

ANÁLISE MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS DEVONIANOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ: ESTUDOS PALEOAMBIENTAIS E PERSPECTIVA DE GERAÇÃO NÃO- CONVENCIONAL

*MINERALOGICAL ANALYSIS OF DEVONIAN SEDIMENTS OF THE PONTA GROSSA
FORMATION, PARANÁ BASIN: PALEOENVIRONMENTAL STUDIES AND PERSPECTIVE OF
NON-CONVENTIONAL GENERATION*

**Maria Fernanda BARROSO MAIA¹, Reiner NEUMANN², Luiz BERTOLINO², Josiane
Branco PLANTZ¹, Thiago CARELLI¹, Paula MENDLOWICZ¹, Fernanda SETTA¹, Bruno
Rafael SANTOS¹, Leonardo BORGHI¹**

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro. Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza – Instituto de Geociências. Departamento de Geologia. Laboratório de Geologia Sedimentar. Av. Pedro Calmon, 550 – Cidade Universitária. Rio de Janeiro, RJ. E-mails: mariafernandageo@gmail.com; josiane@geologia.ufrj.br; carelli@geologia.ufrj.br; mendlowicz@gmail.com; fernandasetta@gmail.com; bruno.rafael@gmx.com; lborghi@geologia.ufrj.br

²CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Av. Pedro Calmon, 550 – Cidade Universitária. Rio de Janeiro, RJ. E-mails: rneumann@cetem.gov.br; lcbertolino@cetem.gov.br

Introdução
Contexto geológico
Materiais e métodos
Resultados
Discussões
Conclusões
Agradecimentos
Referências

RESUMO - As pesquisas realizadas na Bacia do Paraná visando o potencial gerador de gás das rochas do Devoniano Inferior ainda correspondem a novas fronteiras de estudos. Para ocorrer uma exploração bem sucedida de um play de *shale* é necessário conhecimento sobre qual é a quantidade de gás que pode ser extraído até a superfície e o seu respectivo custo associado. No entanto, a caracterização mineralógica deve ser considerada com o objetivo de estabelecer uma associação com a qualidade selante e/ou geradora e/ou reservatório de uma rocha microclástica, assim como caracterizar o ambiente deposicional. Os estudos foram realizados em rochas da Formação Ponta Grossa recuperadas através de um testemunho de sondagem, na sub-bacia de Apucarana, borda Leste da bacia do Paraná. A composição mineralógica das rochas analisadas nos ensaios de difratometria de raios X (DRX) mostrou que a composição mineralógica é constituída em todas as amostras principalmente por quartzo e illita indicando um ambiente deposicional marinho proximal. Os dados adquiridos indicam modificações dos parâmetros diagenéticos e história térmica e, conseqüentemente, uma influência direta das condições de sedimentação e geração de gás, sugerindo também a possibilidade que as rochas se comportam como locais propícios para um reservatório não convencional.

Palavras-chave: Mineralogia. Argilominerais. Formação Ponta Grossa. Geração não-convencional.

ABSTRACT - The lower Devonian rocks of Paraná Basin have been studied by different research groups, although the gas generating capacity remains as an important topic to new studies. The successful exploration of a shale play depends of the knowledge about the amount of gas that can be extracted to the surface and its associated cost. However, mineralogical characterization must be considered in order to establish an association with the sealant and / or generator quality and / or reservoir of a microclastic rock, as well as characterize the depositional environment. This work was carried out on drill core samples of the Ponta Grossa Formation, in the Apucarana sub-basin, east border of the Paraná basin. The mineralogical composition of the rocks analyzed in the X-ray diffraction tests (XRD) showed that the mineral content is constituted mainly by quartz and illite indicating a proximal marine depositional environment. The acquired data indicate changes in the diagenetic parameters and thermal history and, consequently, a direct influence of the conditions of sedimentation and gas generation. In this case, the data also suggest the possibility that the rock should behave as an unconventional reservoir.

Keywords: Mineralogy. Clay minerals. Ponta Grossa Formation. Non-conventional generation.

INTRODUÇÃO

A ocorrência e distribuição mineralógica exercem forte influência nas propriedades físicas e químicas das rochas. A composição mineral das rochas sedimentares está relacionada diretamente aos processos de intemperismo e erosão na área fonte, aos diferentes mecanismos

de transporte sedimentar, ao próprio ambiente deposicional e, também, a interação com fluidos, como águas meteóricas e soluções intersticiais, durante a deposição e a diagênese da rocha.

A Bacia do Paraná possui uma vasta referência sobre suas rochas, contudo a mineralogia

ainda não foi objetivo de um estudo sistemático. Na literatura poucos trabalhos advogaram sobre a mineralogia da Formação Ponta Grossa como Ramos & Formoso (1975) e Maia (2017). Alguns fatores podem ter dificultado esses estudos como: ausência de seções contínuas em afloramentos, grau de preservação das rochas aflorantes, priorização dos estudos paleontológicos e geoquímicos devido ao fato das rochas serem fossilíferas, bioturbadas e, normalmente, ricas em matéria orgânica.

Ramos & Formoso (1975) estudaram 75 amostras da Formação Ponta Grossa. Tais autores afirmaram que a Formação Ponta Grossa é constituída, predominantemente, por folhelhos cinza, micáceos, laminados, intercalados com siltitos e arenitos, principalmente na porção superior e inferior da seção. Indicaram o ambiente marinho, atestado pelo numeroso registro fossilífero, provavelmente pouco profundo e muito extenso. Maia (2017) realizou ensaios de

difratometria e raios X (DRX) em dois poços para caracterização e comparação dos argilominerais das rochas microclásticas devonianas das sub-bacias de Apucarana e Alto Garças, mostrando assembléias mineralógicas distintas, que sugeriram diferentes condições de sedimentação e diagênese, além de uma evolução térmica distinta entre as duas sub-bacias.

Este trabalho teve por objetivo realizar análises mineralógicas, associações paleoambiental e diagenética; e confirmar o potencial para a geração de óleo e gás de uma sucessão estratigráfica do Devoniano da Bacia do Paraná, Brasil. As associações ambientais e diagenéticas foram realizadas com base no estudo composicional dos minerais, à luz de estudos químicos. A confirmação do potencial gerador da Formação Ponta Grossa foi remontada através da história térmica dos minerais e dos argilominerais identificados como geotermômetros para obtenção de medidas de maturidade térmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material de estudo constou do testemunho de sondagem do poço 2-TB-1-PR com de 440 metros de espessura obtido por sondagem rotativa na Fazenda Vale dos Pássaros, bairro São Domingos, município de Tibagi – PR (coordenadas geográficas 24° 33' 45,96"S e 50° 30' 58,20"W, datum WGS 84) (Figura 1).

Plantz et al. (2020, no prelo) descreveram o testemunho de sondagem do poço 2-TB-1-PR em escala de 1:40 e, com base em aspectos texturais, estruturas sedimentares, tipos de contatos

estratais, conteúdo fossilífero e índice de icnotrama, distinguiram cinco intervalos litológicos, sendo o intervalo A associado à Formação Furnas, o intervalo B corresponde as “camadas de transição”, os intervalos C e D a Formação Ponta Grossa e o intervalo E foi atribuído ao Grupo Itararé (Figura 2). Assim, esse trabalho contempla análises realizadas exclusivamente nas amostras da Formação Ponta Grossa segundo a definição de Lange & Petri (1967).

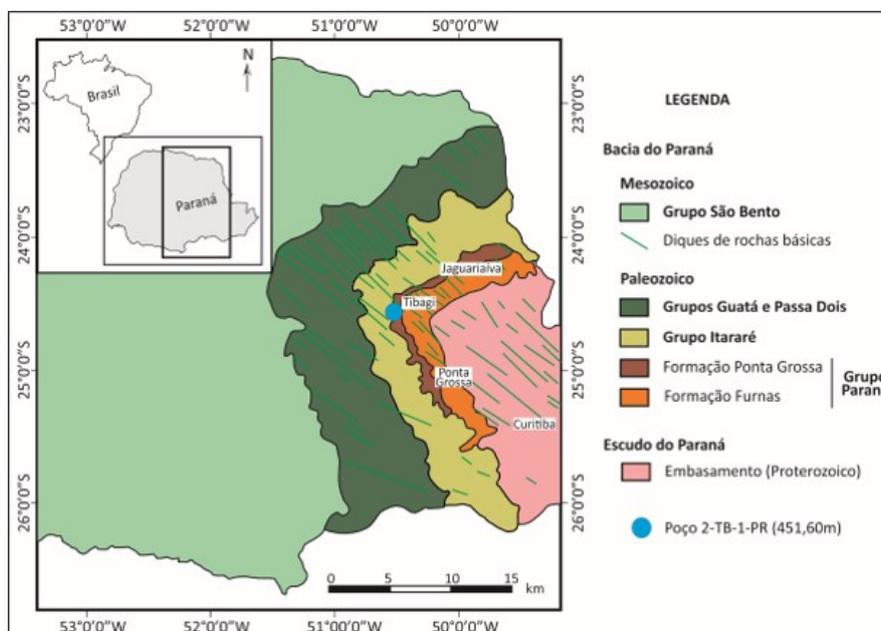


Figura 1 - Mapa de localização do poço 2-TB-1-PR (Tibagi) no leste do Estado do Paraná, região do Arco de Ponta Grossa, com indicação das principais cidades próximas e das unidades estratigráficas aflorantes Plantz et al. (2021).

