

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA RAMAN PARA INFERÊNCIA DA EVOLUÇÃO TERMAL DAS FORMAÇÕES IAPÓ E VILA MARIA, BACIA DO PARANÁ

Palavras-Chave: Espectrometria Raman, Ordoviciano-Siluriano, Bacia do Paraná

Autores(as):

Ana Laura Silva Gomes, IG – UNICAMP
Prof.^a Dr.^a Carolina Zabini (orientadora), IG - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Durante o processo de geração de óleo há uma evolução química e estrutural da matéria orgânica a partir do aumento na temperatura a qual a rocha é submetida (Tissot et al., 1984; Henry et al., 2019). Existem três fases principais pelas quais a matéria orgânica passa: diagênese, catagênese e metagênese. Durante a catagênese, quando a rocha é submetida a uma temperatura entre 60° e 150°, é quando o óleo é formado (Thomas, 2004). A Espectrometria Raman é um importante método na identificação do estágio termal da matéria orgânica, auxiliando na identificação de sistemas petrolíferos.

A Bacia do Paraná corresponde a um pacote magmático-sedimentar com ciclo de deposição do Ordoviciano ao Cretáceo (Milani et al., 2007a). Atualmente, são considerados dois sistemas petrolíferos para a Bacia: Ponta Grossa Itararé (PG-It) e Irati-Rio Bonito/Pirambóia (I-RB/P), respectivamente, de idade devoniana e permiana (Morellato, 2017; Milani et al., 2007b). As rochas mais antigas da Bacia do Paraná correspondem as formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria, do Grupo Rio Ivaí (Milani et al., 2007a; Assine et al., 1994). Foram coletadas amostras das formações Iapó e Vila Maria aflorantes nos perfis COHAB, em Barra do Garças (MT), Fazenda Três Barras e

Córrego da Aldeia, em Bom Jardim de Goiás (GO) (Figura 1). As formações-alvo apresentam conteúdo fossilífero significativo, importante na datação dessas rochas e associação ao intervalo Ordoviciano-Siluriano (Zabini et al., 2019, 2021; Adôrno et al., 2017; Milani et al., 2007a).

A matéria orgânica que origina o petróleo apresenta um resultado espectrométrico característico (Henry et al, 2019) como representado na figura 2. O objetivo do estudo foi identificar, a partir da Espectrometria Raman, se o conteúdo orgânico preservado dos grupos fósseis estudados pode ser utilizado na inferência da evolução termal das rochas das formações Iapó e Vila Maria da Bacia do Paraná e, conseqüentemente, na identificação de seu potencial gerador.

A matéria orgânica que origina o petróleo apresenta um resultado espectrométrico característico (Henry et al, 2019) como representado na figura 2. O objetivo do estudo foi identificar, a partir da Espectrometria Raman, se o conteúdo orgânico preservado dos grupos fósseis estudados pode ser utilizado na inferência da evolução termal das rochas das formações Iapó e Vila Maria da Bacia do Paraná e, conseqüentemente, na identificação de seu potencial gerador.

