

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**INTERPRETAÇÃO GEOQUÍMICA E MODELAGEM TÉRMICA NA
GERAÇÃO ATÍPICA DE HIDROCARBONETOS – UM EXEMPLO NA
FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ.**

GIOVANI MATTE CIOCCARI

ORIENTADORA – Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki

**Porto Alegre
2018**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**INTERPRETAÇÃO GEOQUÍMICA E MODELAGEM TÉRMICA NA
GERAÇÃO ATÍPICA DE HIDROCARBONETOS – UM EXEMPLO NA
FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ.**

GIOVANI MATTE CIOCCARI

ORIENTADORA – Profª. Drª. Ana Maria Pimentel Mizusaki

BANCA EXAMINADORA

Profa. Drª. Caroline Thaís Martinho (PUCRS)

Dr. Luiz Felipe Carvalho Coutinho (PETROBRAS)

Drª. Marleny Blanco González (UFRGS)

Tese de Doutorado apresentada como requisito
parcial para a obtenção do Título de Doutor em
Ciências

**Porto Alegre
2018**

CIP - Catalogação na Publicação

Cioccare, Giovanni Matte

INTERPRETAÇÃO GEOQUÍMICA E MODELAGEM TÉRMICA NA
GERAÇÃO ATÍPICA DE HIDROCARBONETOS – UM EXEMPLO NA
FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ / Giovanni Matte
Cioccari. -- 2018.

198 f.

Orientadora: Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2018.

1. Geração Atípica. 2. Soleira ígnea. 3. Formação
Irati. 4. Bacia do Paraná. 5. Modelagem Numérica. I.
Mizusaki, Ana Maria Pimentel, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha esposa Rejane Surtica, e principalmente a minha filha Maria Eduarda Cioccari, pelo desprendimento e abnegação durante estes 5 anos, cujo crescimento da Maria Eduarda e convívio diário da unidade familiar ficaram prejudicados pelos compromissos assumidos com o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço meus pais, pelo apoio incondicional e pela formação sólida dos valores morais e educacionais, sem os quais não estaria transpondo mais um importante momento de minha vida.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki, agradeço pelos ensinamentos científicos, valores éticos e profissionais, e pela tutoria intelectual durante toda minha vida acadêmica, e principalmente pela amizade construída no convívio diário.

Ao Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho em nome do LAFO/UFRJ, obrigado pelas análises de petrografia orgânica.

Ao Prof. Dr. Demerval Aparecido do Carmo em nome do Laboratório de Micropaleontologia da UnB e a doutoranda Lívia Rodrigues, obrigado pelas análises de índice de coloração de esporos.

Ao Prof. Dr. Daniel Gamermann do Instituto de Física da UFRGS, obrigado pelo apoio e discussões sobre modelagem numérica de fluxo de calor.

Agradeço aos Profs. Dr. Cláudio Duarte, Diretor do Centro de Engenharias (Gestão 2013-2017), e Prof^a. Dr^a. Isabela Andrade, Diretora do Centro de Engenharias (Gestão 2017-atual), em nome da Universidade Federal de Pelotas pela dispensa das atividades nos últimos anos do curso de doutorado, sendo de fundamental importância para elaboração dos artigos científicos e fechamento da tese.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Geociências e ao Programa de Pós-Graduação em Geociências agradeço pela estrutura física, laboratorial e intelectual fornecida para que este trabalho pudesse ser executado com excelência.

Agradeço a Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Projeto Universal GP483331-2013) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível o desenvolvimento do projeto e construção da tese.