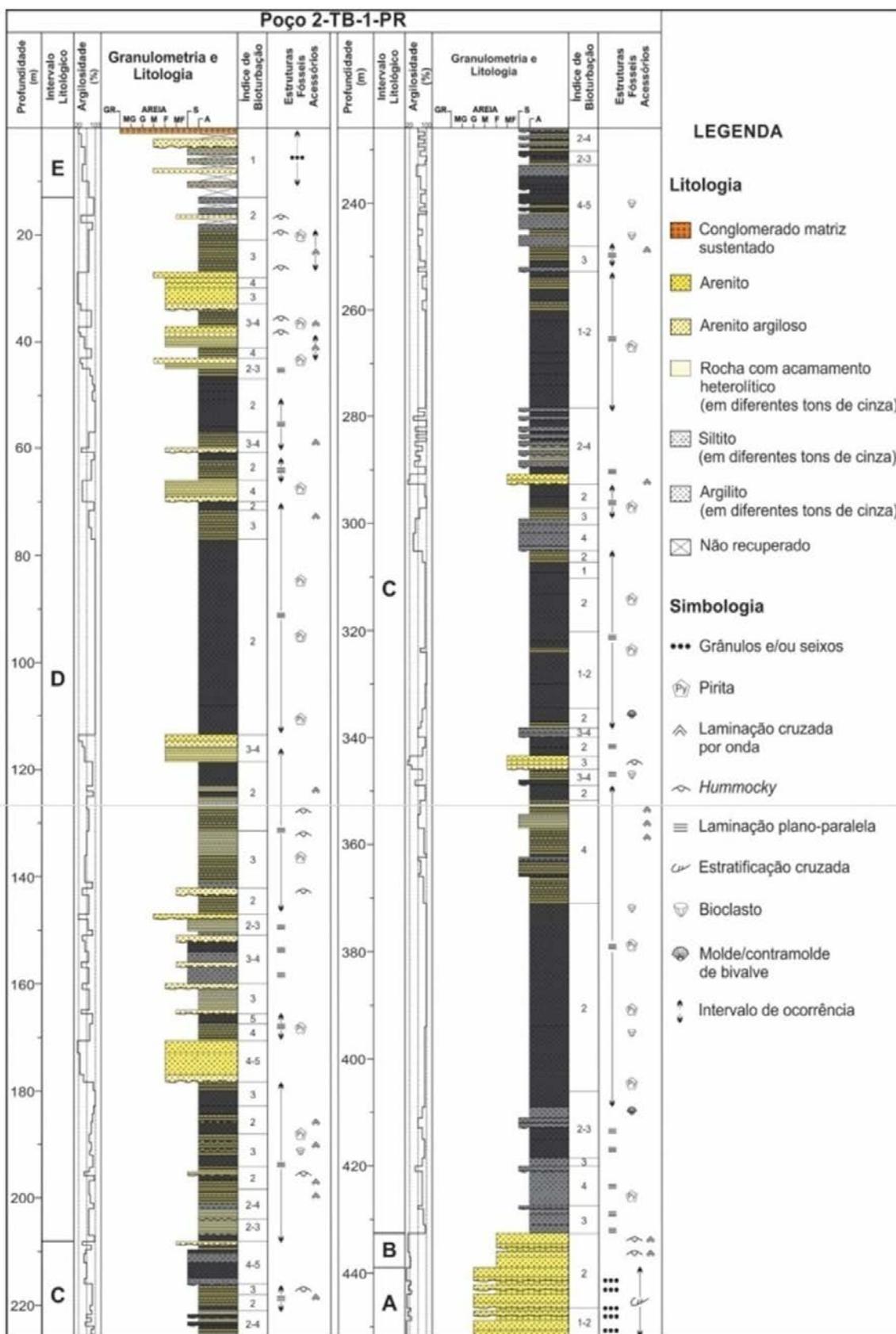


Figura 2 - Perfil litológico simplificado (escala 1:800) do testemunho do poço 2-TB-1-PR, com destaque para os cinco intervalos litológicos identificados. Plantz et al. (2021).

A composição mineralógica foi estudada em 44 amostras do testemunho de sondagem (18,50 m; 27,90 m; 39,90 m; 42,95 m; 57,95 m; 66,20 m; 74,40 m; 90,15 m; 101,25 m; 116,85 m; 124,7 m; 128,7 m; 136,2 m; 144,9 m; 158,05 m; 163,75 m; 171,15 m; 181,15 m; 185,25 m; 193,25 m; 205,20 m; 214,00 m; 217,95 m; 239,1 m; 249,80 m; 254,50 m; 265,70 m; 271,80 m; 286,15 m; 291,05 m; 311,4 m; 329,75 m; 335,7 m; 339,95 m; 354,5 m; 366,4 m; 374,25 m; São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 40, n. 2, p. 551 - 566, 2021

390,65 m; 401,8 m; 419,35 m; 422,75 m; 428,05 m; 436,1 m; 451,3 m).

Para caracterização mineralógica através de difratometria de raios X (DRX), foram realizadas análises quantitativas em rocha total, método de Rietveld, e análises qualitativas em argilominerais, método do pó. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

As alíquotas para análise por DRX para o método Rietveld foram pulverizadas em moinho McCrone com 15 ml de água deionizada em um jarro plástico com meio moedor de ágata e secas em estufa à temperatura de 40°C. Os difratogramas foram adquiridos em um equipamento Bruker AXS D8 Advance Eco e interpretados qualitativamente com o *software* BrukerDiffrac. EVA 4.1. A quantificação das fases minerais foi realizada a partir do método de Rietveld em *software* Topas versão 5.0.

Para uma melhor avaliação dos dados obtidos e verificação da variação quantitativa dos minerais ao longo das amostras estudadas foi realizada uma análise estatística multivariada. Para essa análise foram aplicados o coeficiente de *Pearson* e Análise de Componentes Principais (PCA). O coeficiente de correlação de *Pearson* foi empregado para comparar a duas variáveis, medidas num mesmo indivíduo, e verificar se existe inter-relacionamento entre essas variáveis.

O coeficiente de *Pearson* varia entre (-1) e (1) em que -1 indica perfeita correlação negativa ou inversa e 1 indica perfeita correlação positiva ou direta. A correlação negativa indica que o crescimento de uma das variáveis implica, em geral, no decréscimo da outra. A correlação positiva indica, em geral, o crescimento ou decréscimo concomitante das duas variáveis consideradas (Pontes, 2010).

A análise de componentes principais (PCA –

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Paraná é uma vasta bacia intracratônica, cobrindo cerca de 1.600.000 km² na porção centro-leste do continente sul-americano, cujo registro sedimentar engloba rochas sedimentares, que se estendem desde o Ordoviciano até o Cretáceo, e um importante evento magmático, o Magmatismo Serra Geral, associado à abertura do Atlântico Sul (Milani et al., 2007).

De acordo com Milani et al. (1994) e Milani (1997), o pacote sedimentar-magmático da Bacia do Paraná pode ser dividido em seis sequências limitadas por discordâncias regionais, são elas:

Principal Component Analysis) é uma técnica estatística de análise multivariada que transforma linearmente um conjunto original de variáveis, inicialmente correlacionadas entre si, num conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contém a maior parte da informação do conjunto original (Hongyu et al., 2016).

As alíquotas para análise para a fração argila foram moídas (moinho de bolas) até a granulometria argila, quarteadas e divididas em alíquotas de 15 g. As análises dos argilominerais através de difratometria de raios X foram realizadas por um equipamento Bruker AXS D8 Advance Eco, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α , $\lambda = 0,179021$ nm, gerador operado a 40 kV e 40 mA; velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo, entre 4 e 80° 2 θ , com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados ICDD-2006 (International Centre for Diffraction Data - PDF-2 Powder Diffraction File, Newton Square, PA) do *software* Bruker DiffracPlus. A preparação das amostras e procedimentos químicos de acidificação e glicolagem estão de acordo com as recomendações adotadas por Neves (1968).

As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas no laboratório de fluorescência de raios-X do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC - Rio), sendo utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva 800 HS da marca Shimadzu 54. Os dados obtidos em 34 amostras foram processados pelo programa EDX de identificação de espectros.

Sequência Ordovício-Siluriana; Devoniana; Carbonífera-Eotriássica; Neotriássica; Jurássica - Eocretácea; e Neocretácea, que, por sua vez, são subdivididas em grupos e formações. O Grupo Paraná, que engloba toda a Sequência Devoniana, é caracterizado por sedimentos clásticos constituintes de uma sucessão arenosa basal e uma sucessão superior predominantemente pelítica, compreendendo, respectivamente, as formações Furnas e Ponta Grossa.

A Formação Ponta Grossa é constituída essencialmente por folhelhos, folhelhos sílticos e

siltitosossilíferos, que normalmente ocorrem intercalados com camadas de arenitos, que ora exibem estruturas sedimentares bem preservadas encontram-se moderada- a intensamente bioturbados, indicando deposição sob condições marinhas rasas (Schneider et al., 1974). Tais rochas afloram nos Estados do Paraná, Goiás e Mato Grosso e se estendem desde o Praguiano até o Frasniano (Grahn et al., 2000, 2002).

A Formação Ponta Grossa, conforme estabelecido por Lange & Petri (1967), pode ser dividida em três membros: Jaguariaíva, de idade Praguiano- Emsiano, constituída essencialmente por siltitos e argilitos; Tibagi, de idade Emsiano-Eifeliano, caracterizada pelo predomínio de arenitos muito finos a finos e/ou siltitos arenosos; e São Domingos, de idade Eifeliano-Neofame-

niano, com predomínio de argilitos e argilitos sílticos, que, normalmente, exibem coloração escura.

O período Devoniano é caracterizado por um nível médio geral do mar mais alto do que o observado hoje. Este padrão é reconhecido em várias bacias do mundo, no entanto, essa inundação não foi puramente eustática. O episódio geodinâmico Famatiniano também desempenhou seu papel. Esta interação tectônico-eustática favoreceu a deposição marinha rasa registrada em várias bacias do SW Gondwana, como a Bacia do Paraná no Brasil. Mesmo assim, a evolução da Bacia do Paraná através do Devoniano e os fatores responsáveis pela geração do espaço de acomodação permanecem especulativos (Rodrigues de Vargas et al., 2020).

