

# CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE INUNDAÇÃO MÁXIMA LLANDOVERIANA NA PARTE PARAGUAIA DA BACIA DO PARANÁ.

Pereira, e. <sup>(1)</sup>, Rodrigues, r. <sup>(1)</sup> & Brazutti, d. <sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Estratigrafia e Paleontologia da FGEL - UERJ,  
egberto@uerj.br, rene@uerj.br

(2) Programa de Pós-Graduação da FGEL-UERJ, Bolsista do CNPq  
geopos@uerj.br

Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FGEL - UERJ)

Rua São Francisco Xavier, nº 524, sala 4006 – Bloco A, 4º Andar

Maracanã – Rio de Janeiro – RJ

Cep: 20 550-013

## ABSTRACT

The Llandoveryian Maximum Flooding Surface (MFS) of Paraná basin was identified in Paraguay by the highest total organic carbon (TOC) values of the Silurian Sequence. The TOC excursion shows well-defined peaks, which marks the different flooding surfaces recorded in the boreholes studied. Based on the organic and inorganic geochemical data the MFS was characterized as an anoxic / dysoxic depositional event.

## RESUMO

A Superfície de Inundação Máxima (SIM) Llandoveryiana da seqüência siluriana da Bacia do Paraná foi identificada no Paraguai, a partir do registro dos valores mais elevados de Carbono Orgânico Total (COT) obtidos nos furos de sondagem RD-116 e 269-R1. A distribuição dos valores de COT mostra picos bem definidos, que marcam as diferentes superfícies de inundação descritas para os furos estudados. Baseando-se nos dados geoquímicos orgânicos e inorgânicos a SIM foi caracterizada como o registro de um evento deposicional anóxico/desóxico.

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho teve por objetivo o detalhamento estratigráfico e a caracterização geoquímica do intervalo Llandoveryiano da Bacia do Paraná, no Paraguai Oriental, baseado em dados sedimentológicos, bioestratigráficos e geoquímicos. Os referidos dados foram obtidos a partir de amostras coletadas sistematicamente em furos de sondagem envolvendo sedimentos do Grupo Itacurubi, composto pelas formações Euzébio Ayala, Vargas Peña e Cariy.

Durante o desenvolvimento da pesquisa foram detalhadamente descritos nove furos de sondagem: 269-R1, 269-R2, 269-R3, 269-R4, 269-R9, 269-R11, 269-R12, RD-115 e RD-116, todos perfurados na região da Cordilheira Central Paraguaia. A caracterização geoquímica do

intervalo foi realizada analisando-se os furos 269-R1 e RD-116 (Fig. 1).

Geneticamente, o pacote sedimentar estudado está contido em uma seqüência de 2º ordem, de idade Siluriana, representando um completo ciclo transgressivo-regressivo.

## ARCABOUÇO ESTRATIGRÁFICO

Em termos litoestratigráficos, a seqüência siluriana estudada envolve os sedimentos associados ao Grupo Itacurubí, na porção paraguaia da Bacia do Paraná, objeto deste estudo (Fig. 2). A seqüência siluriana possui superfícies limitantes mapeáveis e de fácil observação em toda a Bacia do Paraná. Uma idade Siluriana (Llandoveryiana) foi definida por Pereira (2000), para esta seqüência.