RESUMO

A avaliação da exploração de hidrocarbonetos nas bacias sedimentares brasileiras, especialmente nas paleozoicas, não pode desprezar o impacto dos eventos magmáticos. O magmatismo além das alterações nas propriedades petrofísicas das rochas também induz mudanças estruturais e estratigráficas nas bacias, atuando na formação das armadilhas, bem como formando barreiras ao fluxo de fluidos (selantes). No entanto, as rochas magmáticas podem apresentar feições estruturais e/ou texturais (tais como fraturas e vesículas) que formam um sistema permo-poroso, sendo então potenciais rochas reservatório. Contudo, é na interação com as rochas geradoras, e consequente geração de hidrocarbonetos, ou seja, na geração atípica, que as rochas magmáticas possuem um papel importante. A proposta deste estudo é analisar o processo de geração atípica de hidrocarbonetos por influência de intrusão ígnea com proposta inovadora da utilização de parâmetros orgânicos, inorgânicos e petrográficos integrados à modelagem numérica de fluxo de calor. A associação destes temas ainda é pouco empregada, mas permite discussões no tocante ao efeito térmico da intrusão ígnea na encaixante sedimentar no que diz respeito à geração de hidrocarbonetos. Como área de estudo, foram escolhidos afloramentos da Formação Irati (Membro Assistência) ao norte da Bacia do Paraná, onde as litologias típicas desta unidade (folhelhos orgânicos, margas e carbonatos) são intrudidas por soleiras ígneas. Como metodologia utilizou-se parâmetros orgânicos, inorgânicos e petrográficos para avaliar a influência térmica da soleira na rocha encaixante e determinar a auréola de contato gerada. A simulação numérica unidimensional foi utilizada para entender como a mudança de parâmetros termofísicos e petrofísicos influenciam na predição do T_{peak} da rocha encaixante. Os resultados de geoquímica orgânica e inorgânica sugerem que ocorrem percolações de fluidos através de células convectivas dentro rocha encaixante, gerando valores anômalos de maturação térmica e remobilizando elementos químicos. A origem destes fluidos possivelmente esta associada às reações de evaporação da água do poro, devolatilização mineral e craqueamento térmico do querogênio causado pelo efeito térmico da intrusão ígnea. A simulação numérica mostra que o mecanismo de intrusão magmática tempo finito associado às reações de evaporação da água do poro e devolatilização mineral são elementos que devem ser considerados nas equações de dispersão de calor para correta calibragem térmica. Concluiu-se que a modelagem numérica integrada aos parâmetros orgânicos, inorgânicos e petrográficos constitui uma excelente técnica para avaliar a auréola de contato na rocha encaixante em bacias sedimentares, permitindo uma avaliação da evolução térmica mais precisa.

Palavras-Chave: Geração Atípica, Soleira Ígnea, Formação Irati, Bacia do Paraná

ABSTRACT

Evaluation of the hydrocarbon exploration in the Brazilian sedimentary basins, cannot ignore the impact of the magmatic events, specifically the Paleozoic ones. The magmatism causes alterations in the petrophysical properties of the rocks. And in the basins induces structural and stratigraphic changes, that could result in the formation of traps, or working as barriers to the flow of fluids (sealants). Usually, magmatic rocks present structural and/or textured features (fractures and vesicles) that form a permo-porous system, and are thus potential reservoir rocks. However, it is in the interaction with the source rocks, and consequent generation of hydrocarbons, (atypical generation) that the magmatic rocks play an important role. In this study we will discuss about how to analyze the process of hydrocarbons atypical generation by influence of igneous intrusion with an innovative proposal of the use of organic, inorganic and petrographic parameters integrated to the numerical model of heat flow. The association of these themes is still little used, but it allows discussions the thermal effect of the igneous intrusion in the sedimentary host rock with respect to the hydrocarbon generation. Irati Formation outcrops (Assistência Member) located on the northern part of the Paraná Basin, were chosen because they are the typical lithologies of this unit (organic shales, marls and carbonates), and are intruded by igneous sills. As a methodology, organic, inorganic and petrographic parameters were used to evaluate the thermal influence of the sill in the host rock and to determine the generated contact aureole. Numerical simulation was used to understand how the change of thermophysical and petrophysical parameters influence the prediction of the host rock T_{peak} . The results of organic and inorganic geochemistry suggest that fluid percolations occur through convective cells within the host rock, generating anomalous values of thermal maturation and remobilizing the chemical elements. The origin of these fluids may be associated with the pore-water evaporation, mineral devolatilization and thermal cracking of kerogen caused by the thermal effect of the igneous intrusion. The numerical simulation shows that the finite time intrusion mechanism of magma associated to the pore-water evaporation and mineral devolatilization reactions are elements that must be considered in the heat dispersion equations for the correct thermal calibration. Finally, that the numerical model integrated to the organic, inorganic and petrographic parameters constitutes an excellent technique to evaluate the contact aureole in the host rock in sedimentary basins, allowing an evaluation of the more precise thermal evolution.

