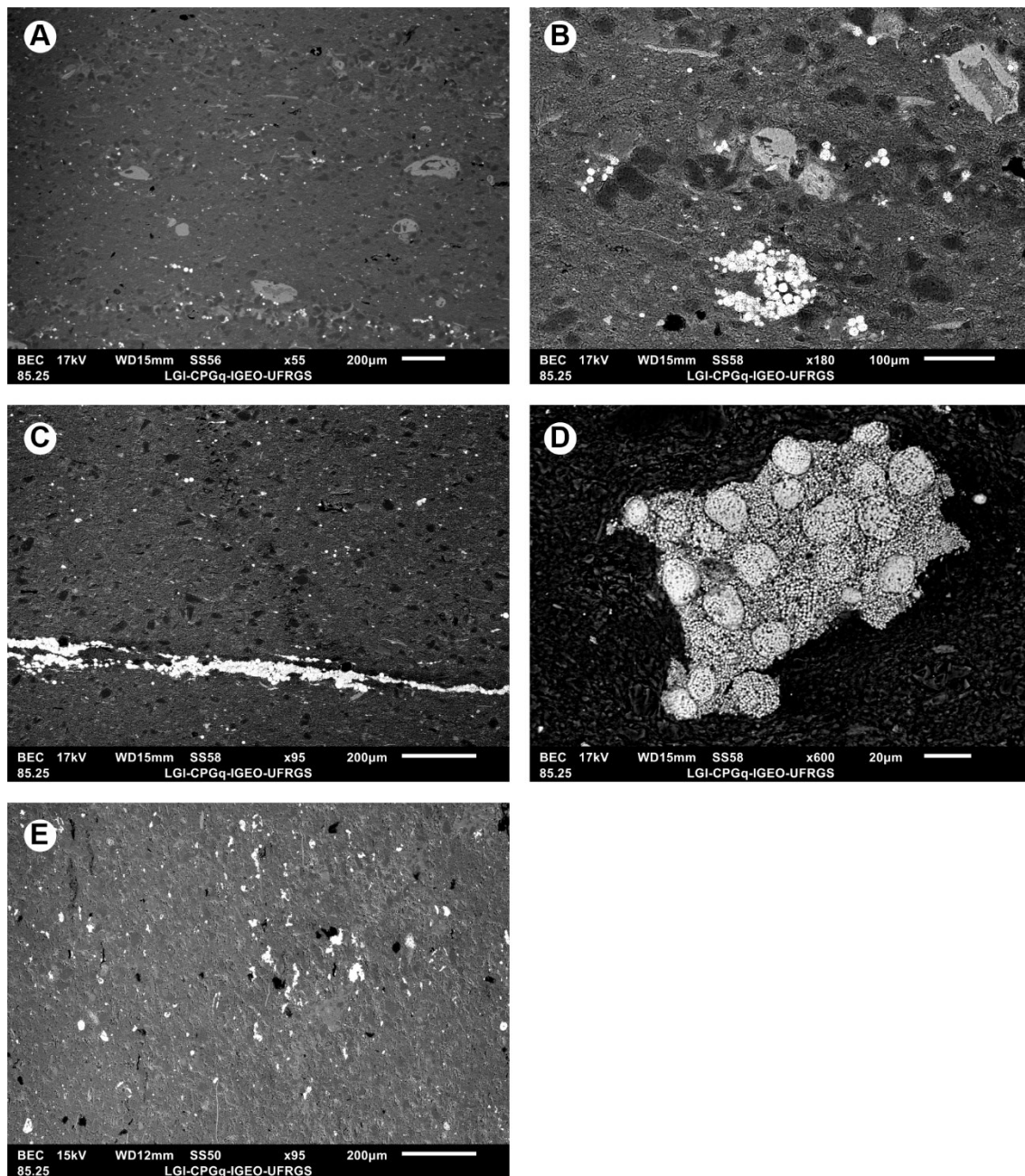


**Figura 10** - Esquema ilustrando resultados obtidos através de petrografia com respectivas posições estratigráficas.



**Figura 11** - Características principais das amostras da porção superior. Laminação marcada por níveis com granulação fina e conteúdo matéria com níveis com granulação silte a) LN, b) LP. Morfologia dos clastos nos níveis de silte c) LN, d) LP. Detalhe de fluorapatita nos níveis siltyos da amostra I-649 e) LN, f) LP.

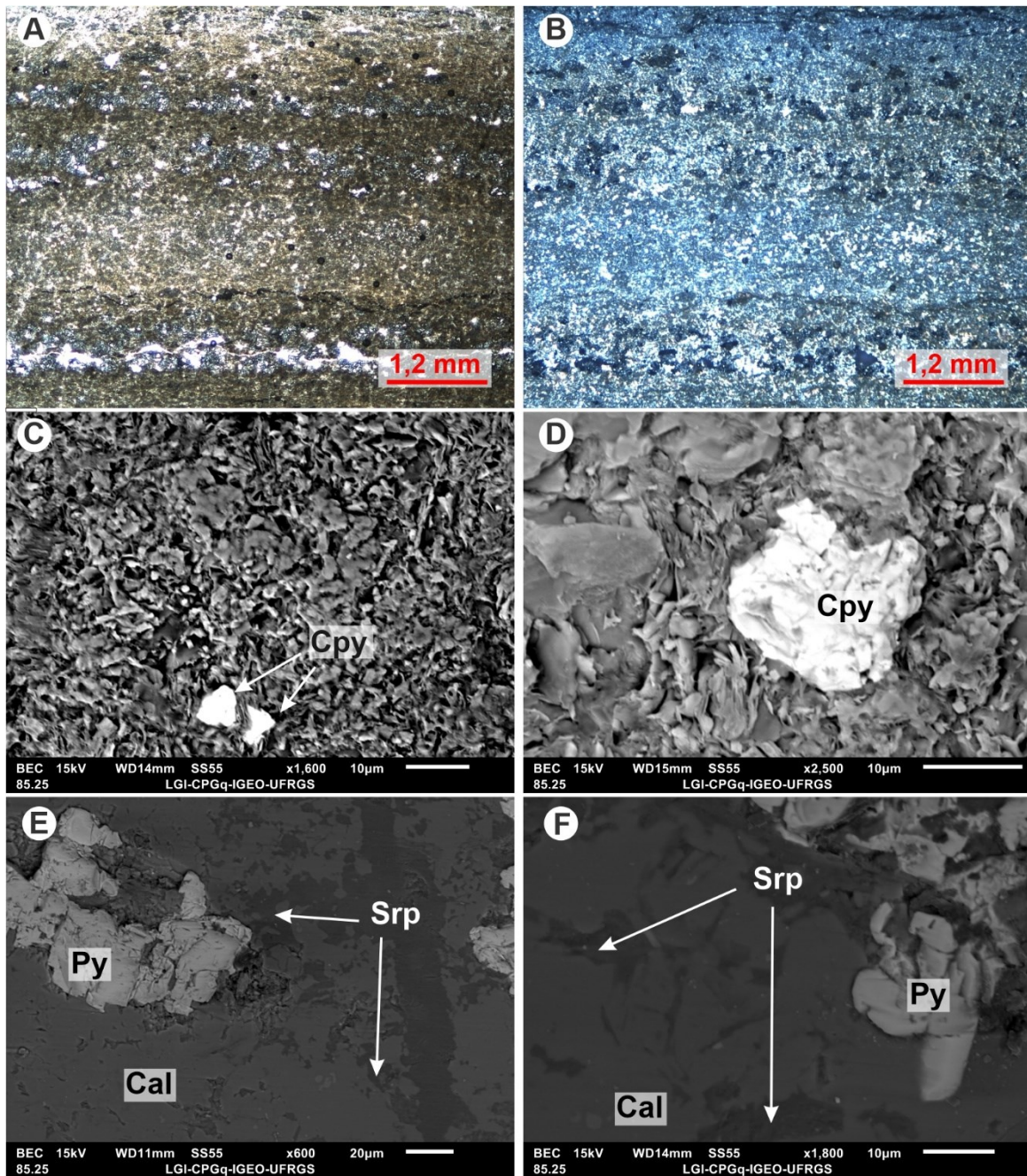




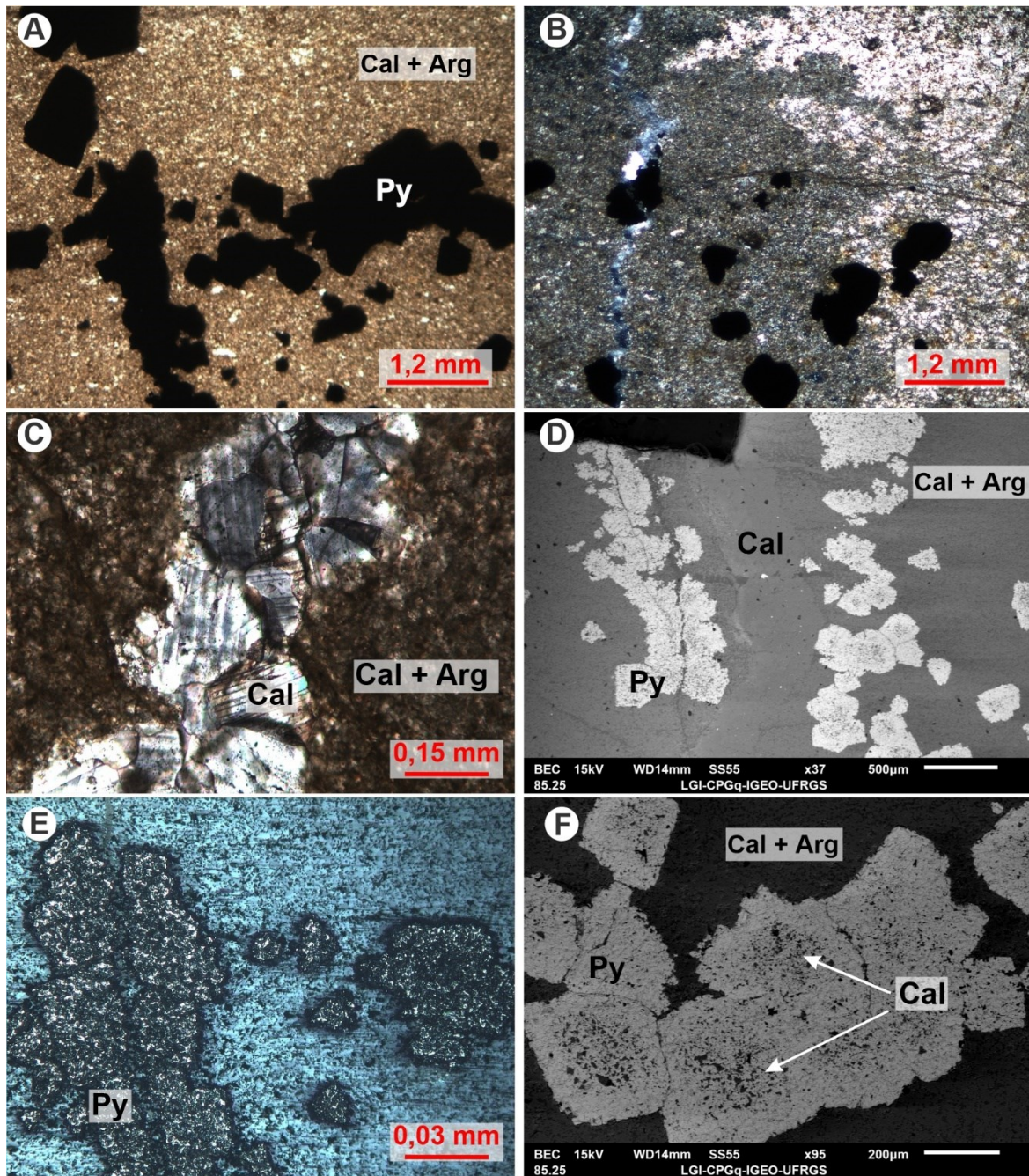
**Figura 12** - Características principais das amostras da porção superior. a) Lâminas de silte com clastos de fluorapatita e pirita framboidal. b) Detalhe dos clastos de fluorapatita. c) Pirita framboidal em agregados lineares e isoladas. d) Detalhe de pirita framboidal. e) Pirita amostra I-660.

As duas lâminas obtidas das amostras próximas à intrusão (menos de 1m da intrusão) não apresentam laminação evidente. Têm como principal diferença das amostras mais distais a presença de porções com matriz carbonática. A amostra I 664, mais próxima ao contato, é heterogênea apresentando duas zonas (Figura 13 – **a** e **b**), uma das composta por lâminas com maior concentração de argilominerías e filossilicatos com composição semelhante a flogopita (Figura 13 – **c**). Nessas lâminas ocorre calcopirita como mineral acessório cristais arredondados (Figura 13 – **c** e **d**). A segunda zona, possui uma matriz de calcita com filossilicatos magnesianos, possivelmente serpentina, que também ocorrem em veios. Ocorre associados às estruturas com serpentina, piritas subédricas como na Figura 13 **e** e **f**.

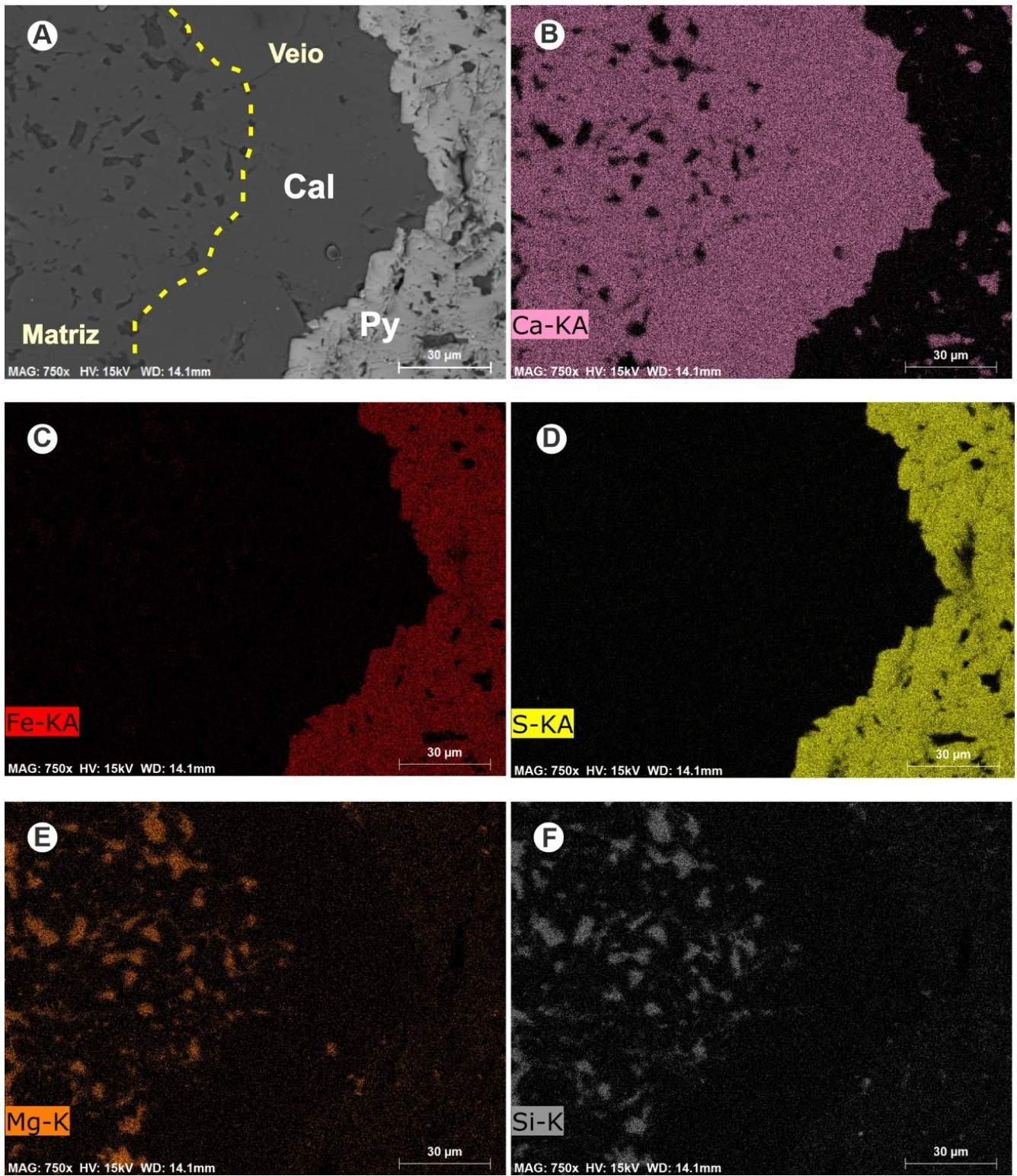
Na amostra I 663 também ocorrem duas porções principais. Uma delas compreendendo cristais de pirita euédricos, com até 400µm, que ocorrem paralelos a laminação e acompanhando veios de calcita subvertical (500 µm de espessura) (Figura 14). Esses cristais de pirita se diferenciam das que ocorrem na porção superior por apresentarem aparência porosa no centro e borda “homogênea”. A porosidade dessas piritas é preenchida por carbonato de composição calcítica semelhante a matriz (Figura 14 – **f** e Figura 15). Os veios se diferenciam da matriz pois, os veios são compostos por calcitas blocosa, com textura homogênea e pirita associada, enquanto a matriz apresenta inclusões de alumino silicato de cálcio, magnésio e ferro (Figura 14 **c** e Figura 15). Ainda são observados nessa porção da lâmina compactação química com *stylolitos*. Já na porção inferior dessa amostra ocorrem cristais euédricos alongados de composição e hábito que sugere se tratar de piroxênio, com  $Ca > Mg$ , possivelmente diopsídio, com tamanho de grão entre 40 µm a 100 µm dispostos em uma matriz silicosa homogênea (Figura 16 – **a** e **b**).