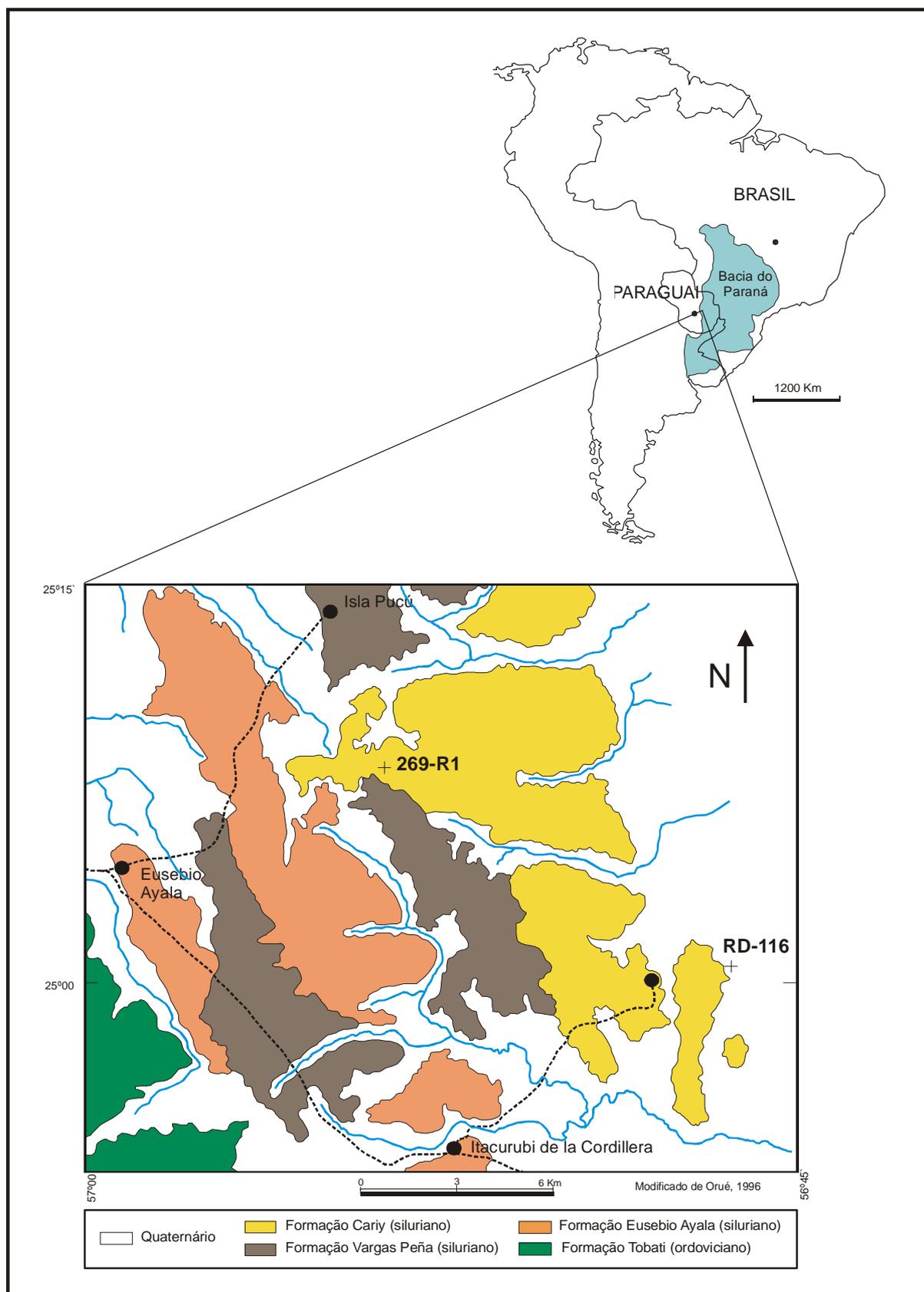


Figura 1 – Mapa de localização dos furos de sondagem estudados no trabalho.

IDADE	PARAGUAI		BRASIL	
428, Ma	Llandoveryano	Grupo Itacurubi	Membro superior	
Telychiano			Formação Cariy	Membro médio
Aeroniano				
Rhuddaniano	443, Ma	Formação Eusébio Ayala	Membro inferior	

**Figura 2** – Diagrama cronoestratigráfico mostrando a correlação temporal entre as unidades silurianas presentes nas porções paraguaia e brasileira da Bacia do Paraná. O arcabouço cronoestratigráfico foi baseado em Grahn *et al.* (2000) e Steemans & Pereira (2002).

A partir do biozoneamento realizado por Grahn *et al.* (2000), envolvendo os sedimentos da seqüência siluriana do furo RD-116, foi possível caracterizar uma idade mínima Rhuddaniana para os sedimentos posicionados abaixo da superfície transgressiva e uma idade Aeroniana, para esta superfície. Ainda segundo estes autores os sedimentos regressivos posicionados acima desta superfície foram considerados como de idade Neo-Telychiana. A superfície de máxima inundação da seqüência siluriana foi datada como Eo-Telychiana por Steemans & Pereira (2002). Recentemente, Mauller *et al.* (2003) confirmaram estas idades para o furo 269-R1.

A distribuição regional dos sedimentos associados à seqüência siluriana na Bacia do Paraná, demonstra uma expansão da área de deposição dos sedimentos, em relação à seqüência ordoviciana. Os sedimentos distribuem-se por uma ampla área da bacia, estando o depocentro principal posicionado na parte sul da mesma. Há uma diminuição progressiva da espessura desta seqüência no sentido nordeste, rumo ao Brasil, que pode em parte representar uma perda de seção mais expressiva na borda da bacia. Entretanto, este sentido também coincide com a tendência do recobrimento progressivo (*onlap*) exercido pelo afofamento eo-llandoveryano, a partir de regiões de maior profundidade na porção paraguaia da bacia até situações de água rasa, nas zonas periféricas da mesma.

Os estudos estratigráficos e geoquímicos realizados nos furos RD-116 e 269-R1 possibilitaram a identificação da Superfície de

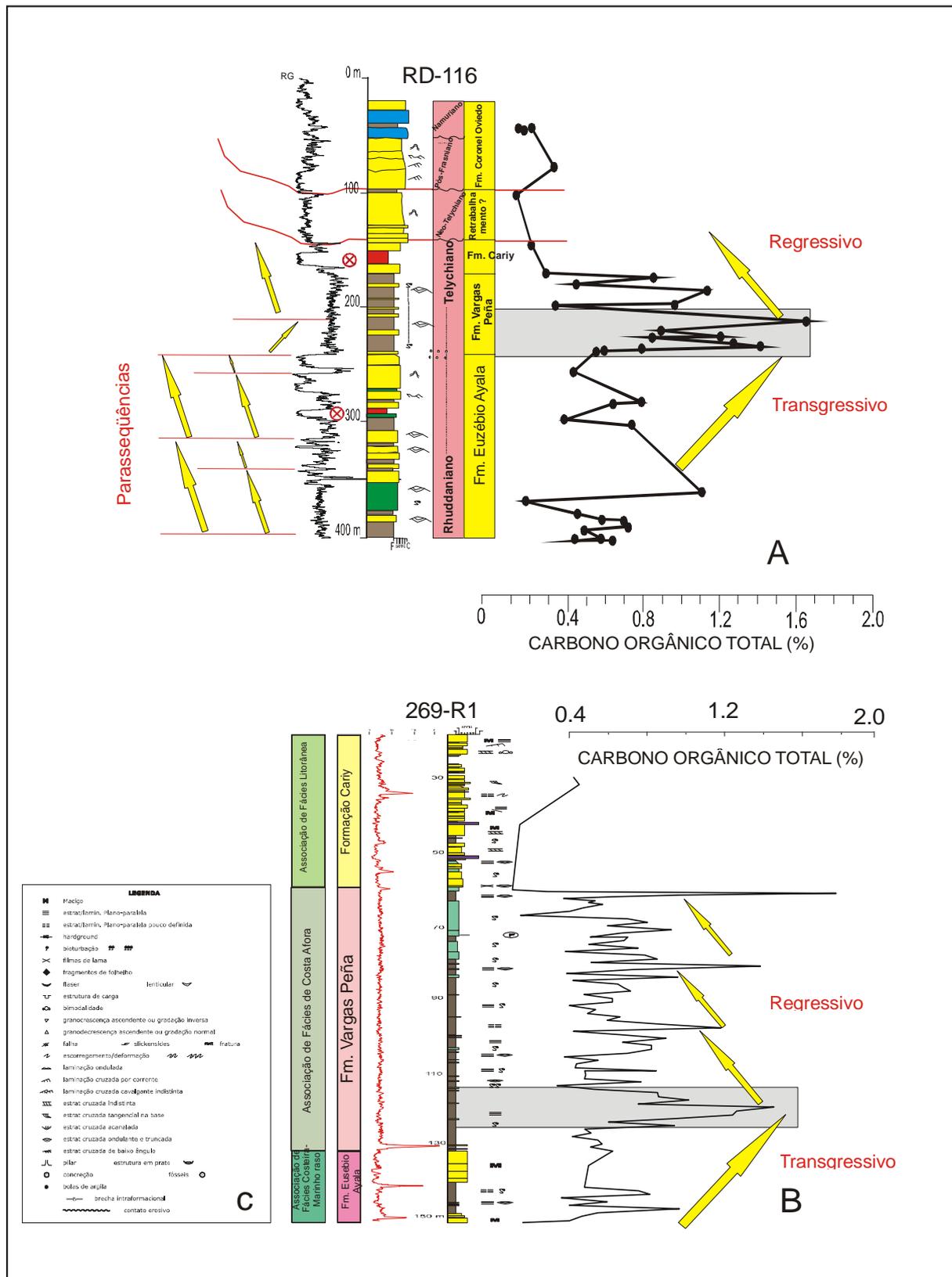
Inundação Máxima (SIM) da seqüência siluriana nos sedimentos associados à Formação Vargas Peña, a qual marca o máximo transgressivo do afofamento acima descrito (Figuras 3 A e B).