RESULTADOS

Análise mineralógica

O método de Rietveld foi útil para quantificar os minerais da matriz nas rochas do poço 2-TB-1-PR. Esse método permitiu a análise de mudanças mineralógicas sobre as seções verticais e a distribuição dos dados. A variação vertical dos minerais da matriz, tais como quartzo, illita, caulinita, glauconita e chamosita são importantes para avaliar os padrões deposicionais. A variação quantitativa dos minerais ao longo das profundidades estudadas também foi demonstrada por gráficos de área composto. A análise estatística básica das variáveis gerou visualização e correlações das

assembléias minerais mais representativas.

Os difratogramas revelam que as fases mineralógicas predominantes identificadas pela difração de raios X poço 2-TB-1-PR foram fluoroapatita, albita, calcita, chamosita, microclina, nacrita, caulinita, glauconita, quartzo, biotita, pirita, illita, clinocloro, ilmenita, siderita, zircão, barita e dolomita (Figura 3). A composição mineral das rochas nas amostras é bastante uniforme. No entanto, há certas variações evidentes em amostras de rochas mais arenosas e mais pelíticas de várias profundidades indicando quatro assembléias mineralógicas (A, B, C e D).

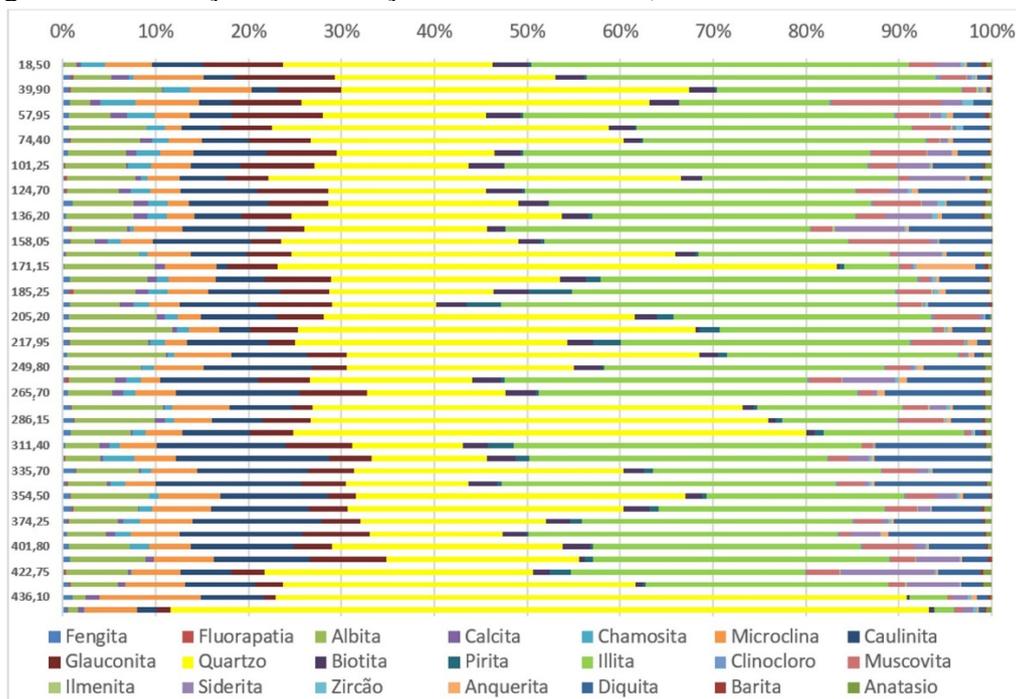


Figura 3 - Composição mineral total – DRX Rietveld (wt.%)

A primeira assembleia mineralógica, denominada A, é caracterizada pela ocorrência de quantidades elevadas de quartzo, feldspatos (albita e microclina) e micas relacionadas a rochas arenosas e siltosas.

A segunda, denominada B, é caracterizada pela ocorrência predominante dos argilominerais illita, glauconita, diquita, caulinita e em quantidades de traço de clorita.

A terceira assembleia mineralógica, denominada C, difere das anteriores principalmente pela ocorrência concomitante de siderita. Já a quarta assembleia, denominada D, é caracterizada essencialmente pela coexistência de quantidades maiores de anquerita e calcita com os demais minerais, indicando a presença de grãos e cimentos carbonáticos.

Quarenta e quatro amostras da Formação Ponta Grossa foram analisadas utilizando o método de Rietveld.

O quartzo é o mineral mais abundante nas rochas do poço 2-TB-1-PR, ocorrendo em todas as amostras. A abundância média é de 29,9%. O quartzo predominantemente ocorre na assembleia mineralógica unidade A e na parte inferior da seção de argilito e tem uma distribuição variável nas demais unidades.

A illita é o segundo mineral dominante nas rochas do poço estudado, ocorrendo em todas as amostras analisadas, com uma média de 28,90%. A abundância de illita nas amostras varia de 2,15 a 42,54%. A caulinita (+ diquita) é o terceiro mineral mais abundante na sequência, com médias de 13,6% e ocorre em todas as amostras.

A caulinita predominantemente ocorre nas unidades B e contém uma distribuição variável entre 2,70 e 27,67 %.

A albita ocorre em todas as amostras, mas com 6,31% de média. A albita ocorre predominantemente na assembleia A e passa em menor número nas demais assembleias. A pirita está presente com quantidades variando de 1% até 4,7%. O conteúdo de Siderita ocorre em média de 1,99 % em todo poço. Embora percentuais mais elevados (2,5 – 5,0%) sejam observados em algumas profundidades específicas. Na amostra correspondente a profundidade de 422,75 metros ocorre 10% de Siderita. A Anquerita está presente de forma mais acentuada na amostra de profundidade 171,15 metros com 6,5%.

A Chamosita apresenta uma média de 1,45%. Contudo, percentuais crescentes (2,0 – 3,8%) são observados a partir da amostra na profundidade de 136,20 metros em direção ao topo do poço. Glauconita apresenta uma média de 5,47 % nas amostras do poço e corre em todas as amostras. Em pequenas quantidades aparecem, também, os minerais apatita, zircão, clinocloro, ilmenita, barita e anatásio. Assim, as presenças desses minerais são consideradas traço.

Cálculos estatísticos básicos foram aplicados em cada uma das variáveis analisadas, como os dados do método de Rietveld são porcentagens, nenhuma transformação foi aplicada. Nesses cálculos foram observadas algumas correlações altas (e inversas entre as variáveis) que estão distribuídas em algumas combinações, como pode ser observada na Figura (4A).

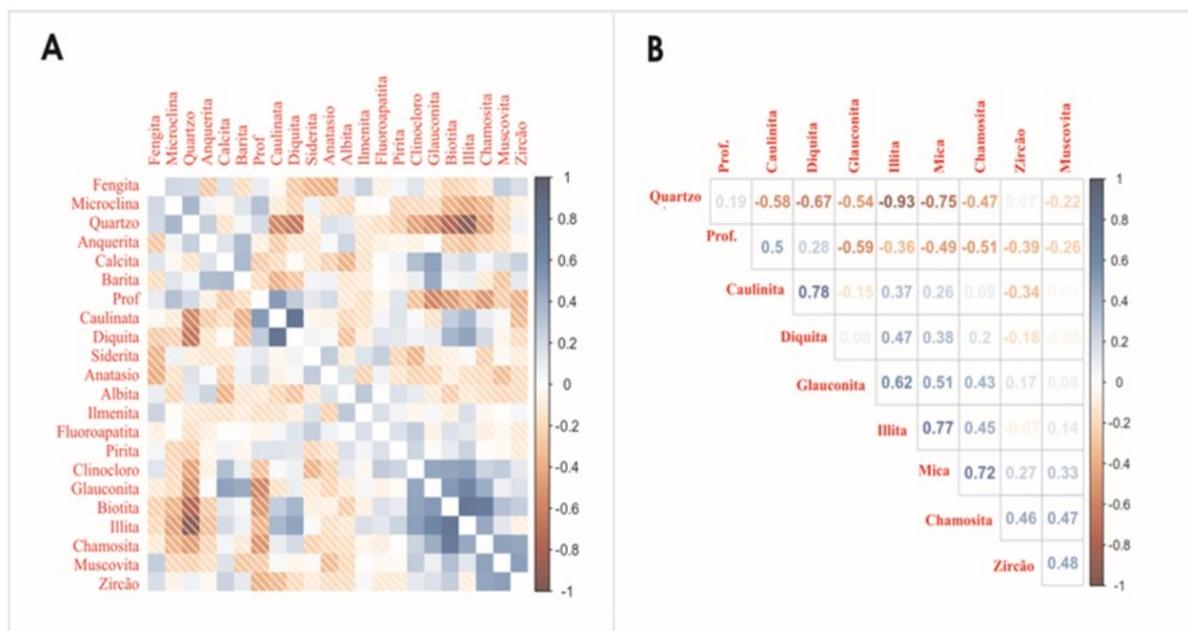


Figura 4 - A - Relações mineralógicas e B - Índice de diversidade mineralógica.

Algumas relações podem ser vistas entre Glauconita, Biotita, Illita, Chamosita, Muscovita e Zircão (todas positivas); há uma forte correlação entre Diquita e Caulinita (argilominerais do grupo da caulinita) e um último grupo de correlações negativas entre quartzo e as demais citadas. Isolando apenas estas variáveis, temos o gráfico da figura que confirma um conjunto de correlações notáveis: - Biotita x Chamosita - Illita x Glauconita - Biotita x Illita - Glauconita x Illita. Dentre as inversas, o quartzo e a illita são

as mais intensas: - Quartzo x caulinita, Diquita, Illita, Biotita e Chamosita (Figura 4B).

A análise de componente principal (PCA) aplicada aos dados mineralógicos indicou que os dados PC1 os picos sugerem momentos em que a diversidade mineralógica foi elevada, isto pode indicar uma mudança na rocha fonte, subsidência (nova acumulação), novo fluxo de sedimentos ou mudança nas condições físico-químicas do meio (dissolução/transformação dos minerais) (Figura 5).