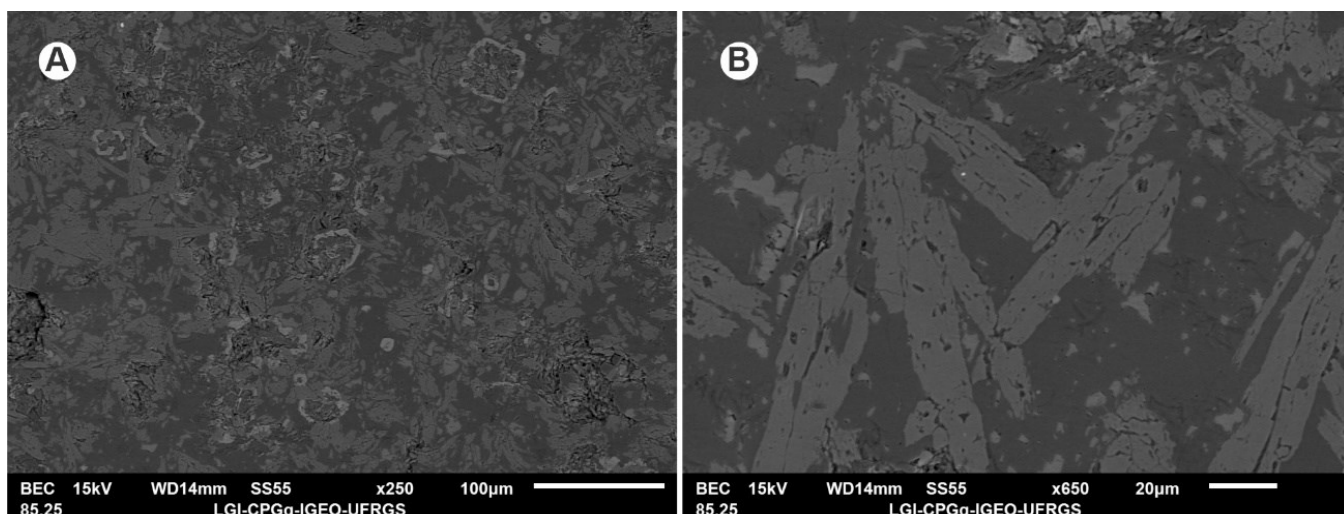
**Figura 13** - Características principais da amostra I-664. Feição geral da amostra. a) LN b) LP. c) Argilominerais e filossilicatos magnesianos com arsenopirita como acessório. d) Detalhe da calcopirita. e) e f) Pirita subédrica em matriz de calcita com serpentina. Cpy = calcopirita, Py = pirita; Cal = calcita e Srp = serpentina.



**Figura 14** - Características principais da amostra I-663. a) Pirita em peneira em matriz de calcita com saponita (LN). b) Pirita em peneira associados a veios de calcita (LP). c) (BSE). d) Detalhe da pirita em peneira (LR) e e) (BSE). Py = pirita; Cal = calcita e Arg = Argilomineral



**Figura 15** - Mapas composicionais de piratas em peneira associados a veios de calcita. a) BSE b) Mapa Ca – K $\alpha$ ; c) Mapa Fe – K $\alpha$ ; d) Mapa S – K $\alpha$ ; e) Mapa Mg – K; f) Mapa Si– K. Py = pirita e Cal = calcita.

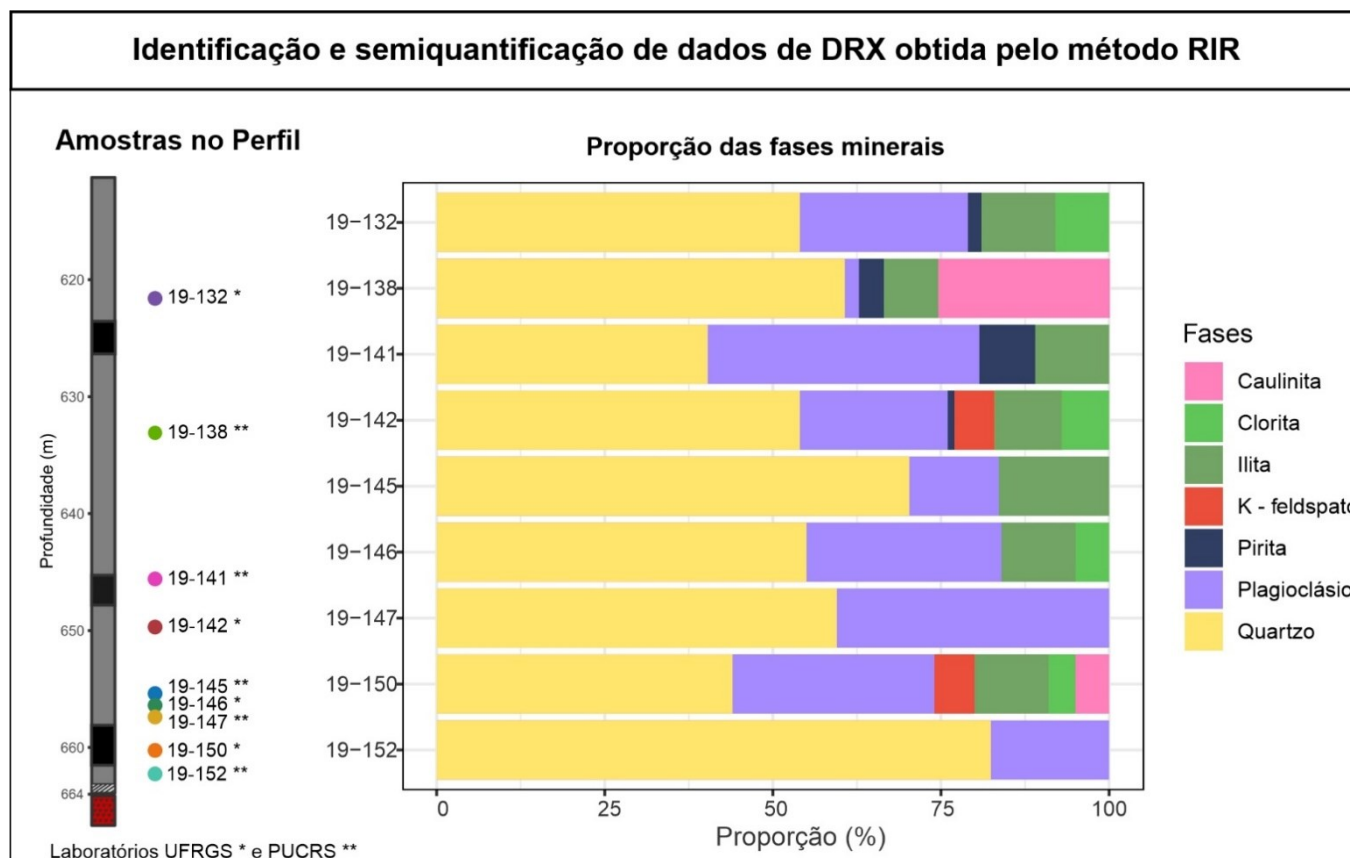


**Figura 16** - Feições amostra I-663. a) Disposição da porção silicosa; b) Detalhe dos cristais euédricos possivelmente de piroxênio.

### 5.3 Difração de Raios-X

A análises de Difractometria de Raios –X foram realizadas apenas nas amostras da zona siliciclástica-carbonosa e processadas em dois laboratórios como demonstrado na Figura 15. Ao todo foram identificadas 7 fases minerais sendo elas, quartzo, plagioclásio, pirita, K-feldspato, illita, clorita e caulinita. Desses apenas o quartzo e o plagioclásio estão presentes em todas as amostras. O quartzo é em geral a fase mais abundante (mais que 50 %), com exceção das amostras 19- 150 e 19- 141 nas quais a proporção das demais fases somam mais que 50%.

A pirita foi detectada apenas nas amostras, da zona siliciclástica - carbonosa, com distância superior a 15 m do contato com intrusão. Sendo a amostra 19-141 mais rica nessa fase com aproximadamente 8%. O feldspato potássico foi identificado nas amostras 19-150 e 19-142, e a caulinita nas amostras 19-150 e 19-138.



**Figura 15**– Gráfico de barra apresentando os resultados semiquantitativos das fases minerais encontradas no DRX.

#### 5.4 Geoquímica de elementos maiores, menores e traço

Nessa seção serão apresentados os dados obtidos pela análise de geoquímica inorgânica, com resultados divididos nos dois grupos. Um grupo com elementos maiores, com abundância maior que 1% e elementos menores com distribuição entre 0,1 e 1%. E o segundo grupo composto pelos Elementos Traço, com concentrações abaixo de 1000 ppm, e o subgrupo de Elementos Terras Raras (ETR).

O comportamento dos elementos será apresentado de acordo com às variações de concentração em relação a distância da intrusão. Dessa forma eles foram descritos em grupos de elementos: com enriquecimento proximal, empobrecimento proximal e comportamento não definido. Ainda pode-se diferenciar um grupo de elementos com comportamento anômalo, para a amostra 19-147, em relação às demais amostras. Destaca-se que essa amostra já apresenta valor mais elevado de carbono orgânico total (COT), quando

comparada com todo grupo amostral (Figura 5). Dessa forma mesmo que um elemento esteja apresentando comportamento de enriquecimento, empobrecimento ou não variabilidade na estratigrafia pode, por vezes ser distinto para essa amostra.

#### **5.4.1 Elementos maiores e menores**

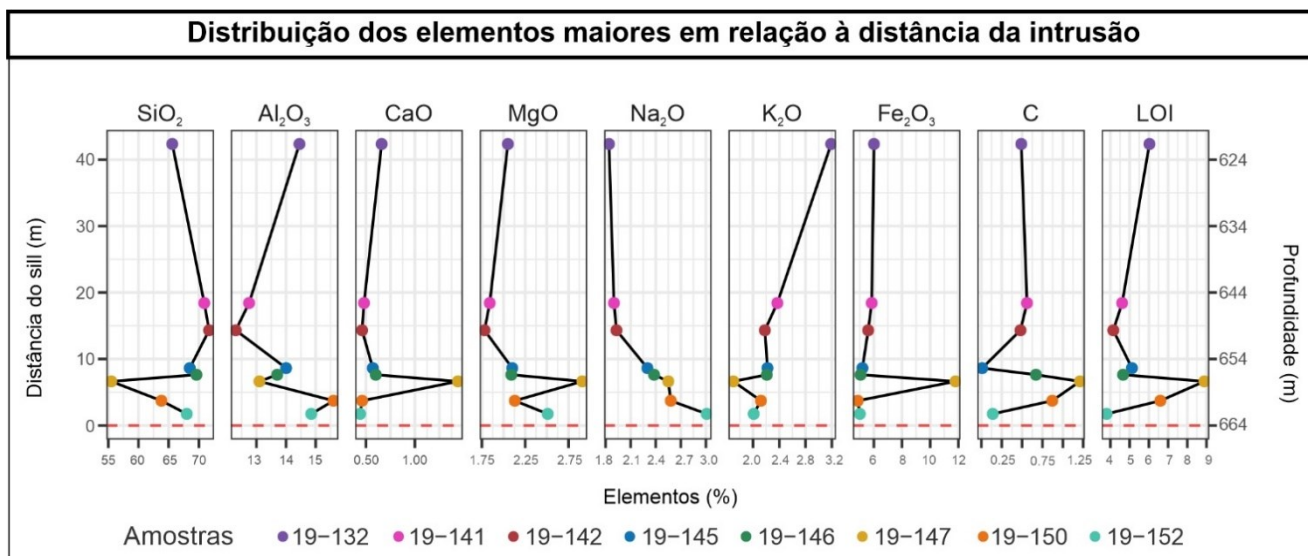
Nas amostras analisadas os elementos maiores estão expressos em óxidos e são silício ( $\text{SiO}_2$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cálcio ( $\text{CaO}$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ), sódio ( $\text{NaO}$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Assim como a concentração de carbono (C) e de voláteis, que é indicada pela perda ao fogo (LOI). Somados os óxidos e carbono, descontando a perda ao fogo, representam aproximadamente 97% da composição total das amostras. Na figura 16 são apresentadas as variações verticais da abundância desses óxidos em relação ao seu posicionamento estratigráfico e distância da intrusão.

Analisando os óxidos dos elementos maiores destaca-se enriquecimento proximal, em até 15 m, dos óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . O  $\text{K}_2\text{O}$ , carbono (C) e a perda ao fogo (LOI) tiveram empobrecimento proximal no intervalo de até 10 m de distância da intrusão. Já óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  não apresentam padrão variável com a estratigrafia mantendo-se na média com  $5,36\% \pm 0,45\%$  e  $0,52\% \pm 0,08\%$  quando excluída a amostra 19-147. Os óxidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , C e LOI apresentam anomalias positivas na amostra 19 - 147 e o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$  anomalias negativas.

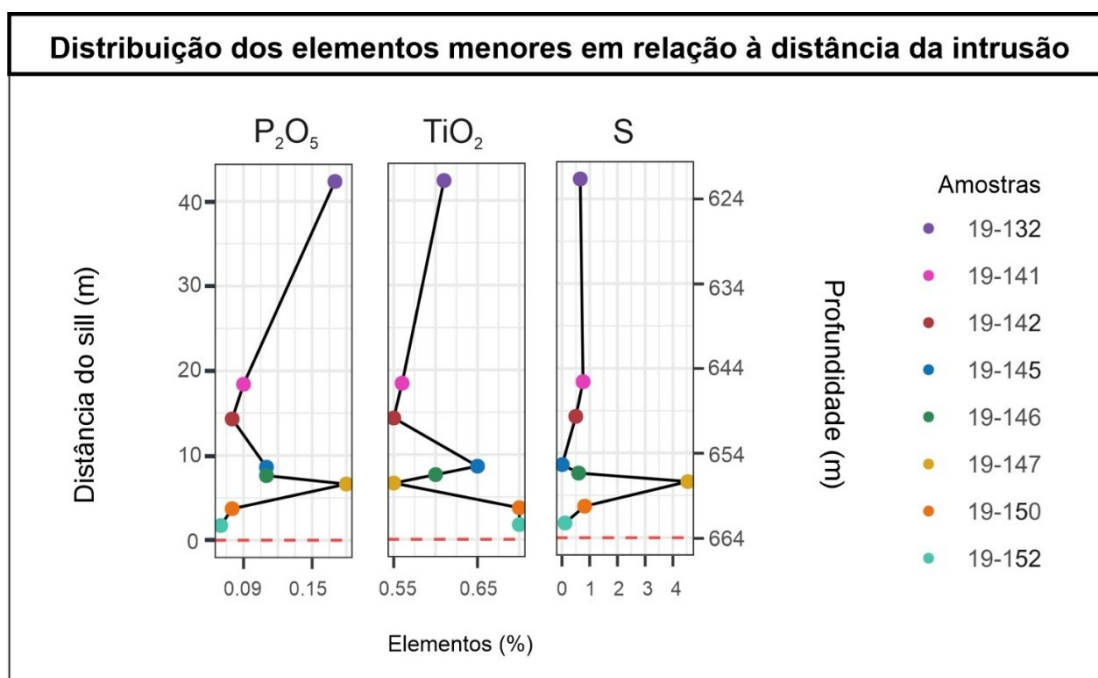
Os elementos menores (figura 17) são  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  e o S. A média da abundância desses elementos nas amostras é respectivamente  $0,11\% \pm 0,04$ ;  $0,61 \pm 0,06$ ; e  $1,00\% \pm 1,45\%$ . O comportamento ao longo da estratigrafia da distribuição de óxido de fósforo e enxofre são semelhantes, com empobrecimento proximal em até 10 m, e enriquecimento pontual na amostra 19-147.