A identificação desta superfície foi efetuada considerando-se o padrão de variação dos teores de carbono orgânico total, o qual demonstra uma tendência transgressiva, marcada por ciclos limitados por superfícies de inundações marinhas, definidas pelos teores progressivamente mais altos de carbono orgânico. Esta tendência culmina no intervalo associado à superfície de inundação máxima, onde os teores de COT são relativamente elevados, atingindo valores de até 1,7%. Acima desta superfície ainda são observados ciclos limitados por superfícies de inundação, mas com valores médios de COT menores, demonstrando claramente um modelo regressivo para o empilhamento das parasseqüências.

A superfície de inundação máxima é tipificada nos furos por intercalações de folhelhos escuros laminados, e raramente bioturbados, evidenciando condições de costa afora. Nos dois furos, ela está posicionada a cerca de 20 metros acima da superfície transgressiva. Por sua vez, a superfície transgressiva Aeroniana está marcada por uma brusca mudança no perfil de raio gama, facilmente observada no furo RD-116, em torno de 240 metros de profundidade, e no furo 269-R1 em torno de 130 metros.

Os depósitos de trato de mar baixo, de maneira geral, estão associados a depósitos gerados por uma composição de fluxos trativos e gravitacionais no contexto de uma progradação deltaica, em condições periglaciais. As condições periglaciais são confirmadas pelos dados obtidos por Borghi *et al.* (1997), que identificaram diamictitos, arenitos e folhelhos, na região da cordilheira central do Paraguai, atribuídos a depósitos glácio-marinhos transgressivos, bem como pela correlação estratigráfica desses depósitos com os sedimentos de origem glacial associados às formações Iapó e Vila Maria (Pereira 1998, 2000).

Os depósitos de trato de mar baixo são representados por ciclos de engrossamento e espessamento para o topo, composto por estratos



de arenito médio a grosso, normalmente maciço, com rara laminação original preservada. Nestes estratos são comuns estruturas convolutas e estruturas associadas a escape de fluido do tipo prato e pilar.

Nos furos, os depósitos associados ao trato transgressivo são delgados e de difícil mapeamento, mas encontram-se normalmente associados a depósitos residuais conglomeráticos e a depósitos oolíticos ferruginosos, que caracterizam a superfície transgressiva.

O trato de sistema de mar alto, definido para a seqüência siluriana, é reconhecido em diversas posições da Bacia do Paraná pelo empilhamento de ciclos de engrossamento para o topo, agrupados em um arranjo geral progradacional regressivo. Nos furos de sondagem, os arenitos associados à Formação Cariy representam este conjunto regressivo, que foi depositado em condições de mar raso, sob a influência da ação de ondas de tempestades, definida pela presença freqüente de estratificação cruzada truncada por onda.

As fácies sedimentares, associadas ao trato de mar alto, foram geradas no contexto de uma progressiva implantação de condições plataformais cada vez mais rasas na bacia, submetidas à ação de ondas de tempestades e, por vezes, controladas pela ação de marés. Esta ação é evidenciada pelo registro, em afloramentos na parte brasileira da bacia, de estratos com estratificação cruzada composta, limitadas por filme de lama, normalmente apresentando sentidos de mergulho opostos (Pereira, 1998).

O conjunto sedimentar siluriano, nos diferentes furos estudados, é sobreposto discordantemente por sucessões mais jovens de idade Devoniana ou Carbonífera.