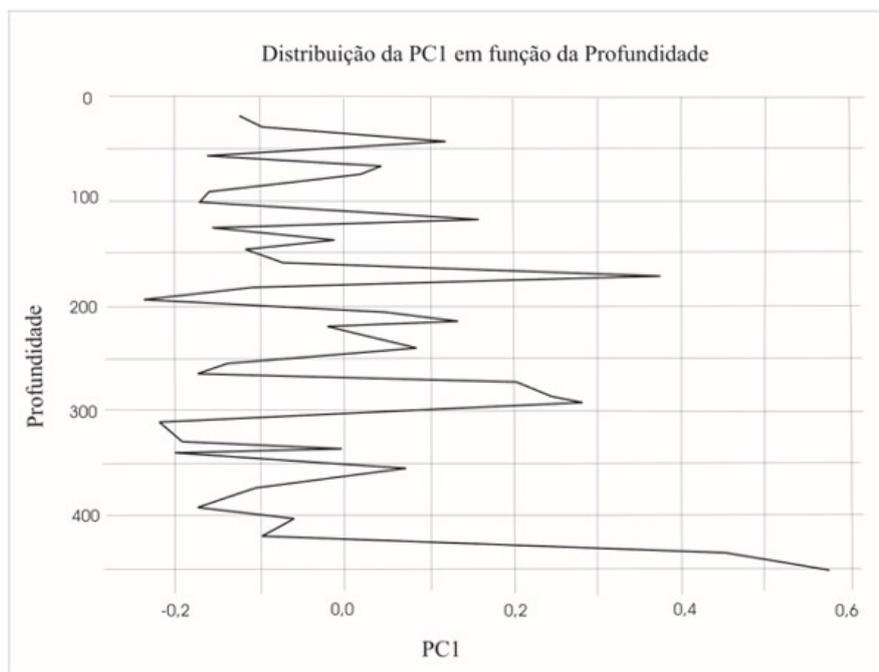


Figura 5 - Distribuição da PC1 em função da profundidade.

Argilominerais

Os argilominerais são ubíquos nas rochas geradoras de óleo e gás. Durante o período inicial da exploração mundial de petróleo, os argilominerais foram estudados para prever a qualidade da matéria orgânica, rocha fonte e mecanismos de geração. Em seguida, a análise de argilominerais foi utilizada como uma das ferramentas em termos de determinação, correlação estratigráfica e identificação da zona de geração para encontrar o intervalo alvo de exploração. Esses progressos intermitentes na pesquisa de minerais de argila são provenientes do aumento significativo das explorações petrolíferas (Jiang, 2012).

A assembleia mineralógica dos argilominerais observada nos difratogramas das amostras do testemunho 2-TB-1-PR é constituída principalmente por clorita, illita, caulinita, esmectita e os interestratificados illita/esmectita e caulinita/esmectita (Figura 6). Essas assembleias de argilominerais apresentam forte correlação com

suas sequências deposicionais descritas na literatura. A vermiculita também foi observada em profundidades específicas e pode ser derivada de clorita, uma vez que aquelas formadas pela alteração dos minerais micáceos são raras em sedimentos marinhos (Moore & Reynolds, 1997; Deer et al., 1966). Entretanto, a presença de vermiculita associada a minerais não argilosos, como quartzo, feldspatos e óxidos de ferro, estes em geral, vestigiais, podem indicar uma contribuição de uma fonte continental mais proximal.

Fluorescência de raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra.

A avaliação da concentração química das 34 amostras estudadas é apresentada na tabela 1. Os óxidos identificados através de análise de FRX

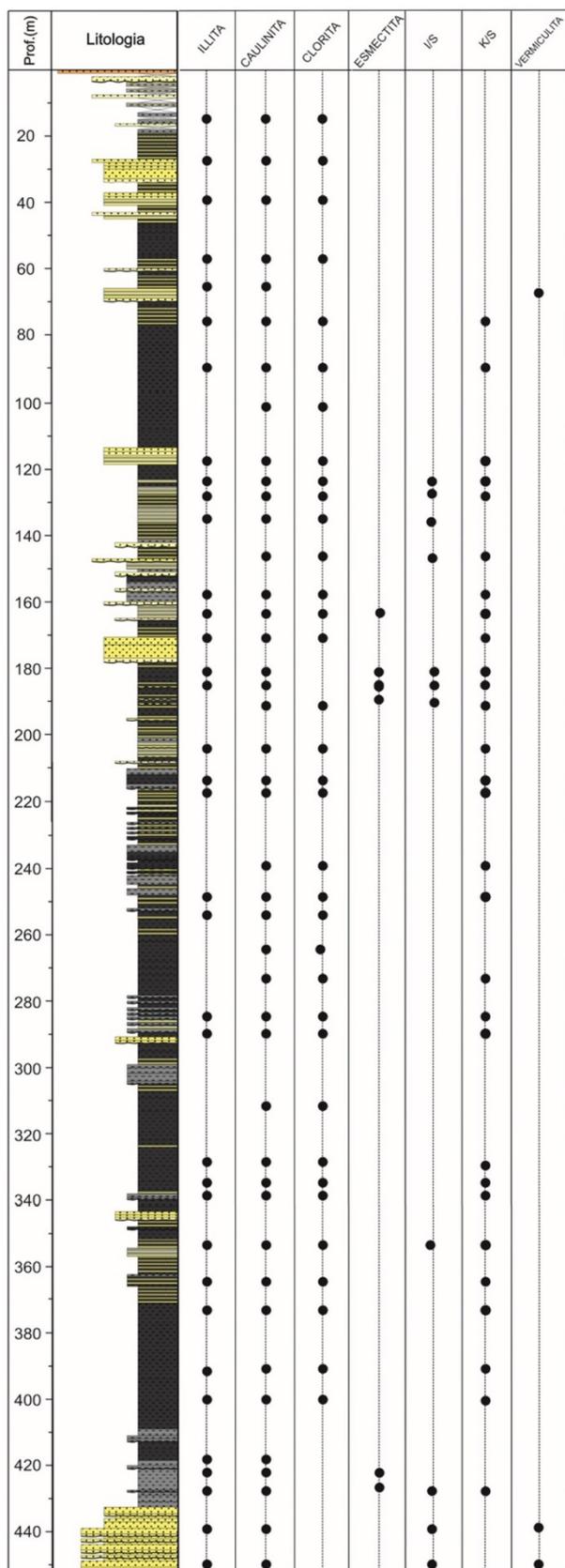


Figura 6 - Distribuição dos argilominerais nas amostras do testemunho do poço 2-TB-1-PR.

são SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO . SiO_2 foi observado ser o óxido de mais abundante com o seu teor variando entre 44,40 e 71,60% em peso. Al_2O_3 foi observado como o próximo óxido mais abundante com seu

conteúdo variando dentro dos limites de 11,00 a 25,60% em peso. O Fe_2O_3 foi apontado como o terceiro óxido mais abundante 2,80 a 18,20%.

As composições mineralógicas e químicas de rochas sedimentares clásticas são conhecidas como sendo indicadores da composição da rocha fonte, parâmetros ambientais que afetam o desgaste, a duração do intemperismo, mecanismos de transporte, ambientes de sedimentação e pós processos de deposição (Nesbitt et al., 1996). Durante o processo de intemperismo, cátions como Al^{3+} e Ti^{4+} são armazenados em produtos estáveis, enquanto que cátions como Na^+ , Ca^{2+} e K^+ tendem a se perder (Fedó et al., 1995).

O CaO é a quantidade de CaO incorporada na fração de rochas silicáticas (Nesbitt e Young, 1982). No presente estudo, o conteúdo de CaO indica uma condição de intemperismo intermediário à forte principalmente nas amostras correspondentes as profundidades de 171,15 m e 436,10 e 451,30 m indicando que o paleoclima estava relativamente úmido.

As razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são usadas também como indicativos para alterações no tamanho dos grãos e na profundidade do nível do mar. Tendências seculares no conteúdo de enxofre e CaO e a razão do isótopo de carbono são comparadas para obter informações integradas sobre mudanças ambientais em tempos de variações do nível do mar. Uma correlação dos valores aumentados de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e excursões mais positivas de $\delta^{13}\text{C}$ reconhecidas em todo o mundo sugere que essas alterações na profundidade do mar correspondem a alterações globais do nível do mar (Kiipli et al., 2010).

Nas amostras analisadas no testemunho do poço 2-TB-1-PR as curvas compostas indicam um nível moderado de longo alcance do nível do mar baixo, sobreposto com maiores quedas do nível do mar como observado nas profundidades de 335,70 m; 270,00 m; 215,00 m e 171,15 m. Essas profundidades coincidem com os picos onde a diversidade mineralógica foi mais elevada nos dados PC1 (figura 5). Teores mais altos de enxofre e teores mais altos de carbonatos ocorrem próximos do limite inferiores dos intervalos interpretados como níveis de mar baixos no nível do mar, sugerindo níveis de mar alto, localizados acima desses níveis (Figura 7).

Tabela 1 - Composição percentual (% em massa) obtida a partir das análises químicas dos constituintes das rochas.