O  $\text{TiO}_2$  em geral apresenta um enriquecimento proximal acentuado nas amostras em até 5 m de distância da intrusão. Nos elementos menores também são notadas anomalias para a amostra 19-147, sendo elas positivas para  $\text{P}_2\text{O}_5$  e S, e negativa para  $\text{TiO}_2$ .





**Figura 16** – Distribuição dos elementos maiores em relação à distância da intrusão e da profundidade das amostras.



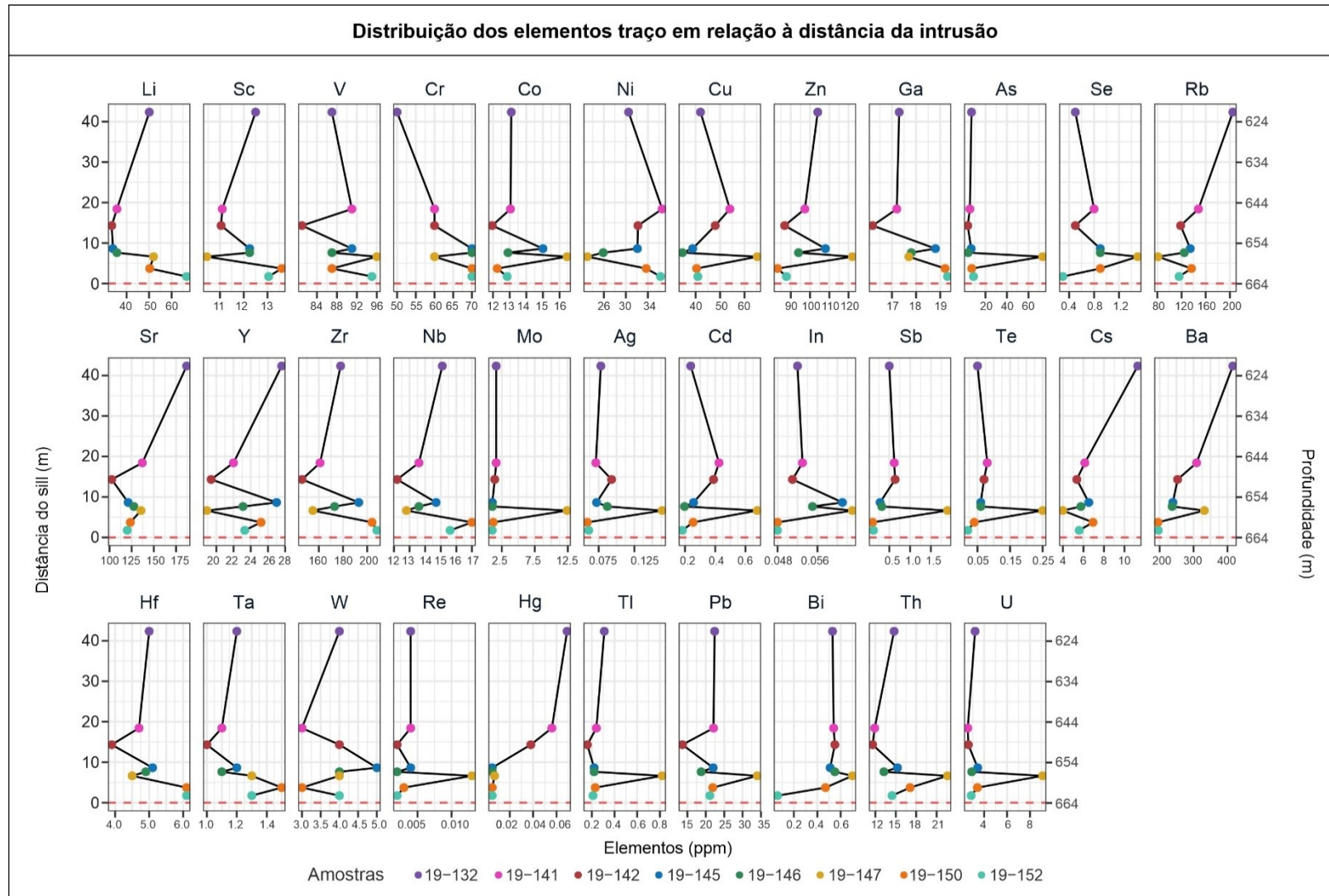
**Figura 17** - Distribuição dos elementos menores em relação à distância da intrusão e da profundidade das amostras.

#### **5.4.2 Elementos traço**

Os elementos traço que compõe as amostras estão dispostos na tabela em anexo e apresentados em sua distribuição estratigráfica na figura 18. Já os resultados de elementos terras raras (ETR) serão apresentados de forma separada ao final da seção. Os elementos traço foram apresentados da mesma forma que os outros elementos, descritos em grupos de acordo com seu comportamento em relação à proximidade da intrusão.

Os elementos Li, Ni e Se apresentam enriquecimento proximal em até 10 m. Já os elementos Sc, V, Cr, Ga, Zr, Nb, Hf e Ta apresentam enriquecimento proximal em até 15 m. Os elementos Se, Rb e Sr tem comportamento de empobrecimento proximal quando observados o intervalo de até 15 m. Já os elementos In, Ba, Hg e Bi apresentam empobrecimento proximal no intercalo em até 10 m. Destaca-se entre os elementos com empobrecimento proximal o mercúrio que é um elemento associado a matéria orgânica e sensível à temperatura. Esse elemento tem empobrecimento proximal bem marcado, tendo sido totalmente lixiviado nas amostras até 10 m o que pode estar associado à degradação da matéria orgânica nessa área devido o acréscimo de temperatura da intrusão.

Os elementos Co, Cu, Zn, Y, Cd, In, W, Pb não apresentam padrão definido. Enquanto os elementos As, Mo, Ag, Sb, Te, Re e Tl demonstram comportamento constante ao longo da estratigrafia, sendo observadas apenas variações de concentração pontuais na amostra 19- 147. Têm anomalias positivas na amostra 19-147 Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Te, Ba, Re, Tl, Pb, Th, Bi e U, e anomalias negativas Sc, Cr, Ni, Ga, Rb, Y, Zn, Nb, Cs, Hf e W.



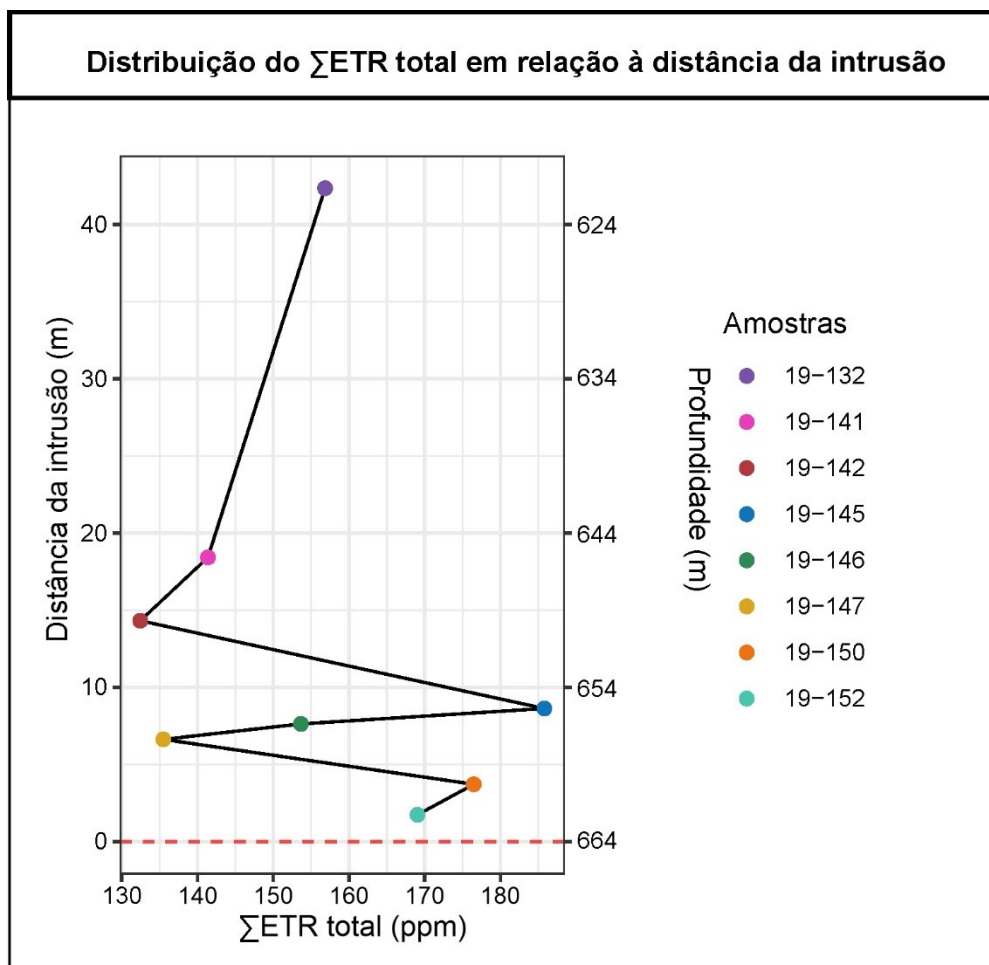
**Figura 18** - Distribuição dos elementos menores em relação à distância da intrusão e da profundidade das amostras.

## Elementos terras raras

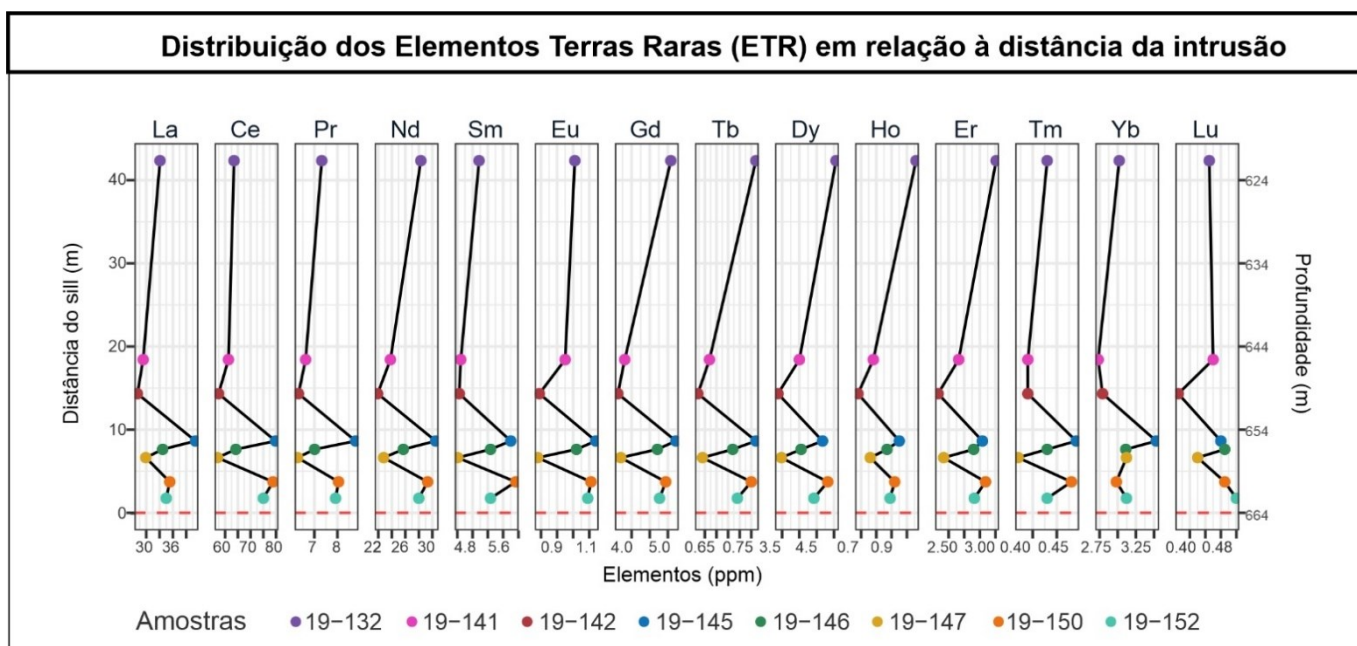
Os elementos terras raras (ETR) se comportam, em geral, de forma homogênea, sem padrão de enriquecimento ou empobrecimento em relação à distância da intrusão (Figura 19,20 e 21). O somatório dos ETR ( $\Sigma$ ETR total) apresenta valor mínimo de 132,44 ppm na amostra 19-142 e máximo de 185,79 ppm na amostra 19-145. Até 15 m da intrusão foi observado uma leve perturbação do valor de somatório com um padrão irregular (Figura 19).

Quando dispostos individualmente na estratigrafia, apenas o elemento Lutécio (Lu) apresenta leve enriquecimento proximal nos primeiros 15 m (Figura 20). E de forma geral todos os elementos apresentam mesmo padrão de comportamento, como uma concentração reduzida nas amostras 19-142 e 19-147. Enquanto as amostras 19-145 e 19-150 apresentam picos positivos de concentração em todos os elementos (Figura 20).

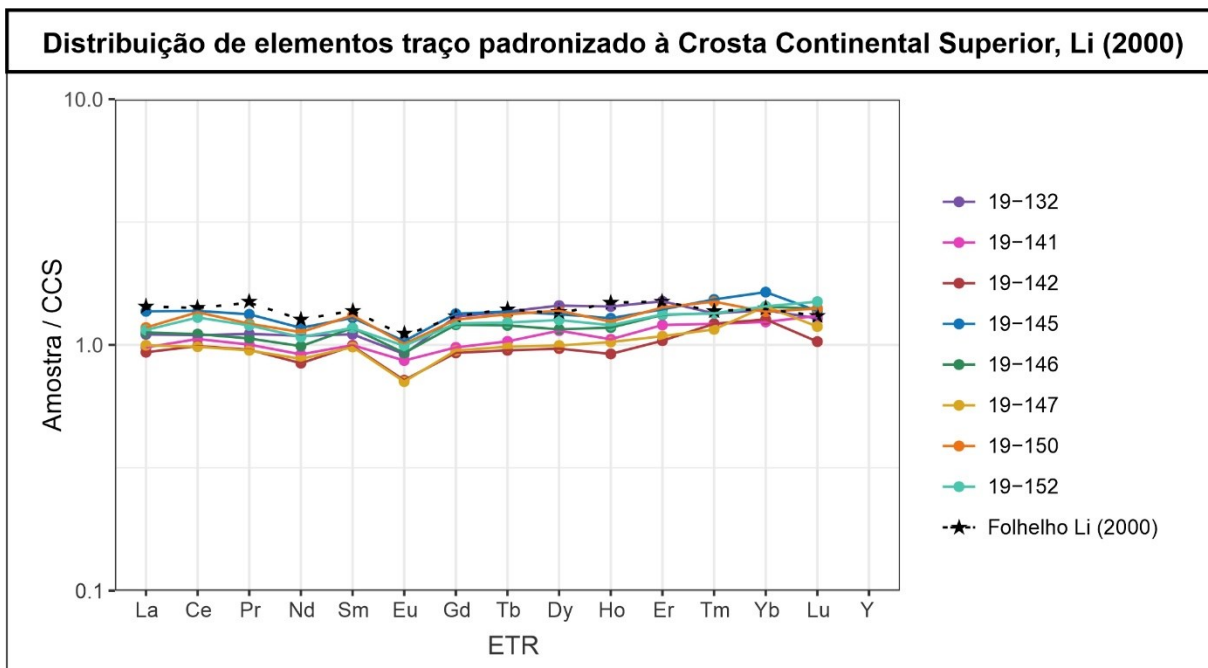
Na figura 21 estão plotados em um diagrama multielementar (*spidergram*), os valores de ETR das amostras padronizadas por valores de crosta continental superior (CCS) (Li, 2000). As amostras foram comparadas com valores de folhelhos, publicado por Li (2000) em uma revisão da composição de sedimentos marinhos, que foram utilizados nesse trabalho como material de referência. Os resultados indicam que as amostras são levemente depletadas em relação ao folhelho padrão, Li (2000), mas que de forma geral acompanham os valores do material de referência. Não foi possível, no entanto, identificar um comportamento diferente entre as amostras mais próximas ou mais afastadas da intrusão.