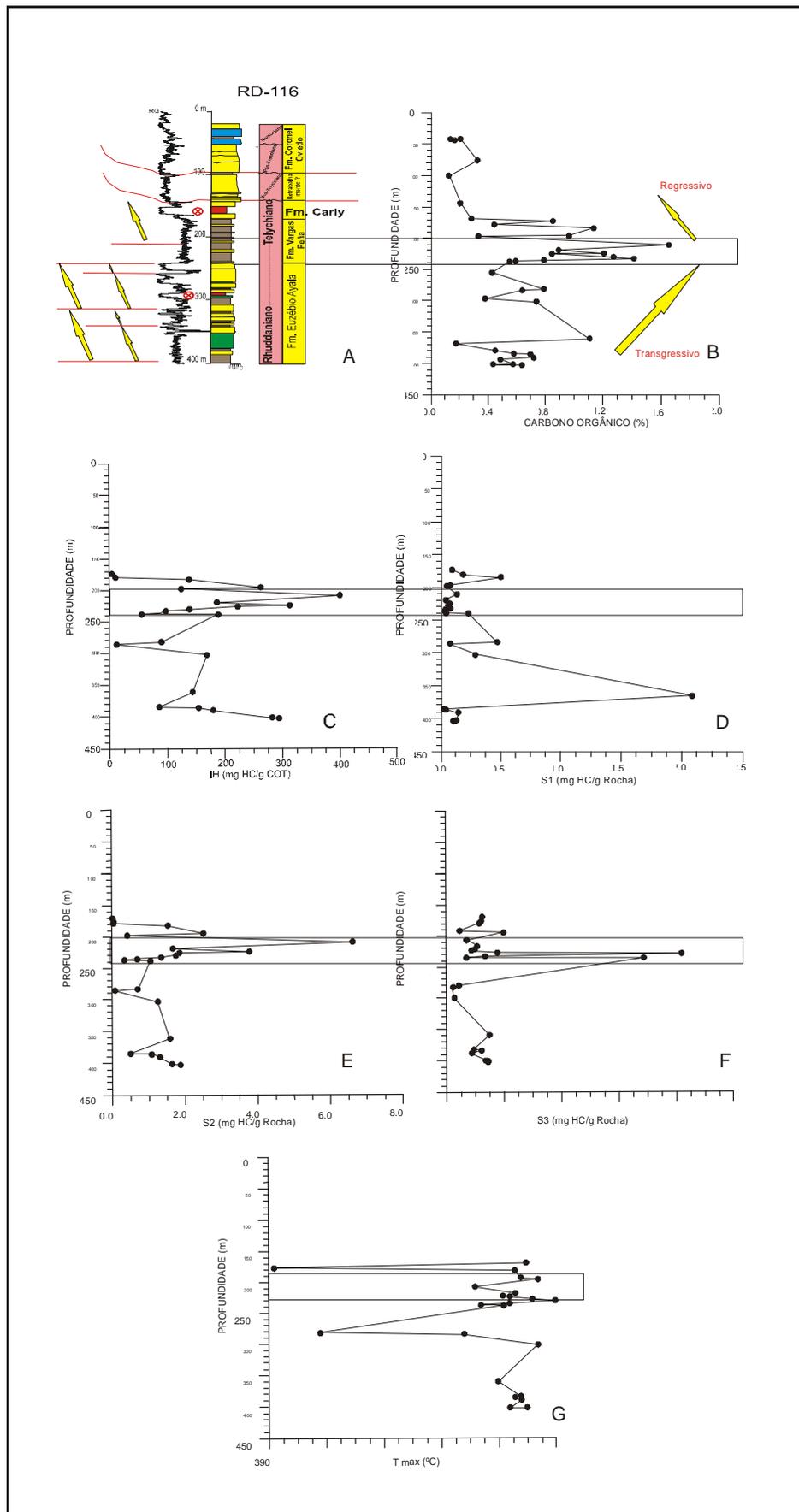
## PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Foram analisadas 131 amostras coletadas de forma sistemática, a partir de

testemunhos, guardando um espaçamento de aproximadamente 1 metro entre elas. Em todas as amostras analisadas procedeu-se a acidificação com ácido clorídrico (HCl) 50% a frio por 12 horas para a eliminação de  $\text{CaCO}_3$ . Depois de lavadas e secas, as amostras foram automaticamente introduzidas no sistema de combustão do equipamento Leco SC-444, onde as mesmas são queimadas a uma temperatura de  $1.350^{\circ}\text{C}$ , em fluxo contínuo de oxigênio. A combustão transforma todo o carbono e enxofre da amostra em  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ . A concentração dos gases liberados no sistema de fluxo é medida em um detector infravermelho, sendo que os teores de COT e S são expressos em percentagem de peso relativo à amostra original.

As amostras que apresentaram valores mais significativos de COT foram analisadas por pirólise *rock-eval*, segundo a metodologia proposta por Espitalié *et al.* (1977). Desta análise foram obtidos os valores de  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ , do Índice de Hidrogênio (IH), do Índice de Oxigênio (IO) e da Temperatura Máxima (Tmax). O pico  $S_1$  corresponde aos hidrocarbonetos presentes nos poros da rocha, que são liberados a uma temperatura de até  $350^{\circ}\text{C}$ . Os hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico do querogênio, entre as temperaturas de  $350^{\circ}\text{C}$  e  $550^{\circ}\text{C}$ , corresponde ao pico  $S_2$ . A temperatura máxima de geração (Tmax.) é indicada pela temperatura no topo do pico  $S_2$ . A quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada durante o craqueamento do querogênio, entre as temperaturas de  $300^{\circ}\text{C}$  e  $390^{\circ}\text{C}$ , caracterizam o pico  $S_3$ . A partir das relações  $S_2 / \text{COT} \times 100$  e  $S_3 / \text{COT} \times 100$  são calculados, respectivamente, os índices de hidrogênio e de oxigênio.

Os dados dos elementos químicos inorgânicos do furo 269-R1 foram obtidos por absorção atômica, utilizando-se o equipamento SPECTRA-10 PLUS VARIAN. A abertura das amostras foi feita através do ataque com os ácidos fluorídrico (HF), nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), variando o tempo de imersão de acordo com o tipo de sedimento.



**Figura 4** – Dados de pirólise *Rock-Eval* para o furo RD-116. (A) perfil sedimentológico; (B) % Carbono Orgânico Total - COT; (C) Índice de Hidrogênio – IH; (D) Dados de S<sub>1</sub>; (E) Dados de S<sub>2</sub>; (F) Dados de S<sub>3</sub> e (G) Dados de temperatura Máxima – Tmax.

## RESULTADOS

### Carbono Orgânico Total (COT) e Índice de Hidrogênio (IH)

O padrão de variação observado para os teores de carbono orgânico total permite visualizar uma tendência transgressiva marcada por ciclos limitados por superfícies de inundação marinha, definida pelos teores progressivamente mais altos de carbono orgânico. No furo RD-116 esta tendência culmina no intervalo associado à superfície de inundação máxima (SIM), onde os teores de COT são relativamente elevados, atingindo valores de até 1,7% (Fig. 4B).

O intervalo associado a SIM apresenta valores de carbono orgânico mais expressivos do que os intervalos posicionados imediatamente acima e abaixo, que mostram valores ao redor de 0,5%. Acima desta superfície, ainda são observados ciclos limitados por superfícies de inundação, mas com valores gerais de COT menores, demonstrando claramente um modelo regressivo para o empilhamento das parasseqüências.

No caso do furo 269-R1, um segundo intervalo de aumento rápido dos teores de COT pode ser identificado no topo da seção, embora o mesmo se posicione em um intervalo de diminuição progressiva dos valores de COT (Fig. 5B). Neste furo os valores são menos expressivos, variando entre 1,2% a 1,4 %, mesmo no intervalo da SIM, onde os valores mais elevados são mais consistentes.