Key-Words: Atypical Generation, Igneous Sill, Irati Formation, Paraná Basin

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Auréola de contato gerada pela soleira ígnea e sua relação direta com a espessura do corpo ígneo de acordo com a literatura (autor da foto: André Spigolon, 2009).	12
Figura 2.2 - Comparação entre os dados de refletância de vitrinita e as previsões de temperatura na rocha encaixante considerando o mecanismo de intrusão magmática e a reação de evaporação da água do poro na condução do calor (modificado de Wang <i>et al.</i> , 2012b).	16
Figura 2.3 - Comparação entre os dados de refletância de vitrinita e as previsões de temperatura na rocha encaixante considerando o mecanismo de intrusão magmática e a reação de evaporação da água do poro na condução do calor (modificado de Wang <i>et al.</i> , 2012b).	16
Figura 2.4 - Seção de modelagem 2D a 0 Ma mostrando os três principais corpos ígneos intrusivos na área de estudo (modificado de Monreal <i>et al.</i> , 2009).	17
Figura 2.5 - Seção de modelagem 2D a 0 Ma mostrando a influência térmica do corpo ígneo com 600 m de espessura (poço F, Fig. 2.5) através da refletância de vitrinita (%) na região nordeste da seção estudada na Bacia de Neuquén (Argentina) (modificado de Monreal <i>et al.</i> , 2009).	18
Figura 3.1 - Carta estratigráfica da Bacia do Paraná com destaque para as Formações Iratí e Serra Geral, objetivo deste estudo de caso (adaptada de Milani <i>et al.</i> , 2007a).	21
Figura 4.1 – (A) Mapa apresentando as principais sequências deposicionais da Bacia do Paraná (modificado de Milani, 1997) e localização das pedreiras de estudo, (B) perfis colunares obtidos nas pedreiras e pontos de coleta de amostras: (C) fotografia da pedreira Perolândia (Perolândia/GO); (D) fotografia da pedreira Assistência (Rio Claro/SP) (fotos do autor, 2016)	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Compilação bibliográfica contendo informações sobre a auréola de contato e seu comportamento de acordo com a litologias e tipos de intrusão (modificado de Aarnes <i>et al.</i>, 2010).....	12
---	----

SUMÁRIO

1.	FUNDAMENTAÇÃO DA TESE	5
1.1	Estrutura da Tese	5
1.2	Introdução	5
1.3	Justificativa	6
1.4	Objetivos	7
2.	ESTADO DA ARTE	10
2.1	Identificação da Auréola de Contato na Rocha Encaixante.....	10
2.2	Modelagem Numérica de Transferência de Calor	11
3.	CONTEXTO GEOLÓGICO	20
3.1	Supersequência Gondwana I.....	22
3.1.1	Formação Iratí	23
3.2	Supersequência Gondwana III	24
3.2.1	Formação Serra Geral.....	25
4.	ÁREA DE ESTUDO	28
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
5.1	Perfil Colunar.....	31
5.2	Amostragem e Preparação das Amostras.....	31
5.3	Petrografia Ígnea.....	31
5.4	Difração de Raios X.....	32
5.5	Carbono Orgânico Total e Pirólise <i>Rock-Eval</i>	32
5.6	Refletância da vitrinita e do betume	33
5.7	Índice de Coloração de Esporos.....	33
5.8	Extração e Cromatografia Líquida.....	34
5.9	Análise em CG-DIC e CG-EM	34
5.10	Análise em ICP-MS	34
5.11	Modelagem Numérica de Transferência de Calor	35
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
6.1	Síntese Integradora dos Artigos	38
6.2	Carta de Submissão e Manuscrito Submetido à revista Revista Geociências (UNESP)	41
6.2.1	Carta de Submissão à revista Revista Geociências (UNESP)	41
6.2.2	Manuscrito Submetido à revista Revista Geociências (UNESP)	42
6.3	Carta de Submissão e Manuscrito Submetido à revista <i>Geological Journal</i>	92
6.3.1	Carta de Submissão à revista <i>Geological Journal</i>	92
6.3.2	Manuscrito Submetido à revista <i>Geological Journal</i>	93