Profundidades	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	Fe2O3 (%)	K2O (%)	S (%)	TiO2 (%)	CaO (%)	MnO (%)
22,15	53,3	20,4	14,7	8,2	0,04	1,8	0,96	0,18
27,90	54,5	20,3	12,2	8,6	0,04	2,7	1,06	0,07
39,90	59,5	18,2	12,4	6,6	0,06	1,6	0,66	0,06
46,75	53,1	21,2	14,5	7,6	0,05	2,0	0,84	0,15
57,95	53,0	21,8	14,4	7,7	0,04	2,0	0,63	0,12
66,20	57,5	20,0	12,3	6,6	0,05	2,0	0,59	0,10
74,40	60,2	19,8	10,6	5,9	0,05	1,9	0,54	0,09
90,15	52,0	21,3	16,6	6,7	0,04	1,8	0,81	0,25
113,10	52,5	24,1	12,9	6,1	0,07	2,0	0,53	0,08
116,85	59,9	17,6	13,4	5,3	0,05	1,7	0,83	0,32
124,70	54,0	22,2	13,8	6,8	0,04	1,9	0,63	0,20
128,70	54,5	20,9	14,5	6,7	0,04	2,0	0,70	0,19
136,20	54,5	18,4	18,0	5,4	0,04	1,7	0,94	0,39
156,20	55,2	18,8	10,1	5,1	0,21	1,7	1,68	0,09
158,05	54,9	23,5	11,3	6,9	0,07	1,9	0,00	0,08
163,75	60,8	17,6	12,9	4,8	0,06	1,8	0,64	0,18
171,15	71,1	11,0	5,2	3,1	0,10	1,5	5,18	0,18
181,05	55,9	19,5	13,2	6,3	0,10	2,1	0,43	0,07
185,25	48,8	20,3	17,2	6,1	0,22	1,7	0,30	0,10
205,20	57,1	18,3	12,0	5,6	0,14	1,7	0,64	0,08
214,00	56,8	17,0	11,8	5,3	0,21	1,7	0,46	0,06
215,45	55,1	18,5	12,4	6,0	0,20	1,9	0,00	0,07
217,95	52,5	19,7	13,9	6,0	0,23	1,7	0,00	0,06
222,00	44,4	21,9	18,2	6,7	0,23	2,0	0,00	0,08
232,60	49,6	20,5	15,0	6,0	0,25	1,8	0,00	0,06
249,80	57,1	22,3	11,1	6,4	0,05	2,2	0,38	0,10
254,50	50,5	21,9	18,1	5,9	0,04	1,9	0,77	0,21
271,80	65,8	16,2	8,9	4,2	0,09	2,0	0,66	0,10
286,15	61,7	17,4	8,6	4,8	0,15	1,8	0,68	0,06
291,05	65,0	17,4	6,0	4,8	0,16	1,8	0,71	0,04
312,30	48,0	23,9	15,4	5,6	0,17	2,0	0,00	0,08
329,75	49,4	24,5	15,6	5,5	0,09	2,0	0,81	0,10
335,70	57,1	21,8	11,3	5,8	0,08	2,1	0,00	0,07
339,95	53,2	25,6	11,8	6,3	0,04	1,9	0,00	0,07
354,50	59,0	20,2	11,0	5,4	0,06	2,1	0,88	0,10
366,40	54,8	21,2	13,3	5,8	0,08	2,0	0,68	0,11
374,10	53,2	23,7	13,0	5,8	0,08	2,1	0,37	0,08
400,05	55,1	21,8	13,7	6,3	0,05	1,8	0,49	0,13
401,80	53,8	21,4	15,1	6,2	0,05	1,8	0,67	0,14
422,75	55,6	20,0	13,0	6,2	0,11	1,6	0,95	0,07
428,05	58,7	19,6	10,3	6,2	0,06	1,7	1,93	0,06
436,10	71,6	14,2	2,8	4,5	0,06	1,1	4,71	0,03
451,30	81,4	8,2	2,6	3,0	0,04	1,5	2,83	0,12

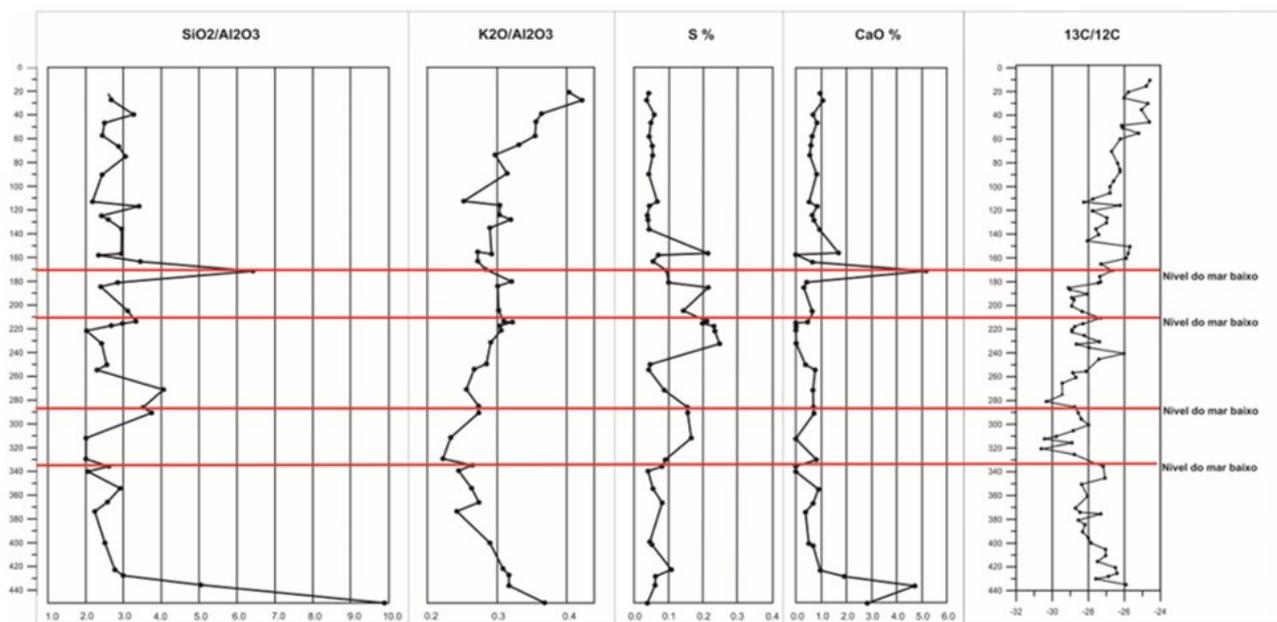


Figura 7: Variações das razões de SiO₂/Al₂O₃ e K₂O/Al₂O₃, conteúdo de S e CaO, e δ¹³C no testemunho do poço 2-TB-1-PR.

DISCUSSÕES

Os dados quantitativos de minerais de cada amostra foram usados para interpretar as variações dos principais minerais detríticos e autigênicos. A distribuição espacial de alterações diagenéticas em sedimentos continentais é fortemente influenciada pelas condições climáticas, padrões de fluxo regional de águas subterrâneas e fácies deposicionais (Morad et al., 2002). A alta abundância de quartzo nos arenitos e siltitos sugerem que o quartzo tem uma origem detrítica. A proveniência é verificada pela elevada proporção de grãos de quartzo nos arenitos e siltitos intercalados com os argilitos e folhelhos. A abundância varia de 11,00%, em um intervalo de argilito, a 80,07% em intervalo arenoso. A onipresença no conteúdo de quartzo nos intervalos de argilitos sugere que a deposição de quartzo foi influenciada principalmente como uma resposta à proveniência detrítica. Assim sendo, a natureza de granulação mais grossa do quartzo em relação à illita e a densidade levemente mais alta de quartzo em relação à illita provavelmente favoreceu a deposição de quartzo em condições de maior energia em comparação com as condições que existiam durante a formação dos argilitos. É interessante notar que a queda acentuada na abundância de quartzo em algumas amostras coincide com um aumento acentuado na abundância de illita. A alta abundância de quartzo nos arenitos também é atribuível as maiores condições de energia que transportavam os detritos de grãos grossos para a bacia sedimentar.

A Illita é comumente associada a uma mudança gradual de composição com profundidade em sequências sedimentares (Hower, 1981), que envolve a formação de illita por meio de uma série de vias diagenéticas. Com a diagênese progressiva, a concentração de illita aumenta e, portanto, geralmente há um sistemático aumento da concentração de illita com a profundidade. No entanto, isso não é aparente com a illita no poço 2-TB-1-PR. Com base na amostra com posição basal da illita, as proporções mostram apenas pequenas variações ao longo das sequências e não há mudança sistemática dessas variações com profundidade. É provável que a illita tenha origem em processos diagenéticos através da combinação de íons em soluções resultantes de águas meteóricas, onde ocorre a fixação do K^+ na estrutura de outros minerais argilosos como

a caulinita ou a montmorilonita (esmectita) (Gomes, 1986).

A abundância da illita diminui nos arenitos e siltitos, isso reflete condições de energia mais alta, onde minerais mais densos como o quartzo, foram preferencialmente depositados. O tamanho do grão fino e, em menor grau e a baixa densidade de illita são fatores que teriam adequado à deposição de illita em regiões mais profundas da bacia.

Os teores mais elevados da caulinita são coincidentes com os da illita, o que leva a descartar a illitização da caulinita.

Caulinita e diquita são os dois politipos mais difundidos do grupo caulino de minerais argilosos (Bailey, 1980). Caulinita geralmente se forma a baixa temperatura (~ 130 °C) durante intemperismo e diagênese de rochas sedimentares. Por outro lado, a diquita ocorre em rochas hidrotermicamente alteradas formadas a temperaturas mais altas (130–250 °C) e em rochas sedimentares alteradas sob condições diagenéticas de médio a alto grau. Transformação de caulinita para diquita é observada em bacias sedimentares com o aumento da profundidade de soterramento refletindo temperatura e pressão (Ehrenberg et al., 1993). Consequentemente, a ocorrência relativa desses minerais pode ser usada para análises de reconstruções paleotermométricas (Ehrenberg et al. 1993). Assim, a presença da diquita em todas as amostras analisadas sugere um processo de aquecimento em torno de 100 - 130 °C atuante em toda a extensão do poço (Figura 8).