Segundo Rodrigues (2001), esta mudança abrupta nos teores de COT pode representar uma modificação do ambiente de sedimentação, onde as condições de fundo passariam de essencialmente oxidantes, pouco afeita à preservação da matéria orgânica e, por consequência, com baixos teores de COT, para condições redutoras, mais favoráveis à preservação da matéria orgânica conforme indicado pelo aumento dos teores de COT. O incremento dos valores de IH no intervalo de máxima inundação corrobora esta interpretação (Figuras 4C e 5C).

Esta superfície de máxima inundação é tipificada nos furos por intercalações de folhelhos escuros laminados e pouco bioturbados, evidenciando condições de costa afora. A mesma corresponde ao evento global de subida do nível relativo do mar, que teve lugar durante o Llandoveryano, como descrito na curva do recobrimento progressivo costeiro, proposta por Ross & Ross (1988).

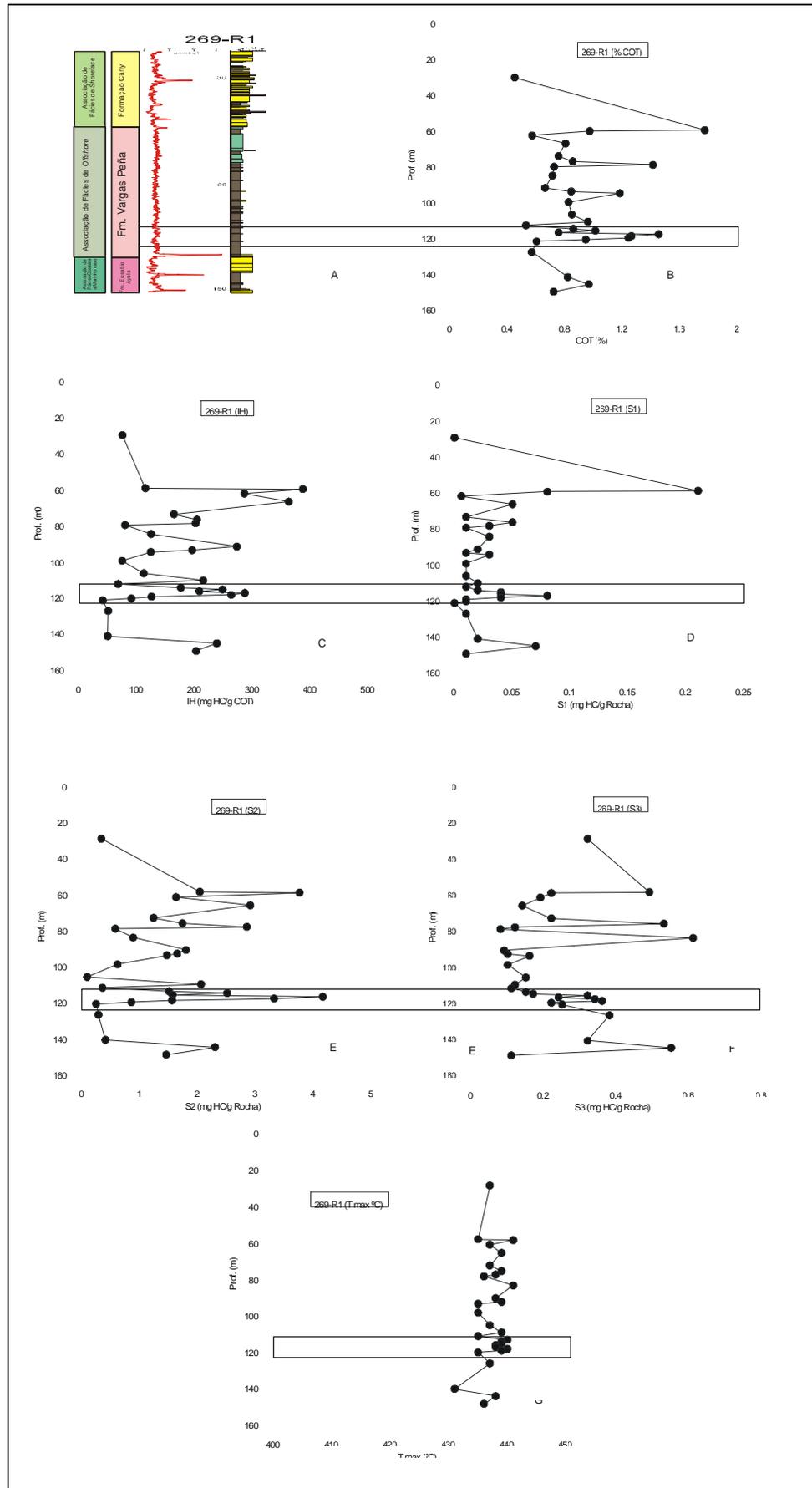
### Parâmetros $S_1$ , $S_2$ , $S_3$ , Tmax. e Índice de Oxigênio (IO).

Seguindo a classificação de Espitalié *et al.* (1985) as zonas de máxima inundação observada nos furos RD-116 e 269-R1 representam um intervalo com potencial moderado para geração de óleo. Tanto para o furo RD-116 (Fig. 4C) como para o furo 269-R1 (Fig. 5C), os valores de IH estão em torno de 300 mgHC/gCOT, sendo que no furo RD-116 este valor atinge 400 mgHC/gCOT.

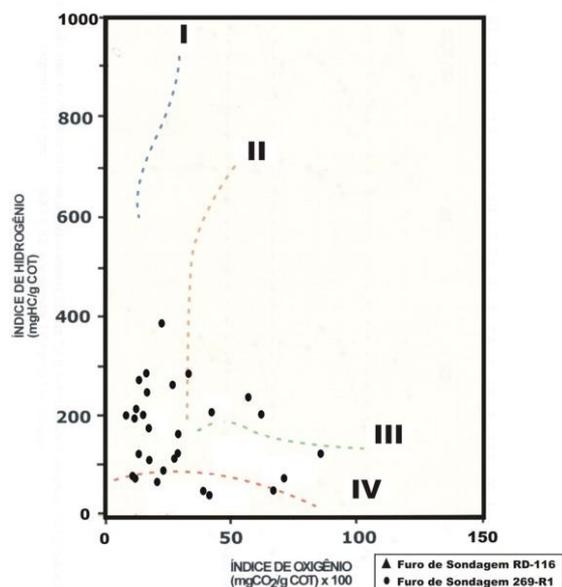
Os dados de IH e IO, colocados em um diagrama do tipo Van Krevelen (*apud* Espitalié *et al.*, 1985) não permitem definir, com precisão, o tipo de matéria orgânica (Fig. 6). Provavelmente, trata-se de matéria orgânica do tipo II parcialmente degradada, mesmo nos intervalos com os teores mais elevados de COT. Os valores de  $S_2$  evidenciam que a matéria orgânica tem, no máximo, um moderado potencial para geração de hidrocarbonetos (Figuras 4E e 5E).