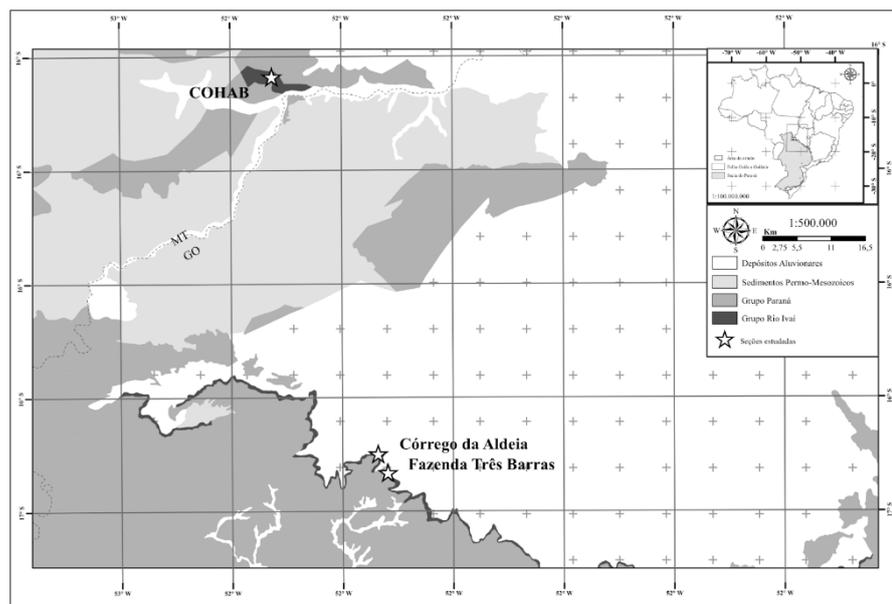


Figura 1: Localização dos afloramentos visitados durante o projeto.

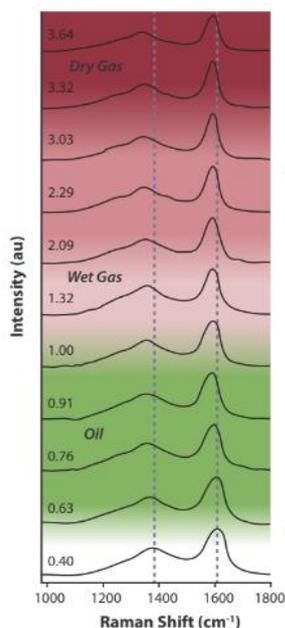


Figura 2: Representação dos gráficos Raman do carbono orgânico e diferentes estados da matéria. Retirado de Henry et al., 2019.

MATERIAIS E METODOLOGIA:

Do total de amostras obtidas das seções após coleta, foram selecionadas 21 amostras que, aparentemente apresentam película carbonosa de interesse (veja a fig. 3 para altura no perfil). Entre os grupos fósseis utilizados estão 8 arqueogastropodes, 7 Escolecodontes, 3 moluscos bivalves e 1 conodonte (Tabela 1). Os arqueogastropodes são organismos marinhos, no geral, univalves com concha de formato helicoidal composta de conchiolina associada a carbonato de cálcio (Thiele, 1925; Haszprunar, 1993). Os escolecodontes correspondem ao aparelho bucal de vermes anelídeos poliquetos e apresentam composição quitino-carbonosa (Traverse, 2007). Os Moluscos Bivalves são organismos aquáticos de duas valvas de composição principal de carbonato de cálcio (Goslin, 2008). Os conodontes correspondem a um aparato bucal de um organismo extinto da classe Conodonta, composto por apatita.