**Figura 19** - Distribuição do  $\Sigma$ ETR total por amostra, em relação à distância da intrusão.



**Figura 20** - Distribuição de elementos terras raras (ETR) em relação à distância da intrusão.



**Figura 21** - Distribuição de elementos terras raras (ETR) padronizados à crosta continental superior de Li, 2000.

## 6 DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentadas as discussões acerca dos dados obtidos nesse trabalho. Apontando as principais feições petrográficas e mineralógicas observadas, seguindo pela análise dos dados geoquímicos e finalizando com integração e interpretação.

### 6.1 Diagênese e metamorfismo de contato

A partir do levantamento dos perfis litológico, petrográfico e difratometria de raio-x, foram definidos dois intervalos principais do testemunho de sondagem. A zona carbonática referente a porção inferior composta principalmente por carbonatos contendo processos secundários de transformação mineral, e a zona siliciclástica- carbonosa que compõe porção superior composta por siltitos, argilitos e folhelhos e têm a prevalência de processos de diagênese rasa e de soterramento.

A zona carbonática, está disposta a até 1 m da intrusão e se caracteriza como uma rocha marrom clara à escura com predomínio de material carbonático descrito nesse trabalho como fácies heterolito (Ht). As rochas dessa zona apresentam feições de compactação química (*stylolitos*) e têm como característica principal uma paragênese secundária que sugere metamorfismo de contato, abordada adiante.

A zona siliciclástica- carbonosa se situa na porção superior acima do 1 m da zona carbonática. As amostras dessa zona correspondem um intervalo entre 2 e 42 m de distância da intrusão. A caracterização dessa zona contou com técnicas de microscopia e DRX. Evidenciou-se nessa zona a consistência de características primárias, como a intercalação de argila e silte com variação na abundância de material orgânico. Nesse trabalho colocadas como fácies siltito e argilito (Fh) e folhelho maciço (Fm). Foram descritas em ambas às fácies laminações milimétricas com silte preservadas e a ocorrência de matéria orgânica. Nessa zona são abundantes materiais de diagênese rasa, como níveis com pirita framboidal, principalmente associadas às porções ricas em MO.

A zona siliciclástica não apresentou relevantes transformações secundárias, dessa forma sua mineralogia foi interpretada como sendo predominantemente de fonte detrítica e diagenética. Foram definidas por meio de DRX minerais tais como a illita, clorita e caulinita, ambos não registrando zonalidade quanto à distância da intrusão. Minerais tais como: quartzo, plagioclásio e subordinadamente feldspato potássico, foram confirmados em microscopia eletrônica como os clastos detríticos tamanho silte que compõe as laminações das amostras. Nota-se a presença de fluorapatita tamanho areia média, com morfologia similar a bioclastos na lâmina I - 649. No entanto essa fase mineral não foi encontrada nas análises de DRX (Figura 15), possivelmente pela variação na ordem de milímetros nas amostras.

O quadro 1 apresenta a paragênese mineral e processos relacionados aos efeitos diagenéticos e metamórficos na zona carbonática e zona siliciclástica-carbonosa. Processos relacionados à diagênese rasa foram definidos na zona siliciclástica-carbonosa, como a ocorrência de níveis com pirita framboidal. Como feição secundária, possivelmente associadas aos efeitos do evento intrusivo, foram descritas venulações de calcita milimétricas ao longo de toda zona siliciclástica-carbonosa.

A zona carbonática foi caracterizada pela predominância de feições de transformação metamórfica. Isso se justifica pela alta reatividade natural do seu componente primário (carbonatos) em contato direto com a intrusão de diabásio. No entanto observou-se em petrografia feições de deposição como a intercalação dos carbonatos com lâminas milimétricas de argilito e feições diagenéticas de soterramento como a compactação química, *stylolitos*. A fase carbonática encontrada nessa zona é exclusivamente calcita. Na lâmina I-664 (mais próxima à intrusão) a calcita ocorre exclusivamente de forma homogênea. Enquanto, na lâmina I 663, ocorrem calcitas com inclusões de um aluminossilicato hidratado de magnésio, cálcio e ferro e calcita homogênea em veios subverticais.


Destacam-se nessa zona a ocorrência de minerais associados às transformações provocadas pelo contato com a intrusão. A calcopirita, ocorre exclusivamente na lâmina I-664, sempre associada a um filossilicato rico em K e Mg. Ocorre também cristais pirita subédrica, denominada pirita em peneira por



apresentar porosidade em seu núcleo, preenchida por calcita. Na amostra I-664 a pirita em peneira está sempre associada à veios de serpentina. Enquanto na I-663 essa pirita acompanha veios subverticais de calcita e às laminações incipientes. Foram descritos ainda cristais silicatados ricos em cálcio e magnésio, de hábito correspondente ao diopsídio.

As feições sedimentares descritas nas fácies siliciclásticas, Fh e Fm, da zona siliciclástica- carbonosa, estão de acordo com descrições da Formação Irati em trabalhos que lidam com essa formação com nenhuma influência termal (Holanda *et al.*, 2016; Holz *et al.*, 2010; Xavier *et al.*, 2018). A preservação de estruturas como laminações em um intervalo tão próximo a intrusão é corroborado pelos dados obtidos por Anjos e Guimarães (2008). Nesse trabalho os autores também destacam a ausência de dolomita nas rochas carbonática, defendendo a tese de que a mesma foi decomposta para a formação de minerais metamórficos como talco, calcita e serpentina. Desses minerais somente o talco não foi identificado nesse trabalho.

Além disso a ocorrência de piroxênio é destacada no trabalho de Anjos e Guimarães (2008) como marcador de uma zona de metamorfismo de contato à 1 m da porção superior da soleira, posição equivalente a encontrada nesse trabalho. A ocorrência de piroxênio mais cálcico apenas nas porções da rocha ricas em calcita, é justificado pela disponibilidade de Ca necessário para a estabilização desse mineral.

FEIÇÕES E MINERAIS	DIAGÊNESE		METAMORFISMO DE CONTATO/ HIDROTHERMALISMO
	Rasa	Soterramento	
Compactação mecânica	—————		
Pirita Frambroidal	—		
Compactação química com <i>stylolitos</i>		—————	
Calcopirita			—————
Argilo mineral (K- Mg)			—————
Serpentina			—————
Piroxênio			—————
Pirita em peneira			—————
Venulação de calcita			————— —————
			

**Quadro 1-** Paragênese mineral e processos relacionados.

## 6.2 Halo de alteração geoquímica

Os resultados das análises geoquímicas demonstraram variações no comportamento dos minerais em uma amplitude de até 15m, enquanto as transformações metamórficas, a nível petrográfico, estão exclusivamente no intervalo com no máximo 1 m de distância da intrusão. As análises foram realizadas apenas na zona silicástica-carbonosa e estão dispostos no Quadro 2. A partir da análise desses resultados foi possível a identificação de dois grupos de elementos a partir de seus comportamentos proximais, um com comportamento de enriquecimento, e outro com comportamento de empobrecimento. Esses ainda subdivididos entre os elementos que apresentam esse comportamento em até 10 m e os com comportamento até 15 m de distância da intrusão.

A descrição de enriquecimento proximal de elementos com afinidade geoquímica com a intrusão, tais como os elementos Li, Ni, V, Cr e Hf, sugerem que esse enriquecimento seja resultado do aporte dos mesmos pela intrusão. Já quanto ao empobrecimento de elementos como Ba, Hg e S, que possuem alta afinidade com a matéria orgânica, sugere-se um processo lixiviação relacionado

à mobilidade desses elementos, e/ou degradação da matéria orgânica quando afetada pelo aporte termal da intrusão.

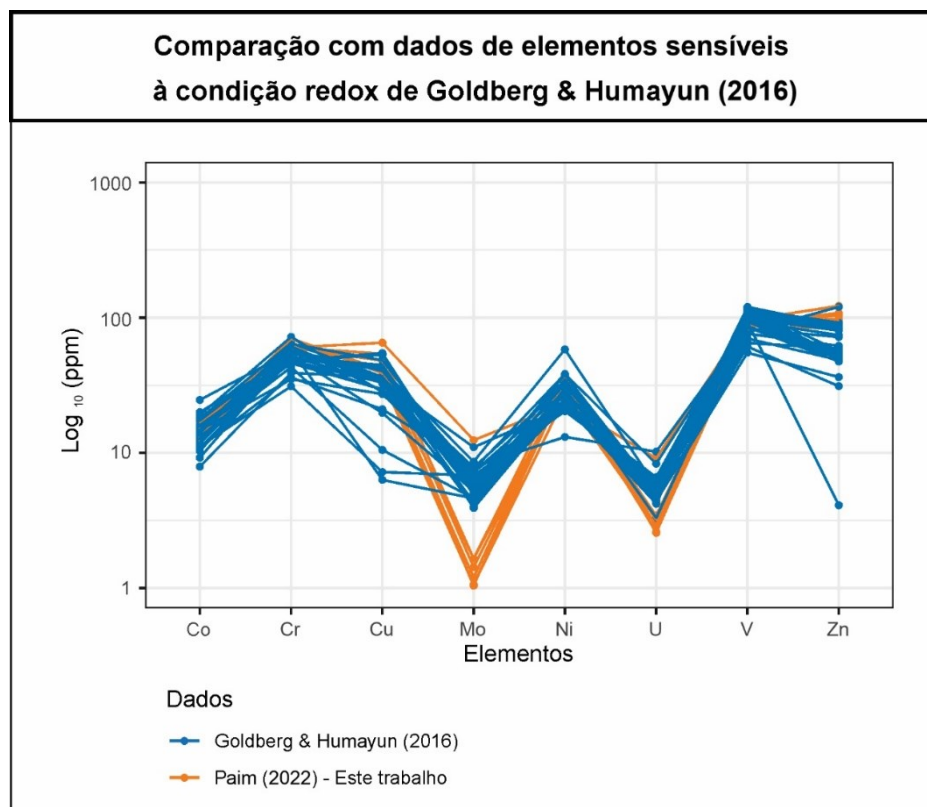
Identificou-se também um grupo de elementos que apresentam valores anômalos para a amostra 19-147. Dados de carbono orgânico total (COT) cedidos pelo Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS, já indicavam valores anômalos de para essa amostra, quando comparadas com o restante dos pontos amostrados (Figura 5). Evidencia-se a correlação de elementos metálicos com anomalia positiva, que possivelmente relacionados a uma sulfetação digenética associada à matéria orgânica. Nessa amostra os elementos cobre e molibdênio, que são sensíveis à variações nas condições redox, apresentam intensa anomalia positiva.

COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS						
Elementos	Enriquecimento proximal		Empobrecimento proximal		Anômalos na 19-147	
	Até ~ 10 m	Até ~ 15 m	Até ~ 10 m	Até ~ 15 m	positiva	negativa
<b>Maiores</b>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO Na <sub>2</sub> O	C LOI	K <sub>2</sub> O	CaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O
<b>Menores</b>	TiO <sub>2</sub> *		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	TiO <sub>2</sub>
<b>Traço</b>	Li Ni**	Sc V Cr Ga Zr Nb Hf Ta	In Ba Hg Bi	Se** Rb Sr	Co Cu Zn As Se Mo Ag Cd In Sb Te Ba Re Tl Pb Th Bi U	Sc Cr Ni Ga Rb Y Zr Nb Cs Hf W
* Até ~ 5 m			** Até ~ 7 m			

**Quadro 2** – Comportamento dos elementos maiores, menores e traço em relação a distância da intrusão e comportamento na amostra 19-147.

A fins comparativos os elementos sensíveis a condição redox (Co, Cr, Cu, Mo, Ni, U, V, e Zn) foram comparados com as valores obtidos por Goldberg e Humayun (2016) para amostras com COT semelhante (menor que 1,5%) (Figura 22). Esses autores fizeram uma amostragem sistemática da Formação Irati, evitando amostras próximas de intrusões. Dessa forma a avaliação do *spidergram* considerou os dados desses autores como pertencendo a dados da Formação Irati sem efeito de intrusões. Destaca-se na figura 22 que os elementos Mo e U, que já apresentavam anomalia negativa nos dados da Formação Irati sem efeito de intrusivas, tem intensidade acentuada no grupo de amostras desse trabalho. De acordo com Goldberg e Humayun (2016) as condições atuantes no Mar Irati resultam no padrão encontrado para Mo e U, as amostras coletadas em até 40 m da intrusão apresentam valores mais baixos de Mo e U. Sendo a origem dessa variação: I) uma efeito deposicional, em que essas amostras representam um momento de baixa produtividade orgânica, ou II) resultante do aporte térmico da intrusão, com uma mobilização desses esses elementos a até 40 m distantes da intrusão.

Mesmo que acompanhando a tendência geral, nota-se um leve enriquecimento de cobre, níquel e vanádio nas amostras coletadas em até 42 m da intrusão de diabásio. Esses elementos são compatíveis à composição de um magma basáltico, dessa forma, a elevação geral desses elementos em relação à amostras “inalteradas”, sugere aporte desses a partir da intrusão. Ainda no diagrama da figura 22 observa-se uma amostra anômala nos dados encontrados nesse trabalho, refere-se a amostra 19-147. No entanto, o comportamento dessa amostra é concordante com as amostras de Goldberg e Humayun (2016) quando selecionados os dados com COT superior à 1,5%.



**Figura 22** – Distribuição de elementos traço sensíveis às condições redox comparando com valores Formação Irati de Goldberg & Humayun (2016)

Utilizando como base comparativa os dados de Zhang e colaboradores (2020) que avaliam a influência de intrusões em carvões da China se destaca os seguintes resultados com concordantes com os dados desse trabalho: a depleção acentuada de Hg e Se próximo ao contato, enriquecimento proximal de V, a baixa mobilidade dos ETR. Devida a diferenças na rocha encaixante, reduzida espessura da intrusão utilizada no trabalho citado maiores relações não puderam ser observadas.

### 6.3 Integração dos dados

A integração dos resultados discutidos nas seções anteriores acerca da paragênese mineral e variações geoquímicas encontradas permite estabelecer alguns comportamentos, como a zonalidade na influência da intrusão de acordo com a litologia. Baseado na petrografia na zona de contato e de Anjos & Guimarães (2008), sugere-se que o processo responsável pela formação dos minerais é o metamorfismo de contato. A presença de piroxênio,

e sua temperatura de cristalização, sugerem que a temperatura no contato teria atingido pelo menos temperaturas entre 300°C e 500°C. Porém com os dados de amplitude do efeito, marcado também por variações nos padrões de elementos químicos, não se descarta a possibilidade de que o hidrotermalismo também seja um processo atuante.

A inexistência de paragênese metamórfica nas rochas situadas na zona siliciclástica carbonosa não impossibilita a existência de sinal da influência da intrusão nesse intervalo. Os dados geoquímicos dessas amostras demonstram padrões de enriquecimento e empobrecimento proximal de até 15 m.

Levando-se em conta a espessura de 35 m do diabásio e a observação de influência em até 15 m distante da intrusão, estima-se que o halo de influência tem aproximadamente 40% da espessura do diabásio. Resultado coerente com a bibliografia que coloca a possibilidade do intervalo de influência ser entre 30% e 200% a depender das características da rocha encaixante, como a permeabilidade (Aarnes *et al.*, 2010).

## 7 CONCLUSÕES

Para a avaliação da influência térmica de uma intrusão de diabásio com 35 m na Formação Irati, foram coletadas 9 amostras ao longo de 42 metros da encaixante. E nessas amostras realizadas análises de elementos maiores, menores e traço, definidas fases minerais por Difratomia de Raios X e caracterização petrográfica. Os resultados obtidos puderam levar as seguintes conclusões:

- ❖ Sugere-se metamorfismo de contato e um halo de influência da intrusão com amplitude de até a 15 m, correspondente a aproximadamente 40% da espessura do diabásio;
- ❖ Foram encontrados efeitos diferentes de acordo com a distância e reatividade das litologias da encaixante, sendo eles: variação mineralógica proximal (até 1 m) na zona carbonática e o predomínio de variação geoquímica na zona siliciclástica –carbonosa (até 15 m);
- ❖ Destaca-se a ocorrência de minerais como piroxênio, serpentina, pirita e um argilomineral de potássio e magnésio, em até 1m da intrusão que sugerem metamorfismo de contato;
- ❖ O halo de alteração geoquímica se estende até 15 m, com enriquecimento de elementos como Li, Ni, V e Cr sugerindo aporte desses elementos a partir da intrusão. Já o empobrecimento em elementos como Ba, Hg e S indicam processo de lixiviação relacionado à mobilidade desses elementos quando afetados pelo aporte termal da intrusão.