6.4	Carta de Submissão e Manuscrito Submetido à revista <i>Journal of Petroleum Geology</i>	134
6.4.1	Carta de Submissão à revista <i>Journal of Petroleum Geology</i>	134
6.4.2	Manuscrito Submetido à revista <i>Journal of Petroleum Geology</i>	135
7.	CONCLUSÕES GERAIS	179
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	181
	Anexos: Resumos publicados em eventos científicos relacionados ao tema da tese.	193

CAPÍTULO 1 - FUNDAMENTAÇÃO DA TESE

1. FUNDAMENTAÇÃO DA TESE

1.1 Estrutura da Tese

O volume da tese foi dividido em capítulos com os seguintes temas:

- o primeiro capítulo apresenta a estrutura da tese e considera os questionamentos principais para a formulação do problema. Apresenta a introdução, a justificativa, os objetivos e a localização da área de estudo;
- o segundo capítulo contextualiza a identificação da auréola de contato e discussões quanto a sua espessura em relação à soleira ígnea e a simulação numérica como ferramenta para determinação da auréola de contato;
- o terceiro capítulo é uma contextualização geológica da Bacia do Paraná e as unidades litoestratigráficas envolvidas no estudo.
- o quarto capítulo apresenta a área de estudo geológico na Bacia do Paraná e sua contextualização com o estudo de caso.
- o quinto capítulo apresenta os materiais e métodos empregados.
- o sexto capítulo apresenta uma síntese integrada dos três artigos científicos resultantes da pesquisa e submetidos em revistas especializadas, contendo as cartas de submissão e os manuscritos conforme foram submetidos:
 - “SISTEMAS PETROLÍFEROS ATÍPICOS NAS BACIAS PALEOZOICAS BRASILEIRAS – UMA REVISÃO”;
 - “THERMAL EFFECTS IN PERMIAN SOURCE ROCK, PARANÁ BASIN, BRAZIL – EVIDENCES AND IMPLICATIONS IN ATYPICAL PETROLEUM SYSTEMS”;
 - “A NUMERIC SIMULATION FOR CONTACT AUREOLE ESTIMATION IN A PERMIAN PETROLEUM SYSTEM OF THE PARANÁ BASIN, BRAZIL”.
- o sétimo capítulo apresenta as conclusões gerais;
- o oitavo capítulo apresenta as referências bibliográficas utilizadas na tese.

1.2 Introdução

A avaliação da exploração de hidrocarbonetos nas bacias sedimentares brasileiras, especialmente nas paleozoicas, não pode desprezar o impacto dos eventos magmáticos nestas bacias. O magmatismo promove alterações nas propriedades petrofísicas das rochas e, além disso, induz mudanças estruturais e estratigráficas nas bacias, consequentemente atuando na formação das armadilhas. Devido à baixa permeabilidade, as rochas magmáticas agem como barreiras ao fluxo de fluidos nas bacias sedimentares,

comportando-se como selantes quanto a migração dos hidrocarbonetos. Em contraponto, as rochas magmáticas podem apresentar feições estruturais e/ou texturais (tais como fraturas e vesículas) que formam um sistema permo-poroso, sendo assim reconhecidas como potenciais rochas reservatório. Contudo, é na interação com as rochas geradoras, e consequente geração de hidrocarbonetos, ou seja, na geração atípica, que as rochas magmáticas possuem um papel muito importante.

A proposta desta pesquisa é estudar o processo de geração atípica (Magoon & Dow, 1994) de hidrocarbonetos por intrusão ígnea no que concerne a calibração de parâmetros orgânicos e inorgânicos da rocha associada com a modelagem numérica de fluxo de calor. A associação destes temas ainda é pouco estudada e gera muitas discussões no tocante ao efeito térmico da intrusão ígnea na encaixante sedimentar no que diz respeito à geração de hidrocarbonetos. No entanto, é questionamento de fundamental importância, pois os intervalos imaturos, por falta de soterramento em bacias paleozoicas e meso-cenozoicas, podem produzir relevantes volumes de hidrocarbonetos através do processo de geração atípica.