Ainda que exista certa dispersão nas amostras analisadas, foi observado um aumento da chamosita e diminuição da caulinita na parte superior do poço (Figura 8). A caulinita geralmente está presente principalmente como substituição do feldspato, sendo provavelmente nas amostras estudadas um produto de alteração que se formou antes do evento intrusivo. A diminuição de caulinita pode estar relacionada à proximidade de rochas intrusivas. Ao contrário da caulinita, a proporção de chamosita mostra uma tendência oposta; a chamosita aumenta nas proximidades das intrusões e diminui a distâncias crescentes (Esposito & Whitney, 1995). A presença e o aumento gradual da chamosita e outro indicador da influência do aquecimento por intrusivas nas rochas estudadas.

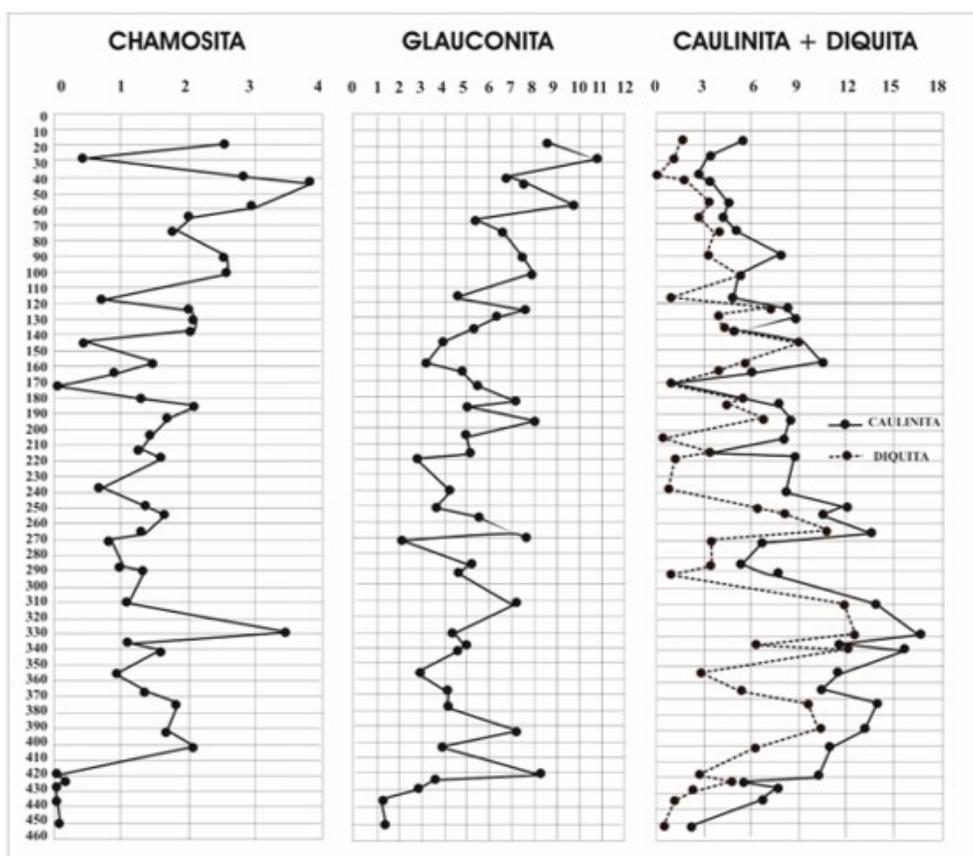


Figura 8: Variação dos teores (%) de chamosita, glauconita e caulinita + diquita .

Os folhelhos formados durante um nível d'água relativamente alto favorecem a formação de siderita e pirita com tamanhos menores em condições de fundo de bacia, quando ocorre uma redução na precipitação e consequente diminuição da drenagem. A formação de pirita está associada provavelmente à atividade de bactérias anaeróbias que utilizam sulfato de água do mar (SO_4) como fonte de oxigênio e gera sulfeto de hidrogênio como subproduto (Wijnsman et al., 2001). No entanto, as águas mais rasas produziram condições de maior energia na bacia que, por sua vez, aumentara a deposição de minerais de densidade mais grossa e ligeiramente mais alta, como quartzo, albita em relação ao interestratificado illita/esmectita e esmectita. As distribuições de caulinita e albita em menores graus foram influenciadas principalmente pela sua disponibilidade na proveniência detrítica. Durante níveis de precipitação relativamente altos durante a formação de argilas, camadas arenosas e arenitos também foram formados.

Cimentos carbonáticos, como calcita, dolomita, siderita e anquerita, desempenham papéis importantes na formação de poros em arenitos: a precipitação de cimentos carbonáticos modifica os poros e inibe a compactação, enquanto a dissolução cria poros secundários. As

condições gerais necessárias para a formação da siderita compreendem ambiente redutor, baixa concentração de sulfato dissolvido, pH próximo de neutro e pressão parcial de $\text{CO}_2 > 0,1$ Pa (Bahrig, 1989). Essas condições físico-químicas são comuns em ambientes anóxicos em alguns lagos e em muitos ambientes parálisos e marinhos. A presença da anquerita, outro carbonato ferroso, de forma mais acentuada na amostra de profundidade 171,15 m aponta um sistema hidrotermal mais enriquecido em Fe nessa profundidade (Laux et al., 2005).

A formação de glauconita autigênica ocorre em condições ambientais específicas. A deposição da glauconita encontra resultados muito desfavoráveis quando ocorre exposição subaérea ou quando ocorre o trato de mar baixo (Amorosi, 1995). De outra forma, quando ocorre erosão de formações mais antigas, concomitantemente com ressedimentação desencadeada pela exposição subaérea de depósitos previamente submersos, é muito provável que produza a glauconita detrítica (Glenn & Arthur, 1990). A glauconita detrítica é geralmente associada à turbiditos em águas profundas ou a faixa costeira e estuarina nos depósitos de areia da cunha proximal de baixa altitude.

Quando a glauconita está presente em um

nível do mar que não apresenta uma grande transgressão e também não ocorre uma área exposta, conseqüentemente, a glauconita pode ser autóctone e alóctone. Nesse caso, sedimentos costeiros ou deltaicos, como depósitos de lagos e / ou margens da costa, podem representar grandes armadilhas para glauconita detrítica (Walker e Bergman 1993). Uma origem autóctone da glauconita poderia ser vista quando a glauconita marca a base de uma parassequência em uma parassequência progradacional/agradacional dentro de depósitos marinhos *offshore*. A glauconita no Trato de Sistemas Transgressivos, quando a elevação no nível da base resulta em inundações de áreas expostas anteriormente, pode fornecer condições muito favoráveis ao crescimento de glauconita autigênica. A glauconita autóctone geralmente está presente na base de uma parassequência (superfície de inundação marinha de Van Wagoner et al. 1988, 1990). A concentração da glauconita varia em função dos diferentes tipos de superfícies de inundação (Van Wagoner et al., 1990), e geralmente aumentam da base para o topo do Trato de Sistema Transgressivo. Contudo, remobilizações dos grãos verdes em ambientes marinhos rasos por ondas marés e tempestades podem, no entanto, influenciar fortemente a distribuição de glauconita.

Nas amostras estudadas observou-se um aumento gradativo e marcado da glauconita no topo do poço a partir de 160 metros (Figura 8). Contudo, não podemos definir somente com esse estudo a origem da glauconita, mas podemos assumir um aumento da profundidade da lâmina d'água.

É difícil isolar os efeitos do ambiente deposicional daqueles da contribuição da área fonte e da história pós-deposicional. As características físico-químicas do conjunto mineral nos sedimentos indicam um pH de cerca de 7 a 8 em ambiente marinho. A presença de pirita, no entanto, bem como a presença de matéria orgânica nos folhelhos implicaria a redução das condições com valores de Eh negativos (Henderson, 1971).

A clorita pode ser formada diageneticamente a partir da esmectita e da caulinita quando existe uma fonte de Fe e Mg (Bjørlykke, 1998). A aparente presença de clorita nos sedimentos originais da Formação Ponta Grossa (Ramos, 1970) caberia bem no sistema químico com a formação de illita. Sua origem é controversa, mas

geralmente coexiste com illita em condições marinhas que são alcalinas, favorecendo a formação de illita/clorita (Henderson, 1971).

A maior contribuição de Fe e Mg para as rochas pode estar relacionado às características da área fonte. Outra possibilidade seria o fornecimento de Fe a partir de rios que atuavam no Devoniano (Maia, 2017).

A transição esmectita/illita pode também estar associada ao aumento de profundidade, como tem sido descrito para outras bacias no mundo, como no caso do Mar do Norte, Bacia de Douala no norte da África, Bacia da Polônia Central e Costa do Golfo do México (Srodon & Eberl, 1987).

A profundidade esperada para a substituição da esmectita por interestratificado e illita é de aproximadamente 3-4 km, sob condições de temperatura entre 70-100°C (Bjørlykke, 1998).

Os argilominerais tendem a indicar, assim como outros minerais, o ambiente onde eles foram formados, mas não necessariamente o ambiente em que foram depositados (Keller, 1956). A origem da illita nestas amostras também pode estar relacionada à sua área fonte bem como as reações pós-soterramentos. Segundo Andrade & Camarço (1982), após a deposição da Formação Furnas seguiu-se um suave levantamento do flanco norte (GO) da Bacia do Paraná, do que resultou a formação de um conglomerado basal na Formação Ponta Grossa. Novo levantamento entre o Emsiano e o Givetiano teria sido responsável pela reativação das áreas-fonte a leste e formação de uma cunha progradacional deltaica na porção média da Formação Ponta Grossa. Esse levantamento do flanco norte pode ter influenciado mudanças na área fonte que se propagou até a Sub-bacia de Apucarana, originando argilominerais relacionados a uma contribuição mais continental presentes nas seções mais argilosas.