## REFERÊNCIAS

- Aarnes, I.; Svensen, H.; Connolly, J. A.D.; Podladchikov, Y.Y. How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, n. 24, p. 7179–7195, 2010.
- Aarnes, I.; Svensen, H., Polteau, S.; Planke, S. Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chemical Geology*, v. 281, n. 3–4, p. 181–194, 2011.
- Aarnes, I.; Planke, S.; Trulsvik, M.; Svensen, H.; Contact metamorphism and thermogenic gas generation in the Vøring and Møre basins, offshore Norway, during the Paleocene–Eocene thermal maximum. *Journal of the Geological Society*, v. 172, n. 5, p. 588–598, 2014.
- Abanda, P. A. & Hannigan, R. E. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales. *Chemical Geology*, v. 230, n. 1–2, p. 42–59, 2006.
- Abraham-A., R. M & Tassinari, C. C. G. CO<sub>2</sub> storage algorithms involving the hybrid geological reservoir of the Irati formation, Parana Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 112, n. March, p. 103504, 2021.
- Anjos, C. W. D. D. & Guimarães, E. M. Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, n. 4, p. 629–641, 2008.
- Araújo, L. M. D. 2001. *Análise da Expressão Estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências depocionais Irati*. Porto alegre, 342p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Ardakani, O. H.; Chappaz, A.; Sanei, H., Mayer, B. Effect of thermal maturity on remobilization of molybdenum in black shales. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 449, p. 311–320, 2016.
- Bastos, L. P. H.; Rodrigues, R.; Pereira, E.; Bergamaschi, S.; Alferes, C. L. F.; Augland, L.E.; Domeier, M.; Planke, S.; Svensen, H. H. The birth and demise of the vast epicontinental Permian Irati-Whitehill sea: Evidence from organic geochemistry, geochronology, and paleogeography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 562, n. July 2020, 2021.
- Bertolini, G.; Hartley, A. J.; Marques, J. C.; Healy, D.; Frantz, J. C. The effects of basaltic lava



flows on the petrophysical properties and diagenesis of interbedded aeolian sandstones: an example from the Cretaceous Paraná Basin, Brazil. *Petroleum Geoscience*, v. 27, n. 2, p. petgeo2020- 036, maio 2021.

Bicca, M.M.; Kalkreuth, W.; da Silva, T.F.; de Oliveira, C.H.E.; Genezini, F.A. Thermal and depositional history of Early-Permian Rio Bonito Formation of southern Paraná Basin – Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 228, n. June, p. 103554, 2020.

BJORLYKKE, K. *Petroleum Geoscience*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.

Cioccari, G. M. 2018. Interpretação Geoquímica E Modelagem Térmica Na Geração Atípica De Hidrocarbonetos – Um Exemplo Na Formação Irati, Bacia Do Paraná. Porto alegre, 205p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Cioccari, G. M. & Mizusaki, A. M. P. Sistemas Petrolíferos Atípicos Nas Bacias Paleozoicas Brasileiras – Uma Revisão. *Geosciences = Geociências*, v. 38, n. 2, p. 367–390, 2019.

De Oliveira, S. B.; Rocha, H. V.; Tassinari, C. C. G. 3D geochemical characterization of organic-rich shales of the Irati Formation, Paraná Sedimentary Basin: New perspective for CO<sub>2</sub> geological storage in southeastern Brazil. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 114, n. January, p. 103563, 2022.

Finkelman, R.B.; Bostick, N.H.; Dulong, F.T.; Senftle, F. E.; Thorpe, A. N. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado. *International Journal of Coal Geology*, v. 36, n. 3–4, p. 223–241, 1998.

Galushkin, Y. I. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: A possible mechanism of intrusion. *Organic Geochemistry*, v. 26, n. 11–12, p. 645–658, 1997.

Goldberg, K. & Humayun, M. Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, v. 46, n. 3, p. 377–393, 2016.

Holanda, W.; Bergamaschi, S.; Santos, A. C. d.; Rodrigues, R.; Bertolino, L.C. Characterization of the Assistência Member, Irati Formation, Paraná Basin, Brazil: Organic Matter and Mineralogy / Caracterização Do Membro Do Assistência, Formação Irati, Bacia Do Paraná, Brasil: Matéria Orgânica E Mineralogia. *Journal of Sedimentary Environments*, v. 3, n. 1, p. 36–45, 2016.

Holanda, W.; Santos, A.C.; Nogueira, C.C.; Bertolino, L.C.; Bergamaschi, S.; Rodrigues, R.;

Costa, F.D. Effects of Igneous Intrusion on the Mineralogical Content of Irati Formation, Paraná Basin, in Sapopema (Pr), Southern Brazil. *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4, n. 3, p. 350–360, 2019.

Holz, M. Sequence stratigraphy of a lagoonal estuarine system - an example from the lower Permian Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. *Sedimentary Geology*, v. 162, n. 3–4, p. 305–331, 2003.

Holz, M.; França, A. B.; Souza, P. A.; Iannuzzi, R.; Rohn, R. 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*, v. 29, n. 2, p. 381–399, 2010.

Li, X.; Wang, Q.; Zhang, W.; Yin, H. Contact metamorphism of shales intruded by a granite dike: Implications for shale gas preservation. *International Journal of Coal Geology*, v. 159, p. 96–106, 2016.

Li, Yuan-Hui. "A compendium of geochemistry." *A Compendium of Geochemistry*. Princeton University Press, 2022.

López, L.; Lo Mónaco, S.; Kalkreuth, W.; Peralba, M.C.R. Assessment of the depositional environment and source rock potential of permian shales, siltstones and coal seams from the Santa Terezinha Coalfield, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 94, n. March, p. 102227, 2019.

Mabecua, F. J. 2018 *Avaliação do Potencial para Shale gas e Shale oil dos Folhelhos negros da Formação Irati na Região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil*. São Paulo, 180p. : Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Energia, Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo.

Machado, F. B.; Nardy, A. J. R.; Oliveira, M. A. F. De. Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóicas de parte da borda leste da bacia do Paraná no estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, n. 1, p. 64–80, 2007.

Maraschin, A. & Ramos, A. Breve Abordagem Histórica Sobre O Potencial Energético Dos Folhelhos Da Formação Irati (Bacia Do Paraná) No Estado Do Rio Grande Do Sul. *Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul*, v. 0, n. 25, p. 174–183, 2015.

Martins, C.M.S.; Cerqueira, J.R.; Ribeiro, H.J. P.S.; Garcia, K. S.; da Silva, N.N.; Queiroz, A.F.S. Evaluation of thermal effects of intrusive rocks on the kerogen present in the black shales of Irati Formation (Permian), Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 100, n.

March, p. 102559, 2020.

Milani, E.J.; Gonçalves De Melo, J.H.; De Souza, P.A.; Fernandes, L.A.; França, A.B. Bacia do paraná. *Boletim de Geociencias da Petrobras*, v. 15, n. 2, p. 265–287, 2007.

Milani, E. J.& Ramos, V. A. Paleozoic orogenies in southwestern Gondwana and the subsidence cycles of the Parana Basin. Orogenias paleozoicas no dominio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidencia da bacia do Parana. *Revista Brasileira de Geociencias*, v. 28, n. 4, p. 473–484, 1998.

Milani, E. J.& Zalán, P. V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, v. 22, n. 3, p. 199–205, 1999.

Morford, J. L.; Russell, A. D.; Emerson, S. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. *Marine Geology*, v. 174, n. 1–4, p. 355–369, 2001.

Moura, H.; Suárez-Ruiz, I.; Marques, M. M.; Ribeiro, J.; Cunha, P. P.; Flores, D. Influence of magmatic fluids on the organic and inorganic fractions of coals from the Pe arroya-Belmez-Espiel Basin (Spain). *International Journal of Coal Geology*, n. December 2019, 2021.

Muirhead, D. K.; Bowden, S. A.; Parnell, J.; Schofield, N. Source rock maturation owing to igneous intrusion in rifted margin petroleum systems. *Journal of the Geological Society*, v. 174, n. 6, p. 979–987, 2017.

Ramos, A. S.; Rodrigues, L.F.; de Araujo, G.E.; Pozocco, C.T.M.; Ketzer, J.M.M.; Heemann, R.; Lourega, R.V. Geochemical Characterization of Irati And Palermo Formations (Paraná Basin-Southern Brazil) for Shale Oil/Gas Exploration. *Energy Technology*, v. 3, n. 5, p. 481–487, 2015.

Rossetti, L.; Lima, E.F.; Waichel, B.L.; Hole, M.J.; Sim es, M.S.; Scherer, C.M.S. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 355, p. 98–114, 2018.

Santos, R.V.; Souza, P.A.; de Alvarenga, C.J.S.; Dantas, E.L.; Pimentel, M.M.; de Oliveira, C.G.; de Araújo, L.M. Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, v. 9, n. 4, p. 456–463, 2006.

Santos, R.V.; Dantas, E.L.; Oliveira, C.G.; Alvarenga, C.J.S.; Anjos, C.W. D.; Guimarães, E.M.; Oliveira, F.B. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 28, n. 1, p. 14–24,

2009.

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., 1974, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, SBG, v. 1, p. 41-66.

Schutter, S. R. Hydrocarbon occurrence and exploration in and around igneous rocks. *Geological Society Special Publication*, v. 214, p. 7–33, 2003.

Thiede, D. S. & Vasconcelos, P. M. Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  results. *Geology*, v. 38, n. 8, p. 747–750, 2010.

Thomaz Filho, A.; Mizusaki, A. M. P.; Antonioli, L. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. *Marine and Petroleum Geology*, v. 25, n. 2, p. 143–151, 2008.

Tribouillard, N.; Algeo, T.J.; Lyons, T.; Riboulleau, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, v. 232, n. 1–2, p. 12–32, 2006.

Xavier, P.L.A.; Silva, A.F.; Soares, M.B.; Horn, B.L.D.; Schultz, C. L. Sequence stratigraphy control on fossil occurrence and concentration in the epeiric mixed carbonate-siliciclastic ramp of the Early Permian Irati Formation of southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 88, n. October 2017, p. 157–178, 2018.

Zhang, B.; Chen, J.; Sha, J.; Zhang, S.; Zeng, J.; Chen, P. Geochemistry of coal thermally-altered by igneous intrusion: A case study from the Pansan Coal Mine of Huainan Coalfield, Anhui, Eastern China. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 213, n. September 2019, p. 106532, 2020.

## **ANEXO 1 – Relatório DRX - UFRGS**

## RESULTADOS DAS ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)

AMOSTRAS: 19-132; 19-142; 19-146; 19-150

### 1 MÉTODO DO PÓ:

Na amostra em pó o material pulverizado ou desagregado é depositado em um porta amostra específico para pó procurando-se preservar a desorientação das partículas onde todos os minerais ou estruturas cristalinas são analisados.

Os minerais e/ou fases cristalinas são identificados através da medida das distâncias interplanares (valores de “d”) e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas.

### 2 MÉTODO ORIENTADO

Preparação das amostras e separação das frações predominando < 4 µm.

As amostras orientadas foram preparadas conforme o seguinte procedimento:

- Desagregação por agitação durante 14 horas em agitador orbital;
- Desagregação por ultrassom de ponteira durante 5 min com amostra em solução;
- Estabilização da temperatura para controle da viscosidade do fluido;
- Cálculo do tempo de decantação respectivo de cada fração de acordo com a Lei de Stokes. O processo de decantação normal foi utilizado para separar da amostra a fração < 4 µm. O tempo estipulado para essa fração foi de 1h 12min 51s;
- Preparação de lâminas delgadas orientadas por pipetagem.

Neste processo, privilegiam-se as faces (001) para a identificação de argilominerais, chamando-se a amostra de orientada natural.

A amostra orientada natural é saturada com etileno glicol para verificar a existência ou não de argilominerais expansivos, passando a ser chamada amostra glicolada.

A amostra orientada natural também é aquecida a 550°C durante duas horas para avaliar argilominerais que colapsam a sua estrutura nestas condições

(ex.: argilominerais do Grupo das Caulinitas) permitindo uma identificação mais precisa. Passa a ser chamada amostra calcinada.

### 3 METODOLOGIA DE ANÁLISE

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada em dois difratômetros de raios X marca Siemens (BRUKER AXS), um modelo D5000 ( $\theta$ -2 $\theta$ ) e outro modelo D5000 ( $\theta$ - $\theta$ ) equipados com

tubo de ânodo fixo de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 30 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário.

As amostras em pó foram analisadas no intervalo angular de 2 a 72° 2 $\theta$  em passo de 0.02°/1s utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 2 mm e 0.2 mm no detector.

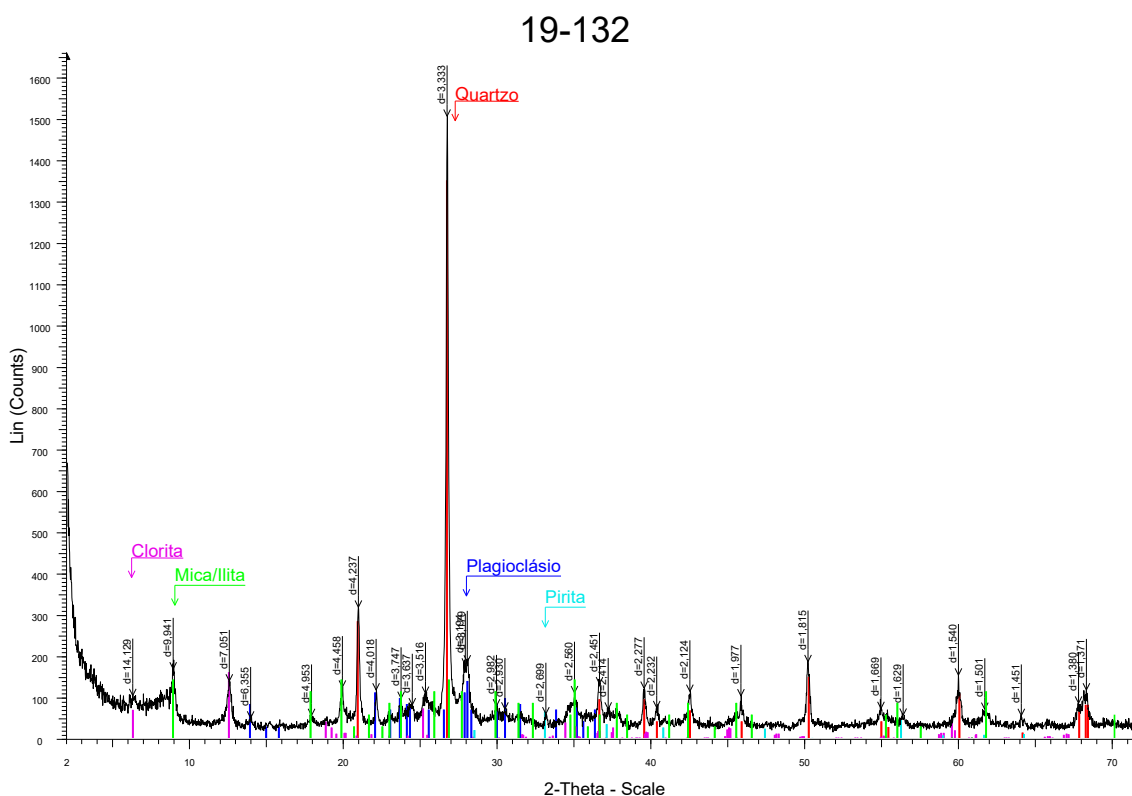
A amostra orientada natural e a amostra calcinada foram analisadas no intervalo angular de 2 a 32° 2 $\theta$  em passo de 0.02°/2s, e em algumas análises 0.02°/5s, utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 2 mm e 0.2 mm no detector.

A amostra glicolada foi analisada no intervalo angular de 2 a 32° 2 $\theta$  em passo de 0.02°/3s, e em algumas análises 0.02°/6s, utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 2 mm e 0.2 mm no detector.