Os dados de Tmax., normalmente inferiores (Furo RD-116, Fig. 4G) ou ao redor de 440°C (Furo 269-R1, Fig. 5G), sugerem que a matéria orgânica encontra-se imatura ou no limite imatura/matura. O índice de coloração observados nos microfósseis, quando analisado em amostras coletadas fora da influência das rochas intrusivas, são compatíveis com o grau de maturidade da matéria orgânica, obtidos a partir dos dados de Tmáx. (Figuras 4G e 5G).

Cabe ressaltar que durante a descrição sedimentológica foram observadas exsudações em fraturas presentes nestes furos. Face ao estágio de evolução térmica observado nas amostras analisadas, admite-se que a geração



**Figura 5** – Dados de pirólise *Rock-Eval* para o furo 269-R1. (A) perfil sedimentológico; (B) % Carbono Orgânico Total - COT; (C) Índice de Hidrogênio – IH; (D) Dados de S<sub>1</sub>; (E) Dados de S<sub>2</sub>; (F) Dados de S<sub>3</sub> e (G) Dados de temperatura Máxima – Tmax.



**Figura 6** – Caracterização do tipo de matéria orgânica observada nos furos de sondagem RD-116 e 269-R1, com base em diagrama do tipo Van Krevelen (*apud* Espitalié *et al.*, 1985).

destes indícios de óleo tenha sido provocada pelo efeito térmico de intrusões magmáticas.

### Dados de Geoquímica Inorgânica

A concentração de certos metais sob a forma de sulfetos ou de compostos organometálicos na matéria orgânica autóctone, em sedimentos ricos em matéria orgânica de ambientes redutores, é bastante freqüente e bem documentada na literatura (Jacobs *et al.*, 1985).

Esta situação pode ser identificada pelo comportamento dos elementos Cu e Ni, na seção siluriana analisada, principalmente ao nível de sua superfície de inundação máxima (SIM), que é representada pelos teores mais elevados de matéria orgânica observado na seqüência siluriana. Nas demais superfícies de inundação, igualmente demarcadas por teores relativamente mais elevados de carbono orgânico total, também se observam o mesmo comportamento, embora de forma mais discreta (Fig. 7).

Em termos de estratigrafia química fica evidenciada a possibilidade de subdividir a seção analisada em cinco unidades quimioestratigráficas, denominadas de **1 a 5**, nas figuras 7, 8 e 9. Como limite para cada das unidades estabelecidas foram adotadas as

superfícies de inundação e as anomalias na distribuição dos elementos químicos, relacionados a estas superfícies, ou que ocorrem antes ou depois da mesma.

O limite entre as unidades quimioestratigráficas **1 e 2** é caracterizada pelo aumento na concentração de praticamente todos os elementos analisados. A separação das unidades **2 e 3**, que correspondente à superfície de inundação máxima (SIM), é reconhecida pelos teores mais elevados de carbono orgânico e pela maior concentração de Cu, Ni e Na (Figuras 7 e 8). Também facilitam esta delimitação as anomalias de Pb, Cr, Fe e Mn, que antecedem os aumentos de concentração acima citados (Fig. 9). Entre as unidades **3 e 4**, a visualização do incremento na concentração de Cu, Ni, Co, Cr e Na é facilitada pela presença de teores menos elevados destes elementos no topo da unidade **3** (Figuras 7, 8 e 9). Já entre as unidades **4 e 5** os aumentos nos teores de carbono orgânico são acompanhados por pequenos aumentos na concentração de Cu, Ni e Cr; antecedidos pelas anomalias negativas de Ni e Co, e seguido de anomalias positivas de Fe e Mn (Figuras 7, 8 e 9).

O arcabouço quimioestratigráfico observado demonstra que as superfícies de inundação são caracterizadas não somente por teores mais elevados de carbono orgânico, mas também pelas maiores concentrações de elementos químicos relacionados à fase de sulfetos. As mesmas representam momentos de menor oxigenação e, portanto, passíveis de ocorrência de processos anaeróbios. Já as anomalias de Fe, Mn, Pb, Cr e Zn podem representar a presença de siderita e/ou hematita, sugerindo um ambiente de sedimentação mais aeróbio.

### CONCLUSÕES

Os dados geoquímicos obtidos para a seqüência siluriana da Bacia do Paraná, na região paraguaia da mesma, possibilitaram caracterizar a superfície de inundação máxima desta seqüência como representativa de um evento anóxico / disóxico, de idade Eo-Telychiana, associado a um evento global de subida relativa do nível do mar.