A caulinita é originada de feldspatos por ação do intemperismo ou por ação hidrotermal (Bates, 1959). Entretanto, o intemperismo da muscovita possibilita a origem da caulinita. Assim, a muscovita identificada nas amostras estudadas pode ser um indício para a origem da caulinita (Sand, 1958). Formoso et al. (1993) descrevem a ocorrência de caulinita nas Formações Furnas e Rio Bonito. A identificação da caulinita em diferentes unidades estratigráficas reflete a contribuição de uma rocha fonte com composição específica. A ausência de caulinita na

Formação Irati e nas formações sobrepostas sugere uma diminuição dos parâmetros de umidade no clima, provavelmente associada a um padrão de drenagens menos robusto (Formoso et al., 1993) Neste sentido, a caulinita presente nas amostras dos poços estudados deve refletir condições climáticas mais úmidas para deposição sedimentar no Devoniano inferior.

Influência Mineralógica em Sistemas Petrolíferos

A exploração de óleo e gás necessita, pelo menos, confirmar se a área tem potencial para a geração de óleo e gás. A geoquímica orgânica é a principal ferramenta para o estudo da geração e expulsão de óleo e gás. No entanto, a análise dos argilominerais é fundamental para a avaliação dos parâmetros exploratórios, uma vez que eles coexistem com a matéria orgânica. As rochas sedimentares e os argilominerais ultrafinos são sensíveis às mudanças nas rochas que acompanham os processos de geração e expulsão de hidrocarbonetos. A associação de argilominerais e matéria orgânica em folhelhos é um fator significativo na gênese do petróleo (Lazar et al., 2015). Grim (1947) enfatizou a probabilidade de que os argilominerais em folhelhos concentrassem componentes orgânicos por adsorção para concentrar matéria orgânica abundante, posteriormente, disponível para geração de petróleo (Brooks, 1952).

Alguns autores relatam a transformação de argilominerais durante a diagênese, como na situação da passagem da esmectita para um interestratificado de esmectita/illita até chegar a illita (Hower et al., 1976). Transformações na ordenação de illita/esmectita são informações particularmente úteis para a geração de hidrocarbonetos, devido à coincidência entre as temperaturas de conversão de illita/esmectita e o início da geração de óleo.

Nas amostras do poço 2-TB-1-PR a presença do interestratificado illita/esmectita pode ser utilizado como um geotermômetro e indicador de maturidade térmica (Hower et al., 1976, Hoffman & Hower, 1979). A boa relação entre mudanças na ordenação de interestratificado illita/esmectita e cálculo de temperaturas máximas de soterramento ou maturação de hidrocarbonetos sugere que interestratificado illita/esmectita é um geotermômetro para a obtenção de excelentes medidas de maturidade térmica (Waples, 1980; Bruce, 1984; Pollastro, 1993). Esmectita é convertida em illita via o interestratificado illita/esmectita em sistemas naturais e experimentais

sob a influência de aumento da temperatura e a proporção de camadas de esmectitas diminui à medida que a reação progride (Perry e Hower, 1970; Hower et al., 1976; Inoue et al.; 1992; Whitney, 1992). Nos sistemas naturais, o calor que leva a transformação de esmectita em illita pode vir do soterramento, da circulação de fluidos hidrotermais ou de corpos ígneos.

Clorita é um argilomineral semelhante à mica encontrado em uma variedade de ambientes geológicos, incluindo sedimentos de baixo grau metamórficos e hidrotermicamente alteradas (Deer et al., 1966). Grande parte da literatura clássica que referencia estudos sobre a composição e classificação de clorita é baseada em cloritas de ambientes metamórficos ou hidrotérmicos (Foster, 1962). Outro mineral geotermômetro presente nas amostras estudadas é a chamosita que ocorre de forma mais expressiva no topo do poço a partir de 100 metros indicando um aumento gradual na temperatura. Geralmente a chamosita está relacionada ao início de uma fase hidrotermal (Rivas-Sanchez et al., 2006).

Durante a diagênese precoce a maturidade da rocha-fonte indicada pela reflectância da vitrinita é baixa, com baixa porcentagem de illita nos interestratificados de illita/esmectita. Neste período ocorre grande perda de água nos argilominerais e pouco óleo é gerado durante esta ocasião. Com o aumento de pressão e temperatura a concentração da illita tende a aumentar no interestratificado illita/esmectita correspondendo à maior zona de geração de óleo (Jiang, 2012).

A esmectita altera-se para illita a uma temperatura de 80 a 120° C, corresponde ao pico de geração de óleo na mesma faixa de temperatura (Jiang, 2012). Com o contínuo incremento da temperatura ocorre maior illitização e geração de hidrocarbonetos cada vez mais simples e de menor peso molecular como o gás.

Nos reservatórios de óleo e gás, a presença de argilominerais tem impacto importante nas propriedades como porosidade e permeabilidade. Nas amostras estudadas a qualidade selante geralmente aumenta conforme a quantidade de argila cresce. A presença de silte detrítico parece influenciar a efetividade do processo de compactação mecânica, a permeabilidade e a capacidade selante (Almon & Dawson, 2004).

A análise qualitativa dos argilominerais por DRX demonstra a presença de argilominerais

com estrutura laminar potencialmente instável, tais como a esmectita, clorita e interestratificados que são materiais que possuem limites de

liquidez elevados e alta plasticidade. Quando secos, eles são duros, mas perdem facilmente sua resistência quando absorvem água (Presa, 1984).

CONCLUSÕES

A caracterização das rochas nos Poço 2-TB-1-PR permitiu entender as diferenças e similaridades existentes ao longo do testemunho. Os índices mineralógicos iniciais avaliados nas amostras sugerem que as rochas mais argilosas do poço 2-TB-1-PR foram depositadas em um ambiente mais profundo, corroborando com as propostas já existentes na literatura. Por outro lado, as rochas mais sílticas arenosas são caracterizadas por sedimentação típica de um ambiente deposicional proximal com contribuição continental mais incisiva e indicam o trato de mar baixo quando apresentam valores mais elevados de quartzo.

O sistema de argilominerais encontrado nas amostras do Poço 2-TB-1-PR é caracterizado principalmente pela presença de illita, caulinita, clorita e interestratificados. Os complexos interestratificados podem indicar nesse caso específico, modificações dos parâmetros diagenéticos (relacionados à eustasia e movimentações tectônicas ocorridas no Devoniano) e, conseqüentemente, uma influência direta das condições de sedimentação.

Os minerais identificados nas rochas do testemunho do Poço 2-TB-1-PR apontam, para

condições de temperatura incipientes (100 ~130 °C) elevando em direção ao topo do poço. Isso sugere que essas camadas seriam as regiões de maior interesse para uma provável geração de gás na Formação Ponta Grossa.

Tendo em vista as análises realizadas nesse trabalho, as amostras estudadas têm baixa qualidade como selantes devido ao alto teor de quartzo presente. Entretanto, existe a possibilidade das rochas mais argilosas (folhelhos) comportarem-se como *shale gas*. As análises por DRX demonstram a presença de minerais com estrutura laminar potencialmente instável, tais como clorita e interestratificados que são materiais que possuem limites de liquidez elevados e alta plasticidade e nesse contexto, vale ressaltar que as análises realizadas neste trabalho estão localizadas em áreas próximas a borda da Bacia do Paraná. Os métodos aplicados devem ser utilizados como ferramentas indispensáveis em apreciações futuras dos folhelhos da Formação Ponta Grossa nas porções mais profundas da Bacia do Paraná, bem como em outras regiões de interesse, para avaliações mais completas do potencial petrolífero e como provável candidato à exploração em sistemas não convencionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao projeto da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), denominado “Projeto Folhelho – Caracterização geológica da qualidade de folhelhos marinhos do Devoniano da bacia do Paraná do ponto de vista exploratório” (Convênio Fundação Coppetec IGEO - 19301) financiado pela Geopark com recursos de *Compromisso com Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento*, sob supervisão da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP P&D.

REFERÊNCIAS

- ALMON, W.R. & DAWSON, W.C., Seal character and variability within deep-marine depositional systems; seal quantification and prediction: **Poster session AAPG Annual Meeting**, 2004, Web, Search and Discovery article #40125, searchanddiscovery.com.
- AMOROSI, A. Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. **Journal of Sedimentary Research**. v. B65, p. 419- 425, 1995.
- ANDRADE, S.M. & CAMARÇO, P.E.N. Sequências sedimentares pré-carboníferas dos flancos nordeste da Bacia do Paraná e sudoeste da Bacia do Parnaíba e suas possibilidades uraníferas. In: CONGR. BRAS. GEOL., 32. Salvador. **Anais...** Salvador, SBG. v. 5. 1982. p. 2132-2144.
- BAHRIG, B. Stable isotope composition of siderite as an indicator of the paleoenvironmental history of oil shale lakes. **Paleogeog., Paleoclimatol., Paleoecol.** 70. 1989. p. 139-151.
- BAILEY, S. W. 1980. Structures of layer silicates. In G. W. Brindley & G. Brown (Eds.), *Crystal structures of clayminerals and their x-ray identification*, London: The Mineralogical Society. 5. p. 1–123. 1980.
- BATES, T. F. Morphology and crystal chemistry of 1: 1 layer lattice silicates. **American Mineralogist**, v. 44. 1959. p. 78-114.
- BJØRLYKKE, K. Clay mineral diagenesis in sedimentary basins – a key to the prediction of rock properties. Examples from the North Sea basin. **Clay Minerals**, 33. 1998. p. 15-34.
- BROOKS, B.T. Evidence of Catalytic Action in Petroleum Formation **Ind. Eng. Chem.**, 44 (11). 1952. p. 2570–2577.
- BRUCE, C.H. Smectite dehydration--Its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico: **Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.** 68. 1984. p. 673-683.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes de rocha – Uma Introdução**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 1966. 558p.
- EHRENBERG, S.N., AAGAARD, P., WILSON, M.J., FRASER, A.R.; DUTHIE, D.M.L. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental