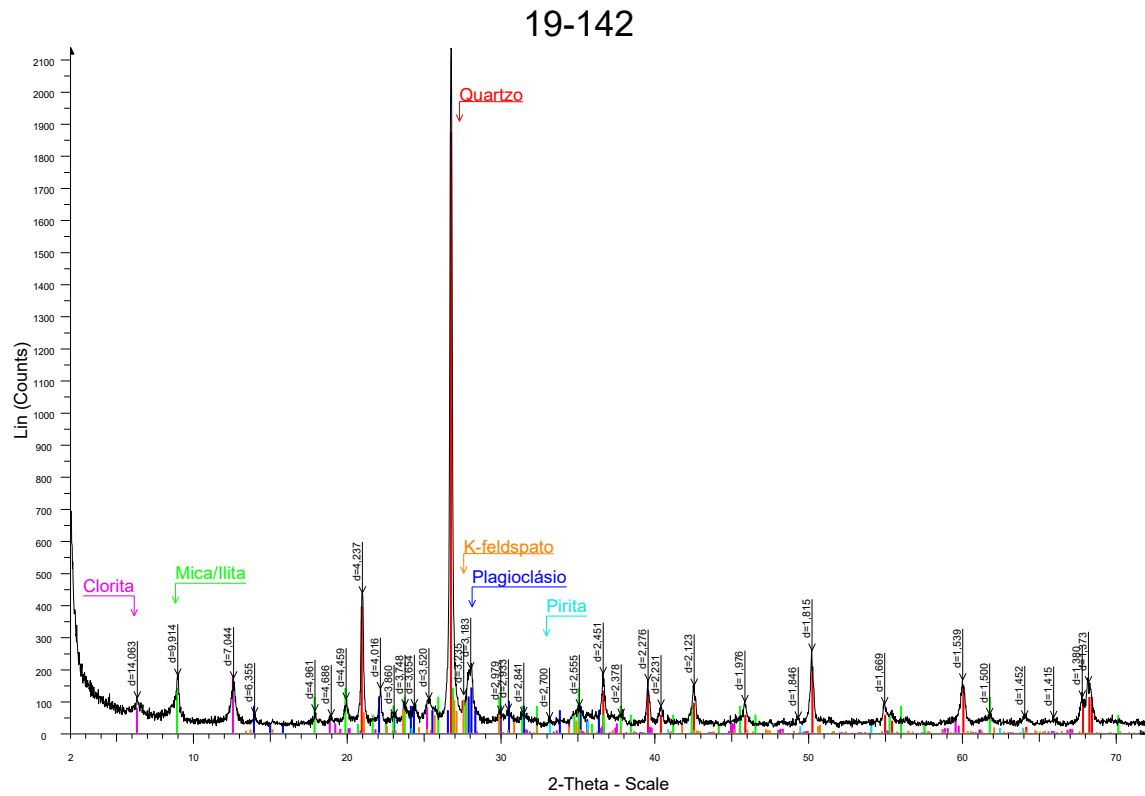
#### 4 RESULTADOS:

##### 4.1 Amostras em Pó (Rocha Total)

Análises de Rocha total com semi-quantificação de fases das amostras:



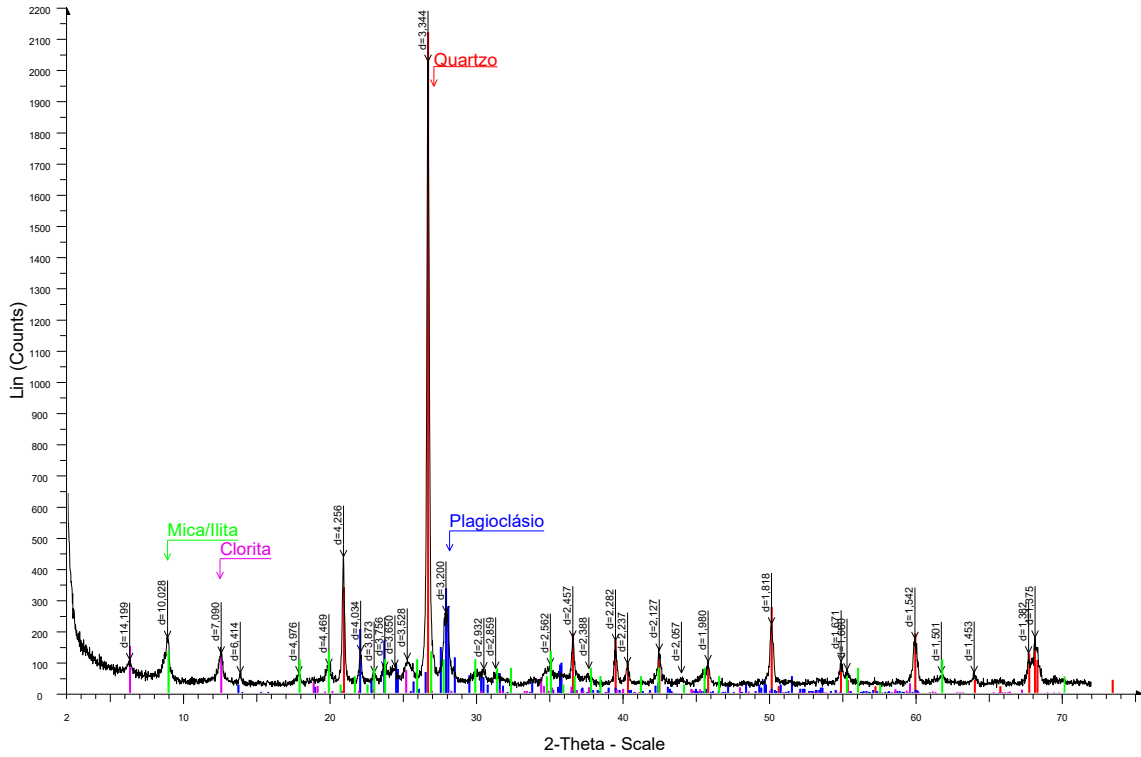
Fases minerais	Ficha cristalográfica ICSD*	Aproximação – Semi Quantitativa (%)
Quartzo	01-085-1054	54
Clorita	01-085-2163	8
Plagioclásio	01-084-0982	25
Mica/Ilita	00-002-0056	11
Pirita	00-042-1340	2



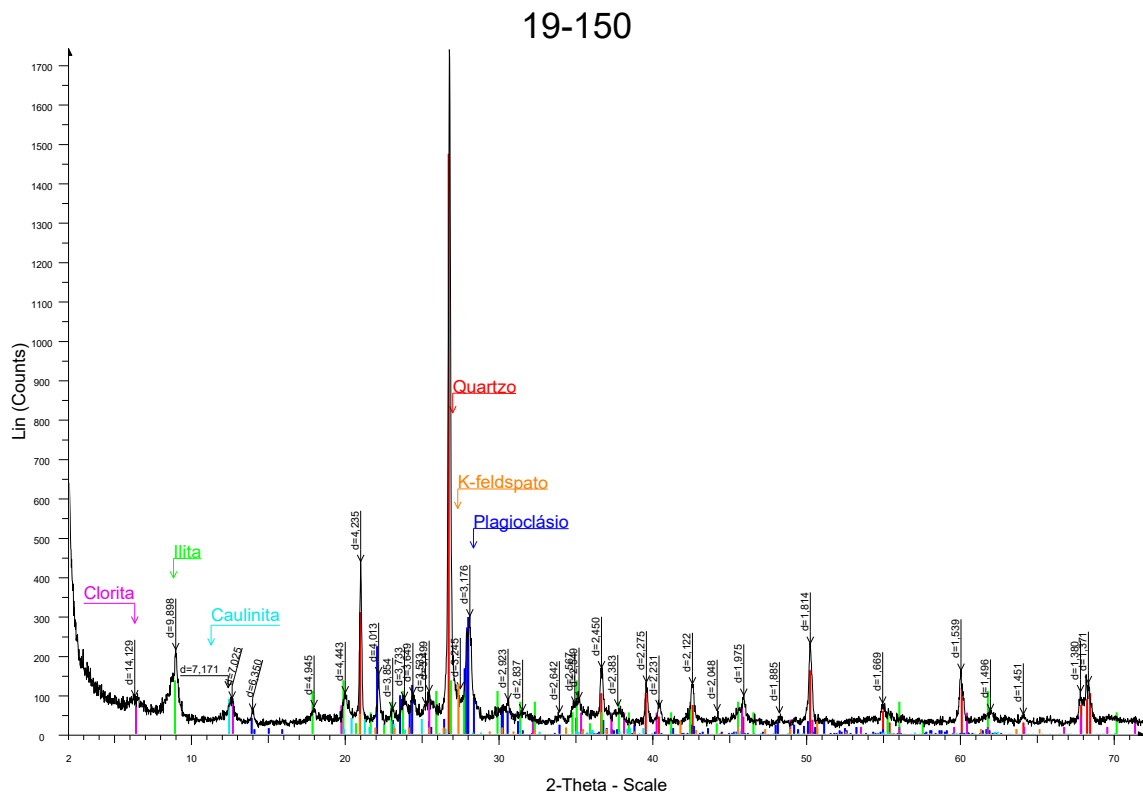
Fases minerais	Ficha cristalográfica ICSD*	Aproximação – Semi Quantitativa (%)
Quartzo	01-085-1054	54
Clorita	01-085-2163	7
Plagioclásio	01-084-0982	22
Mica/Ilita	00-002-0056	10
Pirita	00-042-1340	1
K-feldspato	01-071-1540	6



19-146



Fases minerais	Ficha cristalográfica ICSD*	Aproximação – Semi Quantitativa (%)
Quartzo	01-085-1054	55
Clorita	01-085-2163	5
Plagioclásio	01-084-0982	29
Mica/Ilita	00-002-0056	11



Fases minerais	Ficha cristalográfica ICSD*	Aproximação – Semi Quantitativa (%)
Quartzo	01-085-1054	44
Clorita	01-085-2163	4
Plagioclásio	01-084-0982	30
Mica/Ilita	00-002-0056	11
Caulinita	01-083-0971	5
K-feldspato	00-003-0471	6

#### 4.2 Amostras Orientadas (Método Orientado)

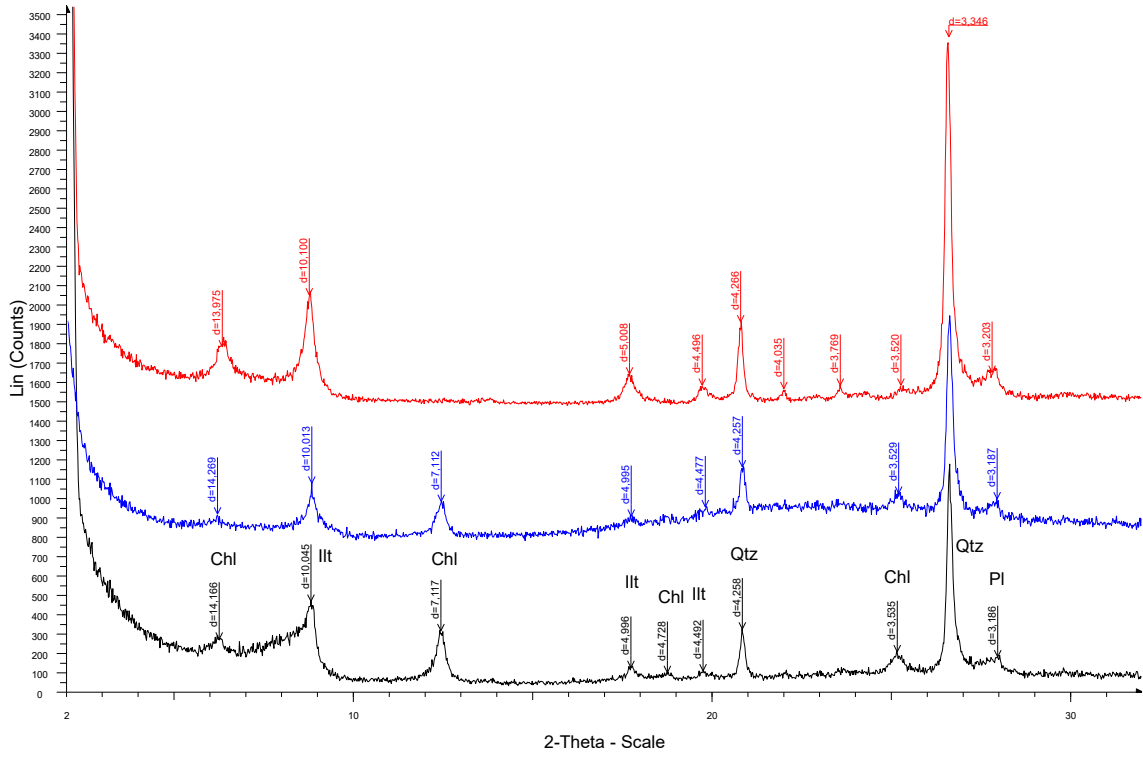
NATURAIS (**Preto**)

SATURADAS COM ETILENOGLICOL (**Azul**)

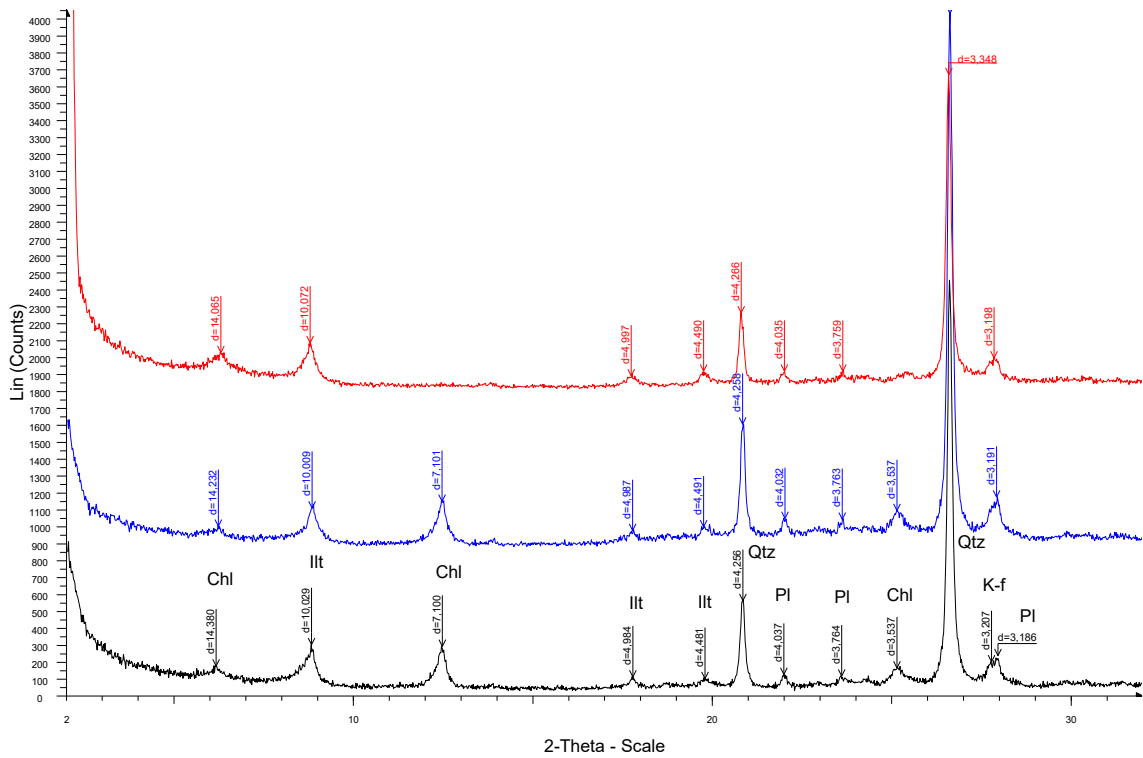
CALCINADAS A 550º/2 HORAS (**Vermelho**)

Lista de abreviações	
Qtz	Quartzto
K-f	K-feldspato
Pl	Plagioclásio
Ill	Ilita
Chl	Clorita
Py	Pirita
K	Caulinita