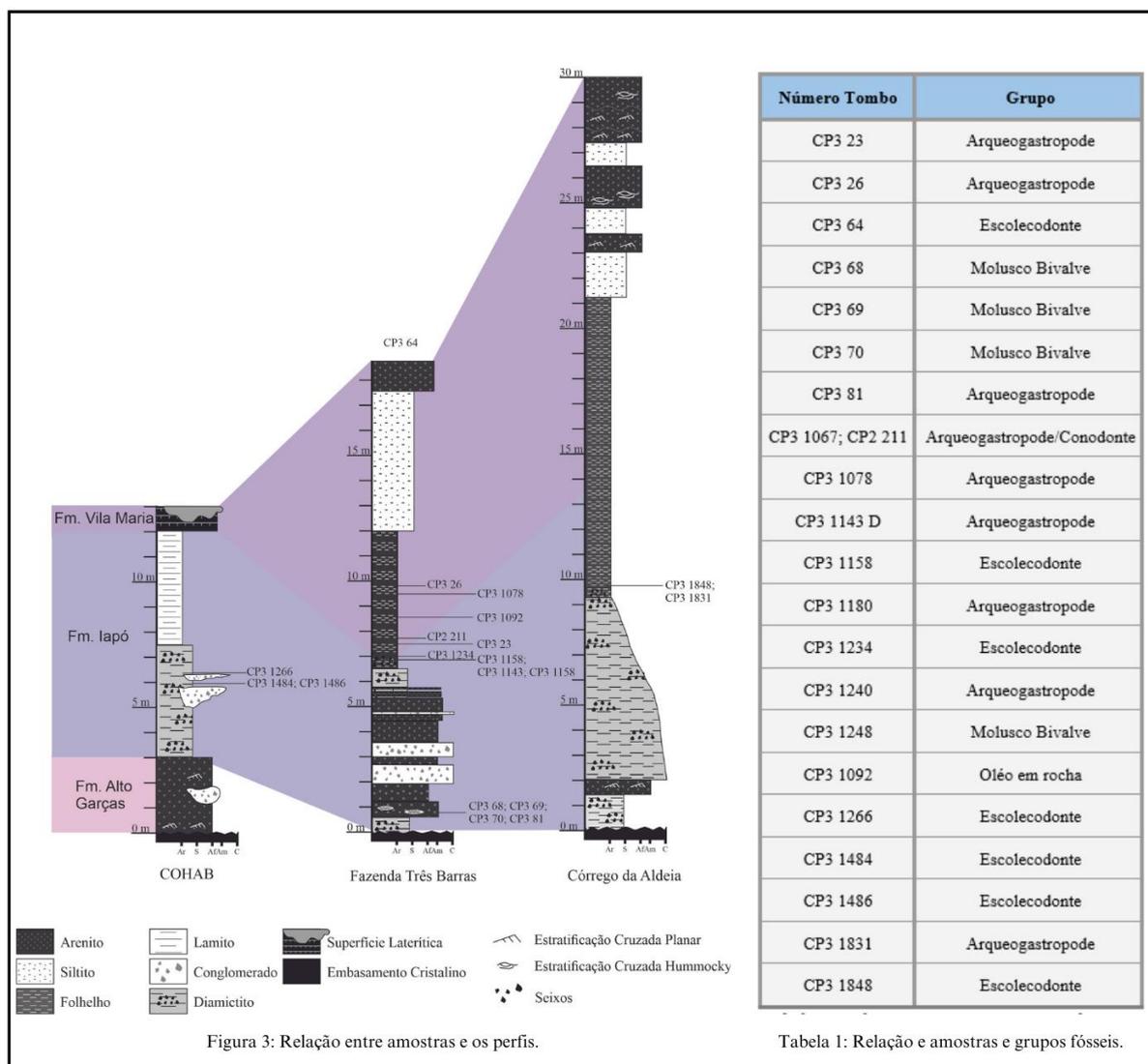


Figura 3: Relação entre amostras e os perfis.

Número Tombo	Grupo
CP3 23	Arqueogastropode
CP3 26	Arqueogastropode
CP3 64	Escolecodonte
CP3 68	Molusco Bivalve
CP3 69	Molusco Bivalve
CP3 70	Molusco Bivalve
CP3 81	Arqueogastropode
CP3 1067; CP2 211	Arqueogastropode/Conodonte
CP3 1078	Arqueogastropode
CP3 1143 D	Arqueogastropode
CP3 1158	Escolecodonte
CP3 1180	Arqueogastropode
CP3 1234	Escolecodonte
CP3 1240	Arqueogastropode
CP3 1248	Molusco Bivalve
CP3 1092	Oléo em rocha
CP3 1266	Escolecodonte
CP3 1484	Escolecodonte
CP3 1486	Escolecodonte
CP3 1831	Arqueogastropode
CP3 1848	Escolecodonte

Tabela 1: Relação e amostras e grupos fósseis.

As amostras foram identificadas e registradas no livro de tombamento do Laboratório de PaleoHidrogeologia do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As amostras selecionadas foram as que apresentaram película orgânica preservadas.