1.3 Justificativa

Na Bacia do Paraná, resultados de análises de geoquímica orgânica indicam que a Formação Iratí é mais propícia para geração de óleo, enquanto a Formação Ponta Grossa para a geração de gás, e ambas possuem boa correlação geoquímica com as diversas ocorrências de óleo e gás na bacia (Santos Neto & Cerqueira, 1990; Santos Neto, 1993).

A Formação Iratí é constituída por rochas ricas em matéria orgânica amorfia e encontra-se imatura em grande parte da bacia (Santos Neto, 1993; Mendonça Filho, 1994). Sua espessura varia desde alguns centímetros a 240 m (Araújo *et al.*, 2000; Corrêa & Pereira, 2005) e tem inúmeras intrusões ígneas básicas. São soleiras e diques associados ao magmatismo cretácico Serra Geral, com espessuras e continuidade lateral muito variadas, devido à facilidade destas intrusões se alojarem no acamamento típico desta formação. Portanto, em diversos locais da bacia a Formação Iratí apresenta-se em contato com rochas intrusivas de idade cretácica, o que pode permitir o processo de maturação/geração atípico (Washburne, 1930; Oliveira, 1940; Mendonça Filho, 1994; Araújo *et al.*, 2000; Souza *et al.*, 2005, 2008).

Thomaz-Filho (1982), Araújo *et al.* (2005, 2006) e Thomaz-Filho *et al.* (2008a, 2008b) realizaram pesquisas que focaram na influência dos eventos magmáticos em bacias paleozoicas brasileiras, e que de alguma forma, estariam relacionados com a ocorrência de petróleo. A Bacia do Paraná foi o foco dos estudos por estes autores, tendo em vista as ocorrências dos arenitos asfálticos da Formação Piramboia (Jurássico) aflorantes na borda

leste da bacia, nas proximidades cidade de Anhembi (SP). A maior acumulação de arenito asfáltico é denominada Fazenda Betuminita e possui um volume estimado de 5,7 milhões de barris de óleo (Thomaz Filho, 1982), evidenciando o elevado potencial para geração atípica da bacia.

O processo de geração atípica possibilita que a Bacia do Paraná apresente diversos indícios de petróleo em superfície e subsuperfície. Resultados exploratórios significativos foram alcançados com produções sub comerciais de hidrocarbonetos líquidos e gasosos em diversos horizontes estratigráficos, ressaltando a multiplicidade de situações exploratórias (Milani *et al.*, 1990). Entretanto, existem raros trabalhos associando a modelagem numérica com dados de maturação térmica obtidos *in loco* para calibragem térmica.

O modelo numérico calibrado com dados geológicos reais sobre a influência da intrusão ígnea em rochas geradoras encaixantes permitirá identificar com eficácia e precisão a maturação térmica do intervalo intrudido. A aplicação do modelo numérico poderá ter impacto imediato na interpretação e avaliação de rochas geradoras intrudidas por corpos ígneos, possibilitando assim identificar e obter as espessuras de rocha geradora afetada e quantificar os hidrocarbonetos gerados nas janelas de geração (óleo e gás). Estes dados contribuem significativamente para a redução do risco exploratório/explotatório das empresas de petróleo, podendo também ser utilizado como modelo análogo para as demais bacias sedimentares brasileiras sejam interiores ou da margem continental.

1.4 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estabelecer um modelo numérico robusto de dispersão de calor baseado em dados obtidos em análises do conteúdo orgânico e de características inorgânicas para rochas geradoras da Bacia do Paraná, que poderá servir de análogo para outras bacias sedimentares. Este modelo deverá descrever o efeito térmico provocado por um corpo ígneo em uma rocha encaixante sedimentar com matéria orgânica no decorrer do tempo geológico, auxiliando na determinação da auréola de influência térmica resultante, o que implicará na identificação das janelas de geração de óleo e gás, para modelos de geração atípicos.