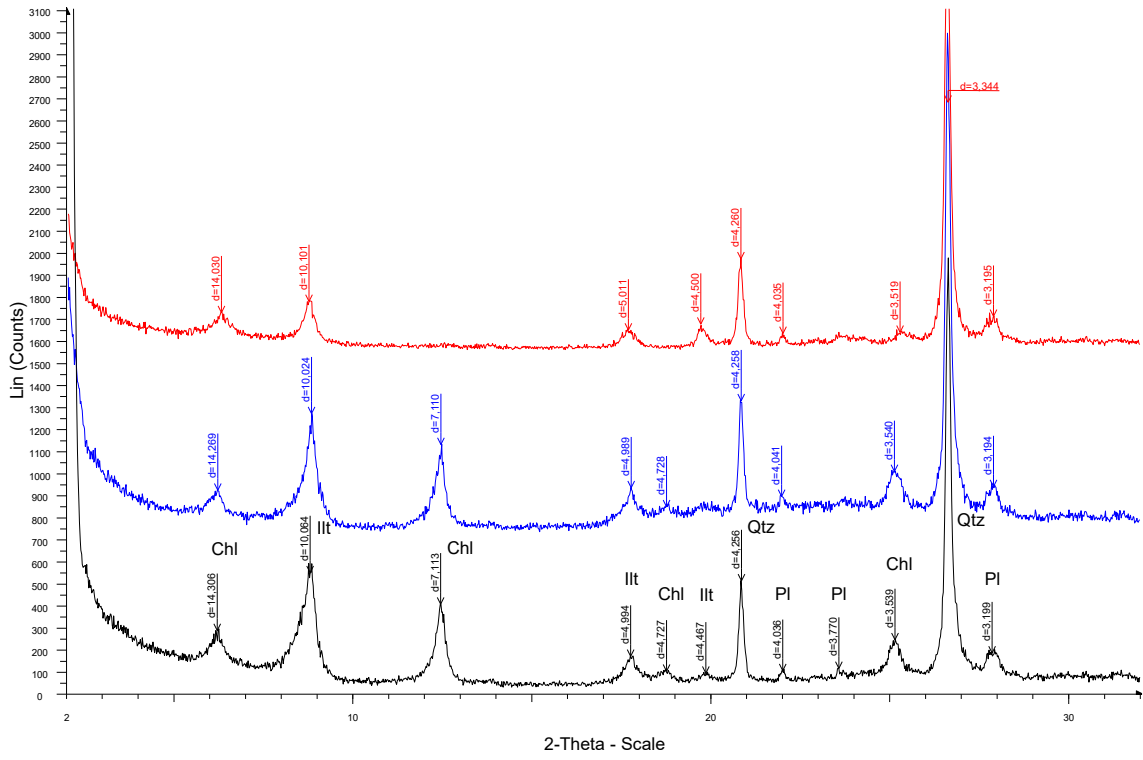
### 19-132



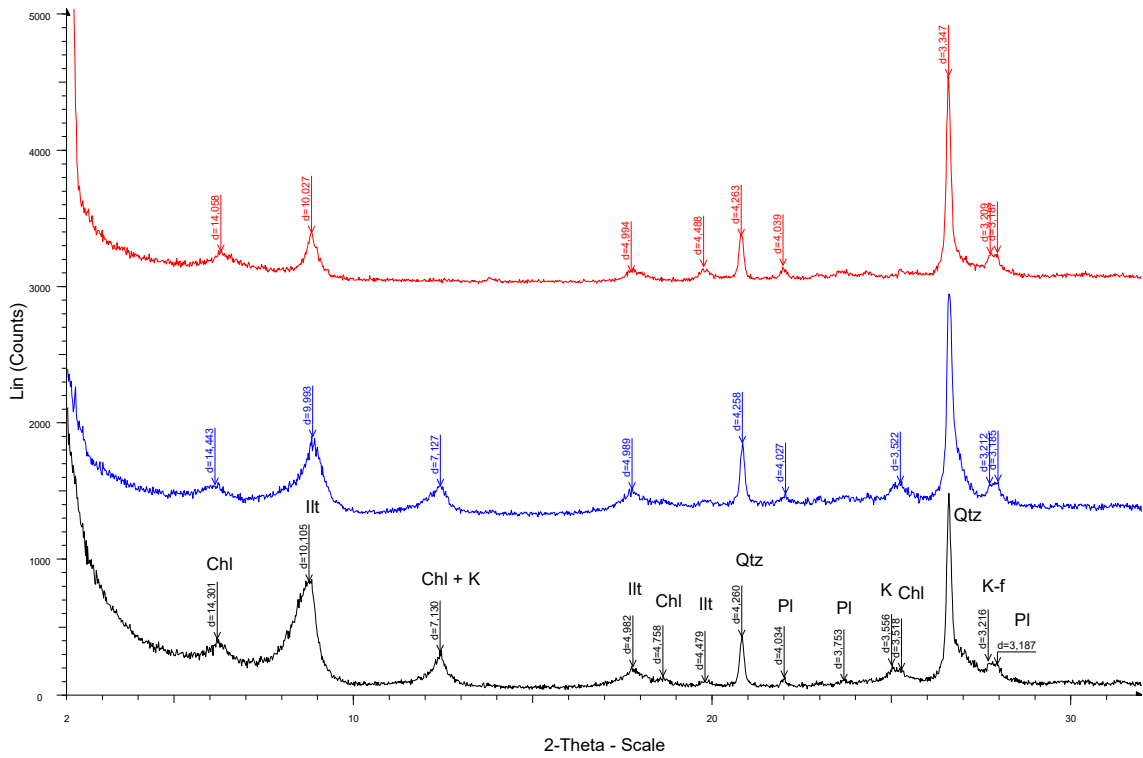
### 19-142



### 19-146



### 19-150



## 5. COMENTÁRIOS A RESPEITO DOS RESULTADOS:

Exceto pela amostra 19-150 todas as demais apresentam a clorita e illita como argilominerais predominantes. Já na amostra 19-150 além da clorita e illita, ocorre também a caulinita que é observada pela presença do pico 3,55Å próximo ao pico 3,51Å da clorita.

No geral as cloritas sedimentares possuem uma má cristalização o que explica a baixa resistência da estrutura quando aquecida, conferindo o colapso do pico 002 (7Å) na análise calcinada.

## **ANEXO 2 – Relatório DRX - PUCRS**

## Testing Report – LCR

Código do Relatório (Code): PSE081\_2021

### CLIENTE (CUSTOMER)

Empresa: FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

CNPJ/CPF: 92.971.845/0001-42

Endereço: Rua Matias Jose Bins, 364

Contato: jheniferpaim@ufrgs.br, 48 988436833

### DESCRIÇÃO DA AMOSTRA E MÉTODO (SAMPLE AND METHOD)

Data do recebimento da amostra: 22/11/2021

Descrição da(s) Amostra(s): *Amostras de rocha*

Código da amostra: 19-141, 19-145, 19-147, 19-152, 19-158

Condições ambientais:

Método utilizado: *O preparo das amostras seguiu os protocolos de análise do LCR/IPR para análise de pó total e fração argila. A interpretação utilizou o banco de dados PDF4+ do International Centre for Diffraction Data (ICDD).*

Rastreabilidade Metrológica: *Bruker D8 Advance.*

### RESULTADOS (RESULTS)

Período de realização das Análises: 30 de novembro.

*As fases identificadas nas amostras são apresentadas na Tabela 1, sendo listadas da mais abundante (maiores) para a menor abundante (menores). Os difratogramas interpretados são apresentados nas figuras 1 a 5.*

*Tabela 1: Fases identificadas nas amostras analisadas.*

<i>Amostra</i>	<i>Fases identificadas</i>
19-141	<i>Quartzo, Anortita, Aluminium cobal copper, Illita, Clinocloro, Pirita</i>
19-145	<i>Quartzo, Albita e Muscovita</i>
19-147	<i>Quartzo e Albita</i>
19-152	<i>Quartzo e Albita</i>



---

## Testing Report – LCR

---

19-158	<i>Quartzo, Albita, Microlinio, Muscovita, Pirita e Caolinita</i>
--------	---



## Testing Report – LCR

19-141

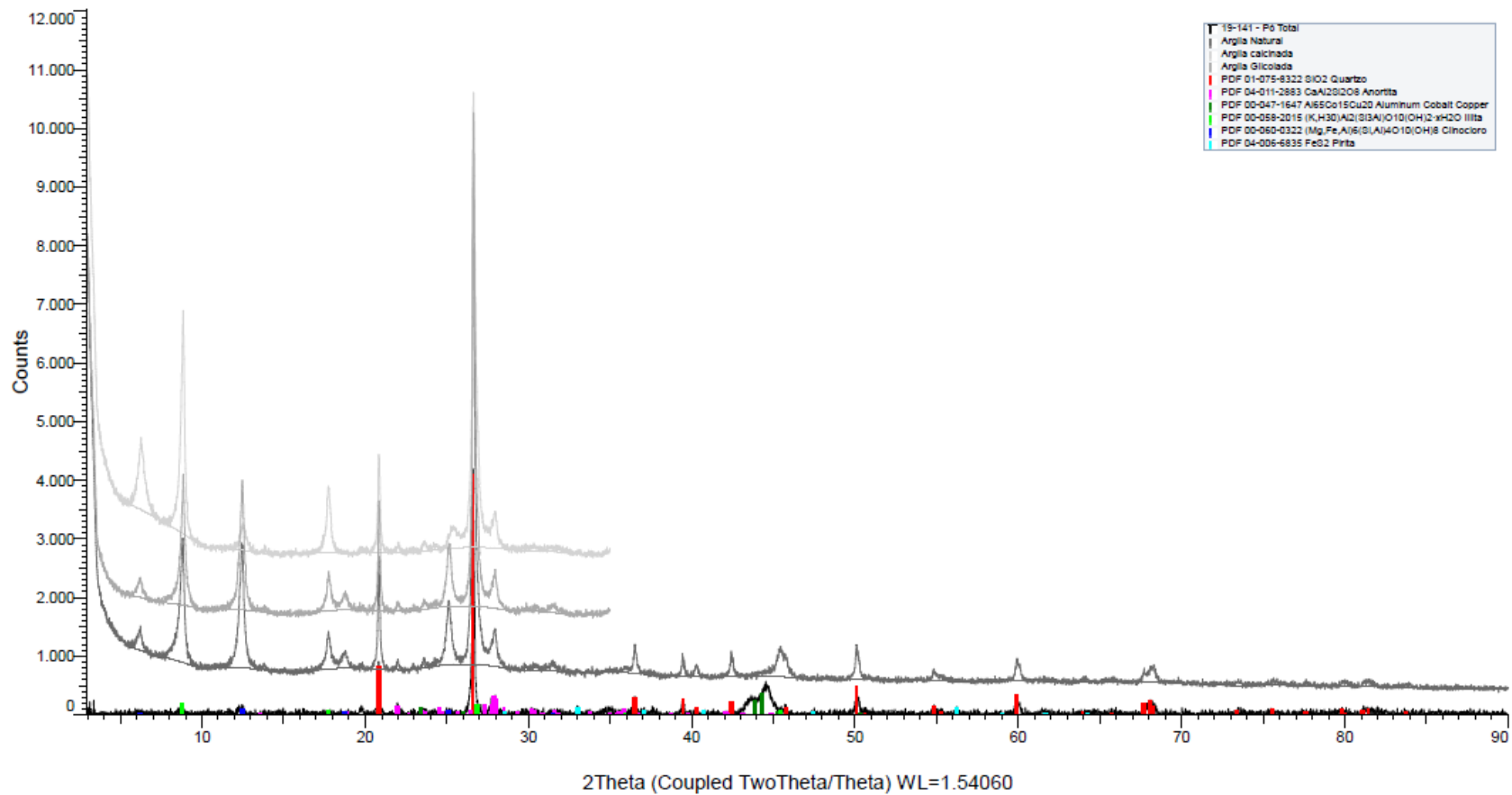
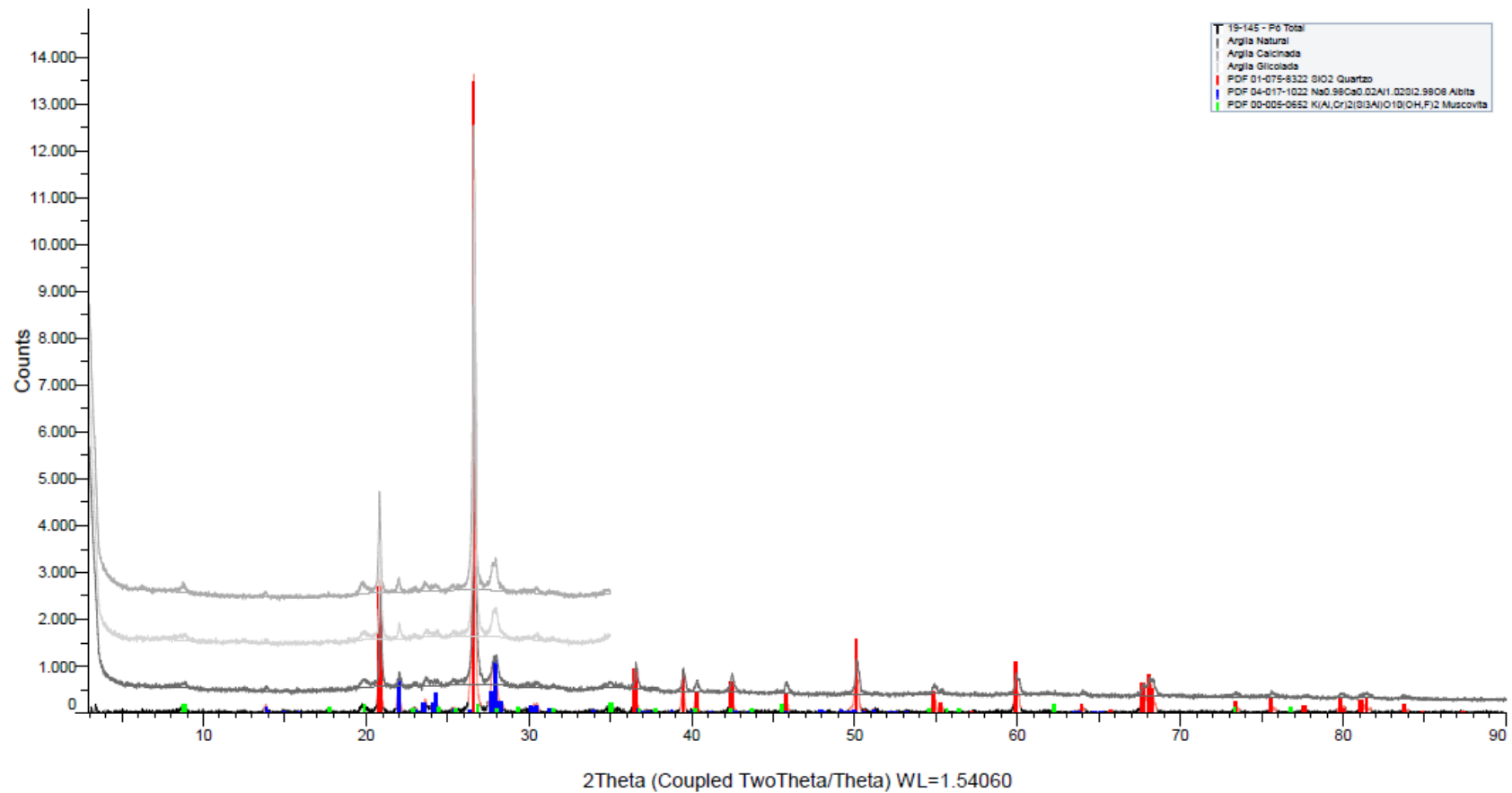


Figura 1: Difratoograma interpretado a amostra 19-141.