Após a seleção iniciou-se a aplicação do método de Espectrometria Raman, método não destrutivo baseado na interação eletromagnética entre a luz emitida pelo aparelho e o alvo de interesse (Schopf et al., 2002). Foi utilizado um espectrômetro T64000 Jobin-Yvon, com laser de comprimento de onda 514 nm. Nas configurações, foi utilizado um filtro de 10% sobre uma potência de 1 a 3 mW e range de 600-2500 cm^{-1} . A cada análise são realizadas 10 aquisições, por 30s cada, em uma exposição de 3s. Em cada amostra foram utilizados 4 spots em um aumento de 100 x. Após a análise da amostra padrão, os dados são exportados pelo software LabSpec 6 da Horiba, tanto em gráficos quanto em formato de texto. O arquivo .txt é lido em Python, onde são ajustadas as linhas de base para o intervalo de interesse.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Serão gerados 4 gráficos por amostra, num total de 84, exemplificados na figura 4. A matéria orgânica apresenta duas regiões típicas no espectro Raman, uma entre 1000 e 1800 cm^{-1} e outra entre 2400 e 3500 cm^{-1} (Henry et al., 2019), dentro da primeira ordem estão representados o carbono orgânico, com pico entre 1340 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} , e a grafita, com pico próximo de 1580 cm^{-1} . A feição geral dos picos da primeira ordem é caracterizada pelo primeiro de menor amplitude e base mais ampla e o segundo pico de maior amplitude e base estreita (Figura 3). Com a evolução térmica da matéria orgânica os gráficos sofrem alterações na posição dos picos e nos formatos dos picos, eles são deslocados para comprimento de onda menores, com a base do primeiro pico ficando mais ampla e do segundo mais estreita (Figura 3).

Até o momento as amostras apresentaram resultados parecidos, como representado pela amostra CP3 70, do conteúdo orgânico de um molusco bivalve, e CP3 64, do conteúdo orgânico de um escolecodonte (figura 4). Os picos estão localizados próximos de 1320 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , similar em localização ao descrito na bibliografia como o conteúdo orgânico na janela de geração de óleo. A principal diferença entre os resultados obtidos e a bibliografia se relaciona com o formato dos picos, diferentemente do descrito os resultados apresentam primeiro pico com maior amplitude quando comparado com o segundo, apesar de manterem a característica base ampla no primeiro e estreita no segundo.