Alguns objetivos específicos devem ser observados, tais como:

- (1) determinar a quantidade, a qualidade e o grau de evolução térmica da matéria orgânica presente nas seções das formações afetadas termicamente pelo corpo ígneo, sendo analisados os comportamentos dos parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos nas zonas afetadas pela intrusão;
- (2) determinar se houve variação mineralógica e química da rocha por influência da dispersão de calor da intrusão ígnea;

- (3) gerar modelagens numéricas que melhor descrevam a influência térmica da intrusão ígnea nas rochas encaixantes ricas em matéria orgânica, na tentativa de determinação precisa das janelas de geração de óleo e gás;
- (4) analisar o comportamento do T_{peak} da rocha encaixante variando alguns parâmetros termofísicos e petrofísicos da rocha encaixante e da soleira ígnea, e identificar qual deste elementos afeta mais a predição T_{peak} .
- (5) comparar os resultados de simulações numéricas deste trabalho com os da literatura, e reconhecer como a mudança no mecanismo de intrusão e nas propriedades termofísicas e petrofísicas afetam o comportamento do T_{peak} da rocha encaixante.

CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Identificação da Auréola de Contato na Rocha Encaixante

A geração de hidrocarbonetos em volumes comerciais em rochas geradoras intrudidas por corpos ígneos é um tema controverso e sem consenso. Na Bacia do Paraná, relatos históricos descrevem que as intrusões ígneas têm papel fundamental na geração de petróleo (Baker, 1923; Washburne, 1930; Oliveira, 1940). A auréola de contato gerada pela dispersão de calor de intrusivas ígneas é reconhecido através do estudo de parâmetros geoquímicos de evolução térmica da matéria orgânica e argilominerais, e mais recentemente, por meio de modelagem numérica simulando a dispersão de calor em um meio.

Estudos sobre a extensão do efeito (auréola) térmico provocado pelas rochas intrusivas sobre o conteúdo orgânico das rochas sedimentares são numerosos e de conclusão conflitante, embora grande parte deles considere que o efeito seja limitado às imediações do corpo ígneo intrusivo (Quadros, 1976, 1982; Quadros & Santos, 1980; Rodrigues & Quadros, 1982; Souza *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Leythaeuser *et al.*, 1980; Clayton & Bostick, 1986; Ujiiie, 1986; Galushkin, 1997; Othman *et al.*, 2001; Gurba & Weber, 2001; Zhu *et al.*, 2007; Etuk *et al.*, 2008; Aarnes *et al.*, 2011; Alalade & Tyson, 2013).

Os estudos geoquímicos, baseados principalmente em parâmetros de maturação orgânica, mostram que a auréola de contato gerada por intrusões ígneas em rochas sedimentares encaixantes pode variar desde metade até cinco vezes a espessura do corpo ígneo.

Relatos sobre os menores auréolas de contato observadas assumem que a influência térmica tem aproximadamente metade da espessura das intrusivas ígneas associadas (Simoneit *et al.*, 1968; Bostick, 1970; Baker *et al.*, 1977; Simoneit *et al.*, 1978, 1981; Perregard & Schiener, 1979; Clayton & Bostick, 1986; Ugiié *et al.*, 1986; Saxby & Stephenson, 1987; George, 1992; Peters *et al.*, 1993; Bishop & Abbott, 1993; Barker & Boner, 1995; Finkelman *et al.*, 1998; Meyers & Simoneit, 1999; Dutrow *et al.*, 2001; Polyansky & Reverdatto, 2006; Svensen *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2008; Anjos, 2008; Anjos e Guimarães, 2008; Souza *et al.*, 2008; Mastalerz *et al.*, 2009; Wang & Song, 2012; Wang *et al.*, 2013; Agirrezabala *et al.*, 2014; González, 2015).

De acordo com Jaeger (1959), Bostick (1970), Dow (1977), Bostick & Pawlewicz (1984), Sweeney & Burnham (1990), Bishop & Abbott (1993), Galushkin *et al.* (1997), Barker *et al.* (1998), Gurba & Weber (2001), Stewart *et al.* (2005), Cooper *et al.* (2007), Fjeldskaar *et al.* (2008), Rodriguez-Monreal *et al.* (2009) e Gröcke *et al.* (2009), a distância da influência térmica equivale a aproximadamente uma vez a espessura da intrusiva, incluindo exemplos

na Bacia do Paraná (Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos Neto & Cerqueira, 1990; Santos Neto, 1993; Sousa *et al.*, 1997; Araújo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2009).