- shelf. **Clay Minerals**, 1993, 28, 325352.
- ESPOSITO, K.J., WHITNEY G. Thermal effects of thin igneous intrusions on diagenetic reactions in a Tertiary basin of Southwestern Washington. **US Geol Survey Bull** 2085-C. 1995. 36 pp.
- FEDO, C.M., NESBITT H. W., YOUNG G.M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. **Geology**; 23 (10). 1995. p 921–924.
- FORMOSO, M.L.L.; RAMOS, A.N.; ALVES, D.B. Clay mineralogy of the gondwanic sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. In: **International Clay Conference**, Adelaide, Australia. 1993. p. 421- 428.
- FOSTER, M.D. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites: **U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.** 1962. 414-A, 33 pp.
- GLENN, C.R. & ARTHUR, M.A. Anatomy and origin of a Cretaceous phosphorites-greensand giant, Egypt. **Sedimentology**, 37. 1990. p 123-154.
- GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa, Fundação CalousteGulbenkian. 1986. 457p
- GRAHN, Y.; PEREIRA, E.; BERGAMASCHI, S. Silurian and Lower Devonian chitinozoan biostratigraphy of the Paraná Basin in Brazil and Paraguay. **Palynology**, 24. 2000. p.147-176.
- GRAHN, Y.; BERGAMASCHI, S.; PEREIRA, E. 2002. Middle and Upper Devonian Chitinozoan biostratigraphy of the Paraná Basin in Brazil and Paraguay. **Palynology**, 26. 2002. p. 135–165.
- GRIM, R. E. Relation of clay mineralogy to origin and recovery of petroleum: **Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.**, v. 31, no. 8. 1947. p. 1491-1499.
- HENDERSON, G.V. The origin of pyrophyllite-rectorite in shales of north central.; see Abs. **North American Geology**. 1971. p. 239-246.
- HOFFMAN, J. & HOWER, J. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust faulted disturbed belt of Montana: in **Aspects of Diagenesis**, P. A. Scholle and P. S. Schluger, eds., **SEPM Spec. Publ.** 26. 1979. p.55-79.
- HONGYU, K.; SANDANIELO, V.; OLIVEIRA JUNIOR, G. Análise de Componentes Principais: Resumo teórico, aplicação e interpretação. **Engineering And Science**, Cuiabá, 2016. v. 1, n. 5. 83-90.
- HOWER, J. Shale diagenesis: in **Clays and the Resource Geologist**, F. J. Longstaffe, ed., Mineral Assoc. Canada. 1981. p 40- 60.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M E.; PERRY, E.A. Mechanism ofburial metamorphism ofargillaceous sediment: Mineralogical and chemical evidence: **Geol Soc. Amer. Bull.** 87. 1976. p.725-737.
- INOUE, A.; UTADA, M.; WAKITA. K. Smectite-to-illite conversion in natural hydrothermal systems. **Applied Clay Science** .7 :1-3. 1992. p 131-145.
- JIANG, S. Clay Minerals from the Perspective of Oil and Gas Exploration, Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application, 2012 (Ed.), **In TechOpen**, DOI: 10.5772/47790.
- KELLER, W. D. Clay minerals as influenced by environments of their formation. **AAPG Bulletin**; 40 (11): 2689–271. 1956
- KIIPLI, T., KIIPLI, E.; KALJO, D. Silurian sea level variations estimated using SiO₂/Al₂O₃ and K₂O/Al₂O₃ ratios in the Priekule drill core section, Latvia. **Bollettino della Società Paleontologica Italiana** 49(1). 2010. p 55–63.
- LANGE, F.W. & PETRI, S. The Devonian of the Paraná Basin. **Boletim Paranaense Geociências**, 21/22. 1967. p 5-55.
- LAUX, J.H., LINDENMAYER, Z.G., TEIXEIRA, J.B.G., BASTOS NETO, A. Ore genesis at the Camaquã copper mine, a neoproterozoic sediment-hosted deposit in Southern Brazil. **Ore Geology Reviews**, 2005. 26:71-89.
- LAZAR, O.R.; BOHACS, K.M.; MACQUAKER, J.H.S.; SCHIEBER, J.; DEMKO T.M. Capturing Key Attributes of Fine-Grained Sedimentary Rocks in Outcrops, Cores, and Thin Sections: Nomenclature and Description Guidelines. As published in: **Journal of Sedimentary Research**. v. 85. 2015. p. 230-246.
- MAIA, M.F.M. **Análise microfaciológica e qualitativa dos folhelhos do Membro Jaguariaíva, Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná** – 133p. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia. 2017.
- MILANI, E.J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. (1997). 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R.B. Bacia do Paraná. **Bol, Geoc. Petrobrás**, 8(1). 1994. p. 69-82.
- MILANI, E.J. MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, A.; FRANÇA, A.B. (2007), Bacia do Paraná. In **Cartas Estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobrás** v.15. n.2
- MOORE, D. M. & REYNOLDS JR., R. C.. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed. xviii + Oxford, New York: **Oxford University Press**. 1997. p.378.
- NESBITT, H.W.: YOUNG, G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**.299. 1982. p 715-717.
- NESBITT, H.W.; YOUNG, G.M.S. MCLENNAN, M., KEAYS, R. R. Effects of Chemical Weathering and Sorting on the Petrogenesis of Siliciclastic Sediments, with Implications for Provenance Studies, **The Journal of Geology** 104, no. 5. 1996. p 525-542.
- NEVES, L.E. Estudo prático de argilas por difratometria de raios – x. **B. Téc. PETROBRÁS**, Rio de Janeiro, 11 (1). 1968. p. 123-135.
- PERRY, E. A.; HOWER, J. Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. **Clays and Clay Minerals**, 1970, 18 (3): 165-177.
- PLANTZ, J.; CARELLI, T.; SANTOS, B R.; MENDLOWICZ-MAULLER, P.; BORGHI, L.; RAMOS, R. Uso de espectrometria de raios-gama aplicado à caracterização de sucessões argilosas: estudo de caso em um intervalo devoniano da borda leste da Bacia do Paraná, Brasil. 2021 Pesquisas em Geociências. 48. doi.org/10.22456/1807-9806.99087.
- POLLASTRO, R.M. Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian age. **Clay and Clay Minerals**, Vol.41, No.2. 1993. p.119-133.
- PONTES, A.C.F. Ensino da correlação de postos no ensino médio. Universidade Federal do Acre. 2010, p. 2- 8. Disponível em < <http://www.ime.unicamp.br/sinape/sites/default/files/EnsinoCorrelacaoDePostos.pdf>.
- PRESA, E.P. **Deformabilidad de las arcillas expansivas bajo succion controlada**. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. Madrid. 1984. 274p.
- RAMOS, A.N. 1970. Aspectos páleo-estruturais da Bacia do Paraná e sua influência na sedimentação. **Boletim Técnico da Petrobrás**, 13. 1970. p. 85-93
- RAMOS, A.N.; Formoso, M.L.L. Argilominerais das rochas sedimentares da bacia do Paraná. **Petrobras Ciência–Técnica–Petróleo**. Seção Exploração de Petróleo, 9. 1975. 72 pp.
- RIVAS-SANCHEZ, M. L.; ALVA-VALDIVIA, L.M.; URRUTIA-FUCUGAUCHI, J.; RUIZ-SANDOVAL, M.; RAMOS-MOLINA, M.A. Berthierine and chamosite hydrothermal: genetic guides in the Pena Colorada magnetite-bearing ore deposit, Mexico. **Earth, planets and space**, v. 58, n. 10, p. 1389-1400, 2006.
- RODRIGUES DE VARGAS, M.; SILVEIRA, A.S.; BRESSANE, A.; D’AVILA, R.S.F.; FACCIÓN, J.E.; PAIM, P.S.G. The Devonian of the Paraná Basin, Brazil: sequence stratigraphy, paleogeography, and SW Gondwana interregional correlations. **Sedimentary Geology**, Volume 408. 2020. DOI:

- 10.1016/j.sedgeo.2020.105768.
- SAND, L.B. On the Genesis of residual kaolins, **Amer. Mineral.** 41. 28. 1958.
- SCHNEIDER, R.L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, **Anais**, 1. 1974. p. 41-65.
- SRODON, J.; EBERL, D.D. Illite, in: "Micas", PH Ribbe, ed., Reviews in **Mineralogy**, 13, Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 1987. p. 495-544.
- VAN WAGONER, J.C.; POSAMENTIER, H.W.; MITCHUM, R.M.; VAIL, P.R.; SARG, J.F.; LOUTIT, T.S.; HARDENBOL, J. An overview of sequence stratigraphy and key definitions. In: Wilgus C.K., Hastings B.S., Kendall C.G.St.C., Posamentier H.W., Ross C.A., Van Wagoner J.C. (Eds.). Sea level changes: an integrated approach. **SEPM Special Publication**, (42). 1988. p 39-45.
- VAN WAGONER, J.C., MITCHUM, R.M., CAMPION, K.M. AND RAHMANIAN, V.D. Siliciclastic sequence stratigraphy in well logs, cores and outcrops: concepts for highresolution correlation of time and facies. **AAPG Methods in Exploration Series**, 7. 1990. 55 pp. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa.
- WALKER, R.G., BERGMAN, K.M. Shannon Sandstone in Wyoming: a shelf-ridge complex reinterpreted as lowstand shoreface deposits. **Journal of Sedimentary Research**, 63. 1993. pp. 839-851
- WAPLES, D.W. Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration. **Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.** 64. 1980. P.916-926.
- WHITNEY, G. Dioctahedral smectite reactions at elevated temperatures: Effects of K-availability, Na/K ratio and ionic strength. **App1 Clay Sci** 7. 1992. p 97-112.
- WIJSMAN, J.W.M.; MIDDELBURG, J.J.; HERMAN, P.M.J.; BOTTCHEER, M.E.; HEIP, C.H.R. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 74, n. 4, p. 261-278, 2001.

*Submetido em 15 de novembro de 2020
Aceito para publicação em 20 de julho de 2021*