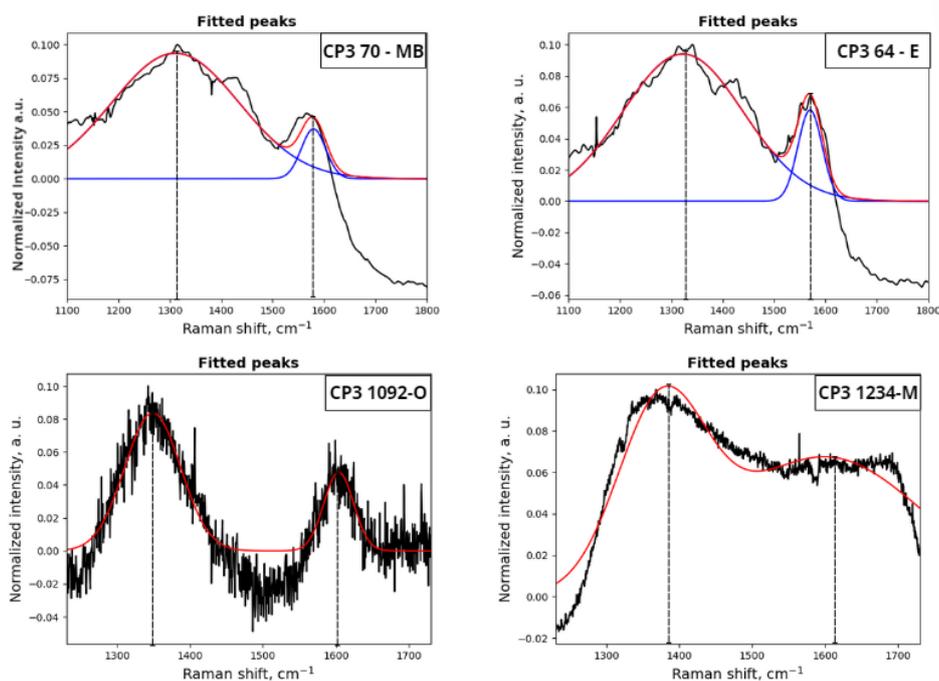


Figura 4: Gráficos Raman das amostras CP3 70 (superior esquerdo), CP3 64 (Superior direito), CP3 1092 (inferior esquerdo) e CP3 1234 (inferior direito).

CONCLUSÕES:

A partir da análise dos gráficos obtidos em Espectrômetro Raman é possível observar uma semelhança entre os resultados dos conteúdos analisados e os gráficos descritos para a matéria orgânica geradora de óleo, indicando uma nova possibilidade de uso desse método na identificação do potencial gerador. Além disso, esses resultados se demonstraram favoráveis a presença de óleo nas formações Iapó e Vila Maria da Bacia do Paraná, contribuindo para a ampliação dos estudos sobre os sistemas petrolíferos dessa bacia.

BIBLIOGRAFIA

- ADÔRNO, R. R.; CARMO, D.; SALAS, M. J.; ZABINI, C.; ASSINE, M. L. . The earliest Ostracoda record from Brazil: vila maria formation, rio ivaí group, paraná basin, central brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia*, [s.l.], v. 19, n. 3, p. 379-388, 19 jan. 2017. Sociedade Brasileira de Paleontologia. <http://dx.doi.org/10.4072/rbp.2016.3.03>.
- ASSINE, M. L.; SOARES, P. C.; MILANI, E. J.. Sequências tectono-sedimentares mesopaleozicas da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 24, n. 2, p. 77-89, 1994.
- GOSLING, E.. **Bivalve molluscs: biology, ecology and culture**. John Wiley & Sons, 2008.
- HASZPRUNAR, G.. The Archaeogastropoda: a clade, a grade, or what else? *American Malacological Bulletin*, v. 10, n. 2, p. 165-177, 1993.

- HENRY, D. G., JARVIS, I., GILLMORE, G., & STEPHENSON, M.. Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. **Earth-Science Reviews**, v. 198, p. 102936, 2019.
- ^(a)MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A. de; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B.. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências - Petrobras**, v. 15, p. 265-287, 2007.
- ^(b)MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; MEDEIROS, R. A. Roteiros Geológicos. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2007.
- MORELATTO, R. Bacia do Paraná: **Sumário Geológico e Setores em Oferta. Paraná: Superintendência de Definição de Blocos - SDB**, 2017.
- THIELE, J. Gastropoda. In: **KÜKENTHAL, W.** (Ed.). *Handbuch der Zoologie*. Berlim: De Gryter, 1925. v. 5, n. 1,2, p. 38-155.
- THOMAS, J.E. (Org.). Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2004.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H.. From kerogen to petroleum. **Petroleum formation and occurrence**, 1984.
- TRAVERSE, A.. Paleopalynology. **Springer Science & Business Media**, 2007.
- ZABINI, C.; BOSQUET, J.; ALVARENGA, C. J. S. de; LEROUX, V.. A new discinoid *Kosoidea australis* sp. nov. from the Iapó and Vila Maria Formations, NE Paraná Basin, Brazil. *Historical Biology*, v. 33, n. 4, p. 534-542, 2021.
- ZABINI, C.; DENEZINE, M.; GONÇALVES, L. C. da S.; ADÔRNO, R. R.; CARMO, D. do; ASSINE, M. L.. Fossil diversity and taphonomy of glacial and post-glacial lower paleozoic strata, NE Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 111, p. 103470, 2021.