Para Dow (1977), Rodrigues & Quadros (1982), Gilbert *et al.* (1985), Raymond & Murchson (1988), Galushkin (1997), Barker *et al.* (1998), Othman *et al.* (2001), Suchý *et al.* (2004), Golab *et al.* (2006), Aarnes *et al.* (2011) e Aghaei *et al.* (2015) a influência térmica de uma intrusão ígnea afeta as rochas sedimentares encaixantes entre uma e duas vezes a espessura do corpo ígneo. Um exemplo em bacias brasileiras deste evento geológico é observado na Bacia do Parnaíba, onde a auréola de contato observada equivale a 1,7 vezes a espessura do corpo intrusivo (Rodrigues, 1995).

Contudo, dados geoquímicos mostram que a influência ígnea pode exceder valores reconhecidos superiores a duas vezes, podendo chegar a alcançar de três a cinco vezes a espessura da intrusiva (Bell *et al.*, 1982; Snyman & Barclay, 1989).

Embora a grande disparidade entre as concepções sobre o entendimento e reconhecimento da auréola de contato gerada pela dispersão de calor em decorrência de intrusões ígneas, pode-se dizer que a maioria dos autores concorda que esta influência não ultrapassa duas vezes a espessura da intrusiva ígnea (Fig. 2.1 e Tab. 2.1).

Além da espessura do corpo ígneo, Aarnes *et al.* (2010) demonstraram que as dimensões da auréola de contato são diretamente controladas pela temperatura da intrusão. Em locais com múltiplas soleiras intrusivas (Aarnes *et al.*, 2010, 2011; Spacapan *et al.*, 2018), há um aumento significativo no fluxo térmico local, que irá influenciar o nível de maturação em centenas de metros a partir das intrusões. A geração de gás não está limitada a auréola de contato, mas poderá ocorrer em boa parte da bacia como resultado da atividade ígnea intrusiva. A área total de geração de hidrocarbonetos em bacias com múltiplos eventos intrusivos será muito maior do que a estimada para eventos intrusivos isolados (Aarnes *et al.*, 2011; Spacapan *et al.*, 2018).

2.2 Modelagem Numérica de Transferência de Calor

Nos últimos anos, a modelagem numérica e computacional vem sendo aplicada para qualificar e quantificar de maneira mais efetiva o efeito térmico destas intrusões ígneas em rochas geradoras, contudo ainda é necessária a calibragem deste efeito através de parâmetros orgânicos de maturação. Os modelos numéricos vêm sendo utilizados e aperfeiçoados, tornando-os cada vez mais representativos dos efeitos de transferência de calor do magma para a rocha hospedeira.

Carslaw & Jaeger (1959) e Jaeger (1959) são autores dos trabalhos pioneiros da simulação numérica na transferência de calor unidimensional do magma para rocha hospedeira com dependência de tempo, negligenciando a profundidade.