**Testing Report – LCR**

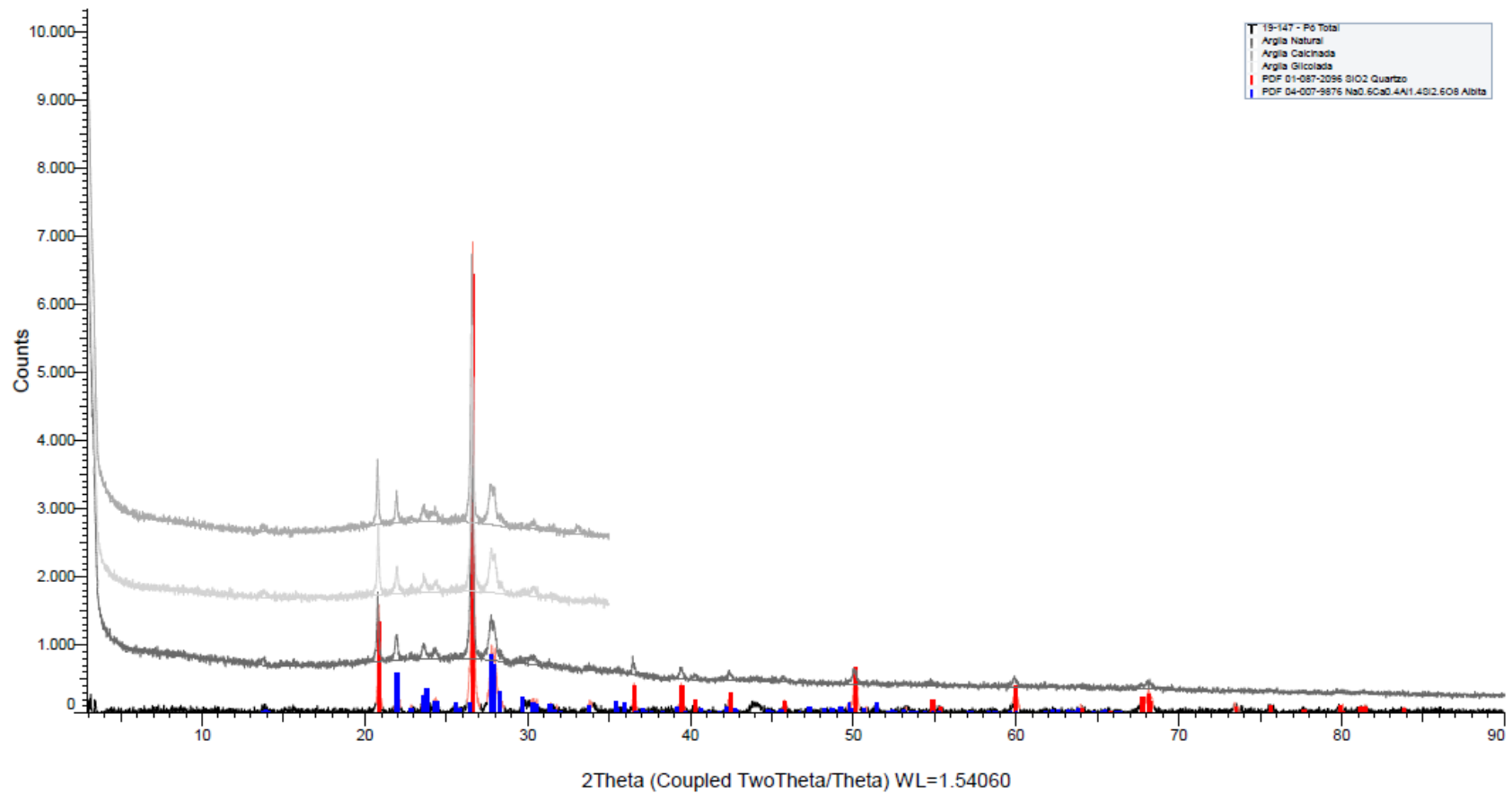
**19-145**



*Figura 2: Difratoograma interpretado a amostra 19-145.*

## Testing Report – LCR

19-147



*Figura 3: Difratoograma interpretado a amostra 19-147.*

## Testing Report – LCR

19-152

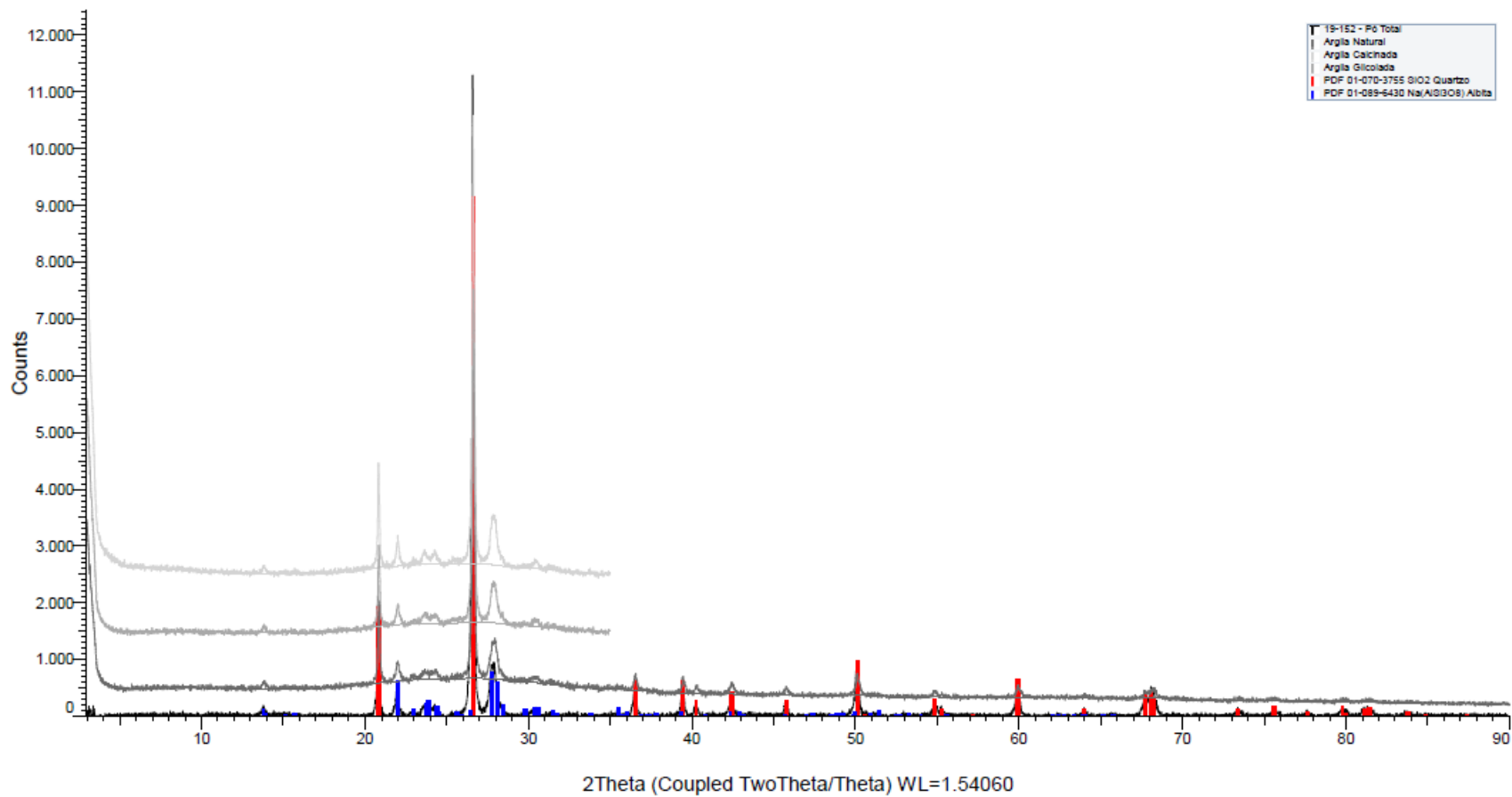


Figura 4: Difratoograma interpretado a amostra 19-152.

Figura 4:

## Testing Report – LCR

19-158

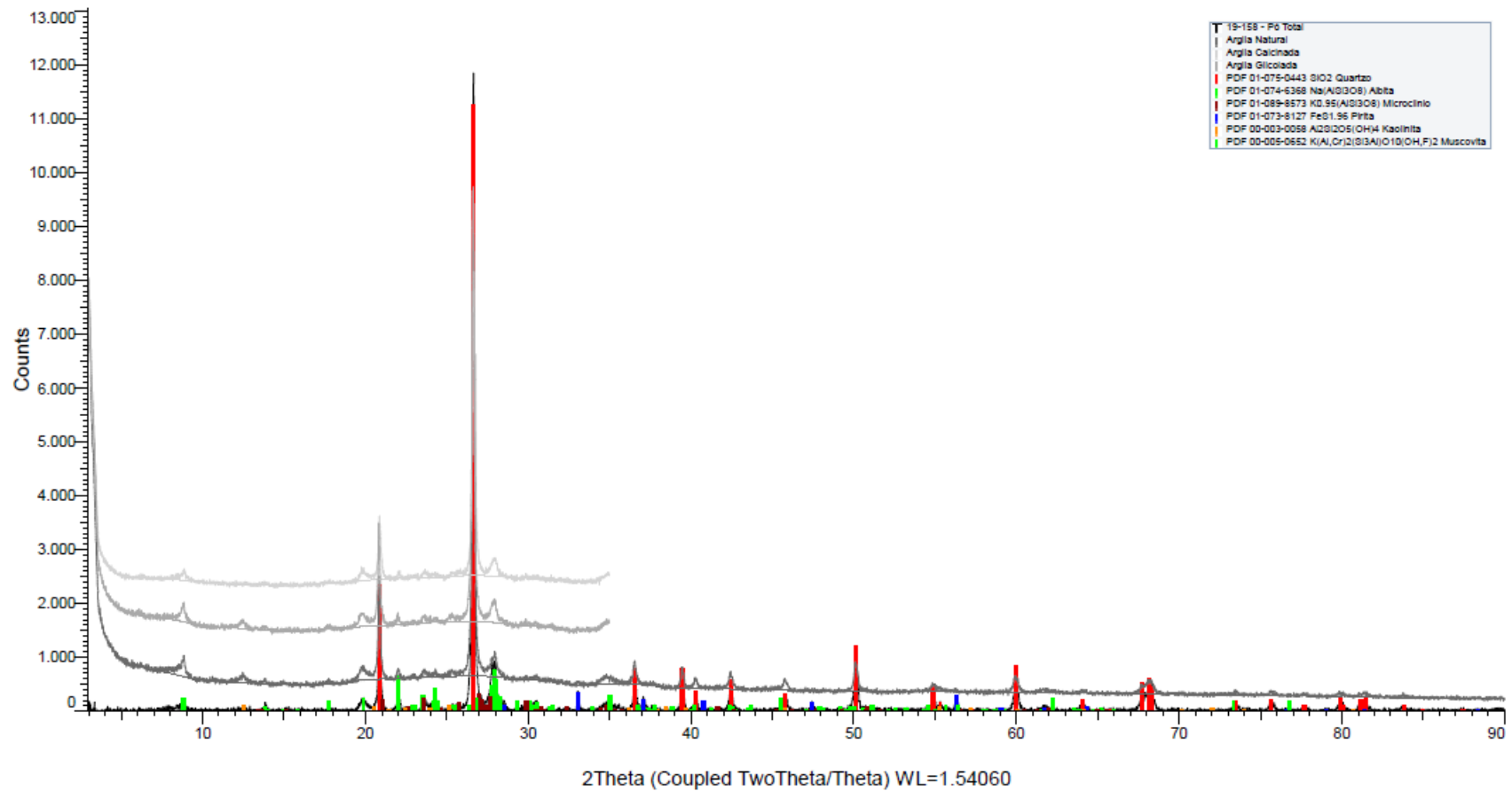


Figura 5: Difratoograma interpretado a amostra 19-158.

---

## Testing Report – LCR

---

*Além do relatório acima, os resultados também serão encaminhados nos formatos PDF (difratogramas interpretados e sem interpretações), no formato de saída do equipamento (.raw) e no formato .XY para eventual utilização em outros programas para interpretação de dados.*

Nota: os ensaios foram realizados nas dependências do IPR.

---

### RESPONSÁVEIS (SIGNATURES)

Data de emissão: 16 de dezembro de 2021

Assinatura Signatários Autorizados

**Nome: Rosalia Barili da Cunha**

**Cargo: Coordenadora de Laboratório**

Nota: Este documento diz respeito apenas à(s) amostra(s) ensaiada(s) não extensivo a lotes ou similares. A reprodução deste relatório só poderá ser na sua íntegra. As amostras foram ensaiadas conforme condições de recebimento.

---

### HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES

Revisão	Mudança no documento	Elaboração/Revisão	Aprovação
00	Emissão	Alexandra Schuh	Filipe Albano

**APÊNDICE 1 –  
Resultados das análises geoquímicas**

AMOSTRA	UNIDADE	19-132	19-141	19-142	19-145	19-146	19-147	19-150	19-152
SiO2	%	65.6	70.9	71.7	68.5	69.6	55.5	63.8	68
Al2O3	%	14.45	12.75	12.3	14	13.7	13.1	15.6	14.85
Fe2O3	%	6.01	5.85	5.6	5.19	5.06	11.8	4.86	5.01
CaO	%	0.66	0.48	0.46	0.57	0.6	1.44	0.46	0.44
MgO	%	2.05	1.84	1.78	2.1	2.09	2.91	2.13	2.51
Na2O	%	1.84	1.9	1.93	2.3	2.38	2.55	2.58	3.01
K2O	%	3.19	2.37	2.18	2.22	2.21	1.7	2.12	2.01
Cr2O3	%	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007	0.006	0.009	0.009
TiO2	%	0.61	0.56	0.55	0.65	0.6	0.55	0.7	0.7
MnO	%	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03	0.08	0.03	0.07
P2O5	%	0.17	0.09	0.08	0.11	0.11	0.18	0.08	0.07
SrO	%	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01
BaO	%	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02
Total	%	100.72	101.45	100.81	100.83	101.09	98.76	99	100.5
LOI	%	6.03	4.61	4.15	5.12	4.66	8.89	6.6	3.8
C	%	0.49	0.56	0.48	<0.01	0.67	1.21	0.87	0.14
S	%	0.66	0.76	0.5	<0.01	0.6	4.54	0.82	0.11
Ba	ppm	416	309	253	239	237	332	195	196
Ce	ppm	63.5	61.3	57.4	79.8	64.2	57	78.8	75
Cr	ppm	50	60	60	70	70	60	70	70
Cs	ppm	11.3	6.14	5.35	6.52	5.75	3.99	6.93	5.59
Dy	ppm	5.06	4	3.38	4.67	4.05	3.48	4.82	4.42
Er	ppm	3.01	2.41	2.08	2.79	2.65	2.17	2.84	2.66
Eu	ppm	1.01	0.95	0.79	1.14	1.02	0.78	1.11	1.09
Ga	ppm	17.3	17.2	16.2	18.8	17.8	17.7	19.2	19.3
Gd	ppm	5.08	3.81	3.62	5.22	4.71	3.7	4.94	4.77
Ge	ppm	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Hf	ppm	5	4.7	3.9	5.1	4.9	4.5	6.1	6.1
Ho	ppm	1.06	0.78	0.68	0.95	0.87	0.76	0.92	0.89
La	ppm	33.1	29.3	28	41.1	33.7	29.9	35.3	34.5
Lu	ppm	0.41	0.42	0.33	0.44	0.45	0.38	0.45	0.48
Nb	ppm	15.1	13.6	12.2	14.7	13.6	12.8	17	15.6
Nd	ppm	28.3	23.8	21.9	30.5	25.7	22.8	29.3	28
Pr	ppm	7.32	6.62	6.31	8.79	7.01	6.27	8.05	7.92
Rb	ppm	205	148	118.5	134.5	124.5	81	136.5	116
Sm	ppm	4.97	4.49	4.45	5.8	5.27	4.41	5.93	5.27
Sn	ppm	4	3	3	3	3	3	4	4
Sr	ppm	187	137	102.5	121	127.5	135.5	123.5	120
Ta	ppm	1.2	1.1	1	1.2	1.1	1.3	1.5	1.3
Tb	ppm	0.82	0.62	0.57	0.82	0.72	0.59	0.8	0.74
Th	ppm	14.75	11.9	11.6	15.25	13.25	22.6	17.1	14.45



Tm	ppm	0.43	0.39	0.39	0.49	0.43	0.37	0.48	0.43
U	ppm	3.2	2.56	2.61	3.43	2.91	9.1	3.41	2.86
V	ppm	87	91	81	91	87	96	87	95
W	ppm	4	3	4	5	4	4	3	4
Y	ppm	27.6	22	19.4	27	23.1	18.9	25.2	23.3
Yb	ppm	2.77	2.48	2.54	3.28	2.86	2.87	2.73	2.87
Zr	ppm	178	161	146	193	173	155	204	208
As	ppm	7	5.5	3.5	6.7	3.9	73.2	7.2	8.9
Bi	ppm	0.53	0.54	0.55	0.51	0.55	0.7	0.47	0.06
In	ppm	0.052	0.053	0.051	0.061	0.055	0.063	0.048	0.048
Hg	ppm	0.069	0.056	0.038	<0.005	<0.005	0.007	0.005	<0.005
Re	ppm	0.004	0.004	0.002	0.004	0.002	0.013	0.003	0.002
Sb	ppm	0.5	0.62	0.64	0.28	0.32	1.9	0.1	0.12
Se	ppm	0.5	0.8	0.5	0.9	0.9	1.5	0.9	0.3
Te	ppm	0.05	0.08	0.07	0.06	0.06	0.25	0.04	0.02
Tl	ppm	0.31	0.24	0.16	0.22	0.22	0.82	0.23	0.21
Ag	ppm	0.078	0.071	0.093	0.072	0.087	0.164	0.059	0.061
Cd	ppm	0.238	0.425	0.389	0.257	0.197	0.678	0.254	0.183
Co	ppm	13.1	13.05	11.95	15	12.9	16.45	12.25	12.85
Cu	ppm	42	54	48	38.8	34.6	65.2	40.4	40.9
Li	ppm	50.1	35.7	33.4	33.9	35.7	52	50.3	66.7
Mo	ppm	1.65	1.65	1.43	1.06	1.06	12.4	1.2	1.04
Ni	ppm	30.5	36.6	32.2	32.1	25.9	23	33.7	36.3
Pb	ppm	22.4	22.1	13.65	22	18.75	34	21.9	21.1
Sc	ppm	12.5	11.1	11.05	12.25	12.25	10.45	13.6	13.05
Zn	ppm	104	97.3	86.8	108	94	122	83.1	87.7