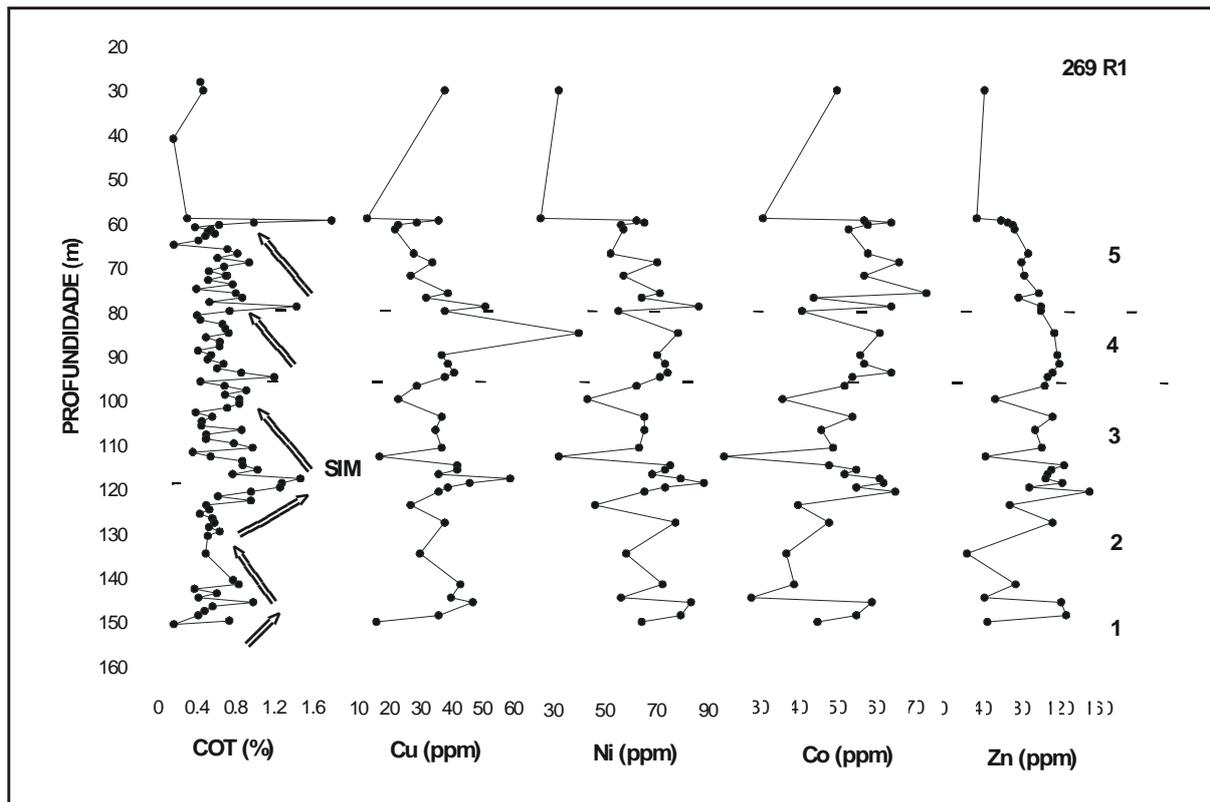


Figura 7 – Unidades quimioestratigráficas (1 a 5) estabelecidas para o furo 269-R1, baseando-se nos teores de COT e nas concentrações de Cu, Ni, Co e Zn.

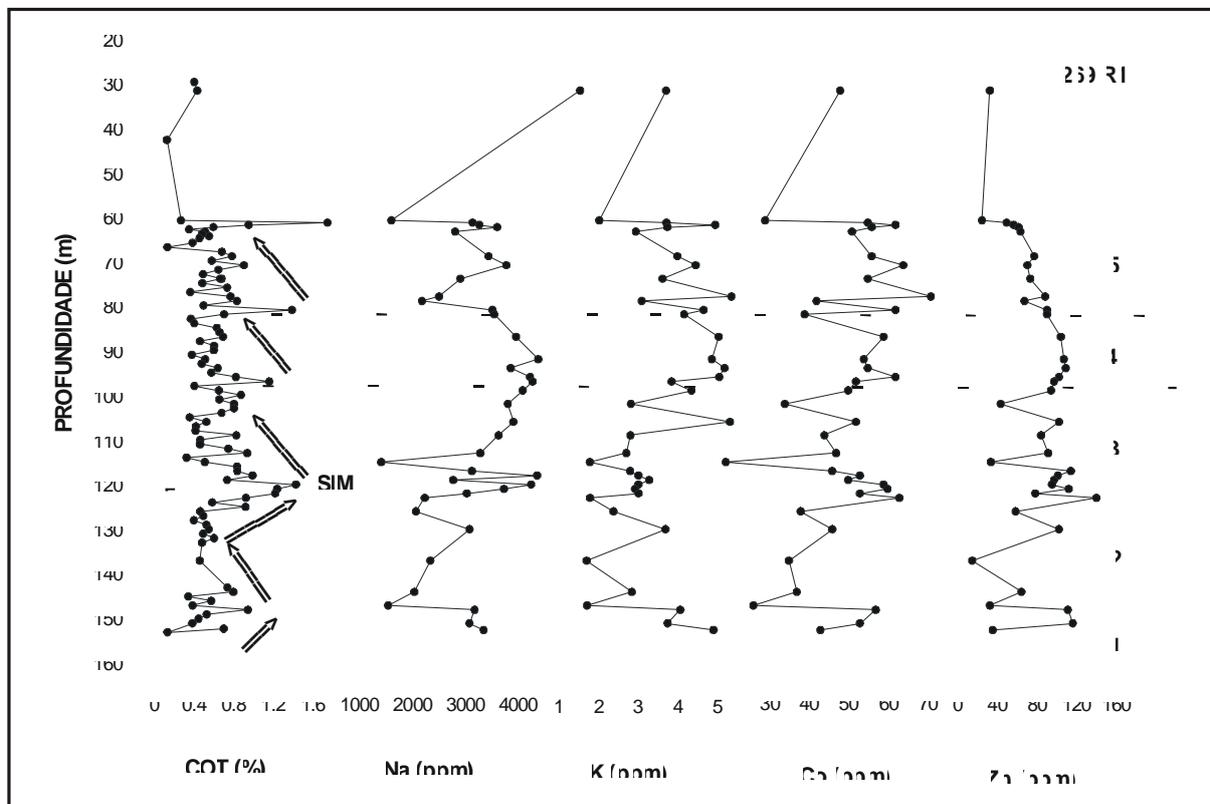
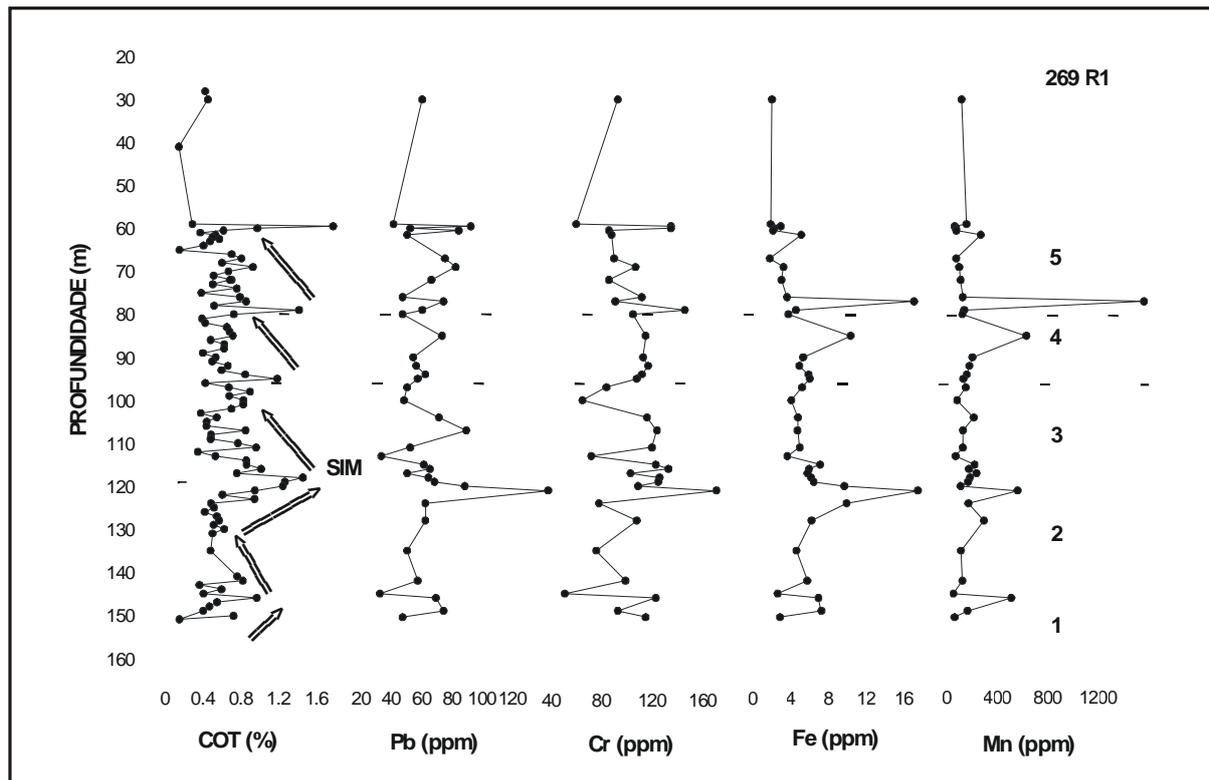


Figura 8 - Unidades quimioestratigráficas (1 a 5) estabelecidas para o furo 269-R1, baseando-se nos teores de COT e nas concentrações de Na, K, Co e Zn.



**Figura 9** - Unidades quimioestratigráficas (1 a 5) estabelecidas para o furo 269-R1, baseando-se nos teores de COT e nas concentrações de Pb, Cr, Fe e Mn.

As demais superfícies observadas limitam unidades quimioestratigráficas que correspondem às parasseqüências, definidas a partir do empilhamento sedimentar.

Com base nos dados de pirólise *rock-eval* foi possível concluir que o intervalo associado à superfície de inundação máxima da seqüência siluriana observado nos furos RD-116 e 269-R1, representam um intervalo com potencial moderado para geração de óleo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro ao projeto N° 466 854/ 00-5. Agradecem também a Diretoria de Recursos Minerais do Paraguai pelo apoio a realização da pesquisa, bem como a Petrobrás pela realização das análises de pirólise. O primeiro autor agradece também ao CNPq pela concessão de bolsa PQ.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORCHI, I., ORUÉ, D. FIGUEREDO, L.B., ALVARENGA, D., CLÉRICE, A.M.C. (1997) Correlation between the Itacurubí Group (Paraguay) and Vila Maria Formation (Brazil), Silurian of the Paraná Basin. In: 3° Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná. - Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Barra do Garças. Boletim de Resumos. p. 7.
- ESPITALIÉ, J., DEROO G. MARQUIS F. (1985) LA PYROLISE ROCK-EVAL ET SES APPLICATIONS. *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 40 (6): 755-784.
- ESPITALIÉ, J., LAPORTE, J.L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J. (1977) Méthode rapide de caractérisation de roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 32 (1): 23-43.
- GRAHN Y., PEREIRA E., BERGAMASCHI S. (2000) Silurian and Lower Devonian Chitinozoan Biostratigraphy of the Paraná Basin in Brazil and Paraguay. *Palynology*, 24: 174-176.

- JACOBS, L., EMERSON, S., SKEI, J. (1985) Partitioning and transport of metals across the O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49 (6): 1433-1444.
- MAULLER, P.M., PEREIRA, P., GRAHN, Y., STEEMANS, P. (2003) Biostratigraphic Analysis of the Llandoveryan in the Paraná Basin, Paraguay, Boreholes 269-R1 and 269-R2. In: *XVIII Congresso Brasileiro de Paleontologia*, SBP - Universidade de Brasília, Brasília, Boletim de Resumos. p. 186
- ORUÉ, D. (1986) *Síntese da geologia do Paraguai oriental, com ênfase para o magmatismo alcalino associado*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 163p.
- PEREIRA, E. (1998) Estratigrafia da Formação Vila Maria (Llandoveryano) na Sub-bacia de Alto Garças (Bacia do Paraná), Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 70 (3): 501-525.
- PEREIRA, E. (2000) *Evolução tectono-sedimentar do intervalo Ordoviciano - Siluriano da Bacia do Paraná, com ênfase na Sub-bacia de Alto Garças e no Paraguai Oriental*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 277p.
- RODRIGUES, R. (2001) Caracterização geoquímica do evento anóxico/disóxico do Frasniano nas bacias do Amazonas e Parnaíba. *Ciência-Técnica -Petróleo*, 20: 109-117.
- ROSS C. A. & ROSS J. R. P. (1988) Late paleozoic transgressive-regressive deposition. In: C. K. WILGUS, B. S. HASTINGS, H. POSAMENTIER, J. VAN WAGONER, C. A. ROSS & C. G.S.C. KENDAL, Eds., *Sea-level changes: an integrated approach*. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Tulsa, Spec. Publ. 32: 227-247.
- STEEMANS P. & PEREIRA E. (2002) Llandovery miospore biostratigraphy and stratigraphic evolution of the Paraná Basin, Paraguay – Palaeogeographic implications. *Bull. Soc. Géol. France*, t. 137, 5: 407-414.