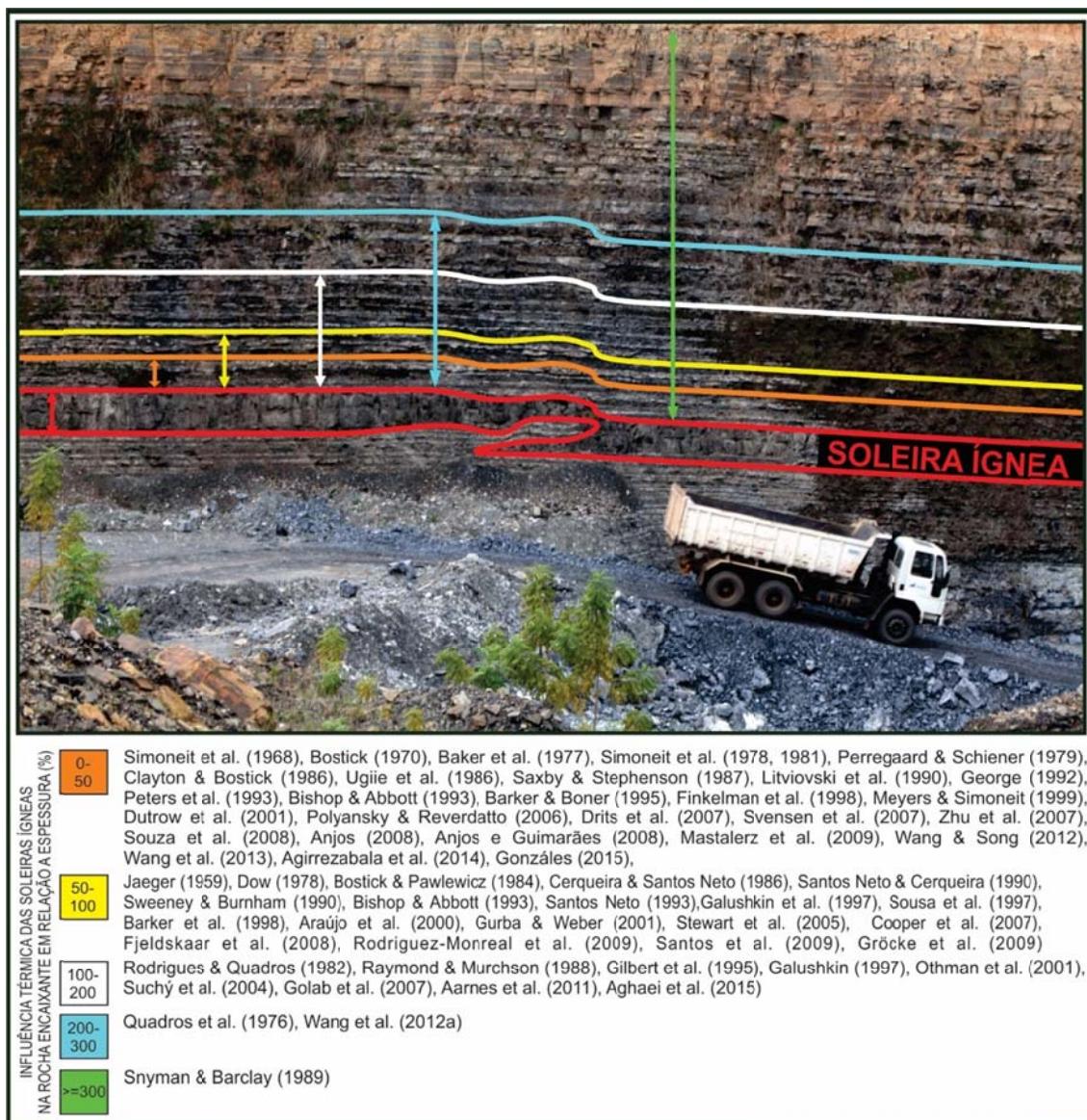


Figura 2.1 – Auréola de contato gerada pela soleira ígnea e sua relação direta com a espessura do corpo ígneo de acordo com a literatura (autor da foto: André Spigolon, 2009).

Tabela 2.1 – Compilação bibliográfica contendo informações sobre a auréola de contato e seu comportamento de acordo com a litologias e tipos de intrusão (modificado de Aarnes et al., 2010).

Referência	Dados de Modelagem	Técnica Utilizada	Espessura da Intrusão (m)	Auréola de Contato (%)	Tipo de Intrusão	Litologia da Rocha Encaixante
Aarnes et al. (2011)	T-F-R-Ro-	V-COT-RE	15,5	130-200	Soleira	Folhelho Negro
Aghaei et al. (2015)		V-Mi-EL	1	50-200	Dique	Carbonaceous Mudstone
Alalade & Tyson (2013)		COT-RE-Da	*	-	Soleira	Folhelho
Agirrezabala et al. (2014)		V-Mi-COT-RE	9,86	40 ^a	Soleira	Lamito
Barker & Bone (1995)		Vb-Da	2,2	500%	Dique	Carbonato Metamórfico
Barker et al. (1998)	T-F-Lc	V	0,06 – 40	30–150 ^a	Dique	Argila/sedimentos
Bishop & Abbott (1993)		COT-RE-CG	0,9	100 ^b	Dique	Silteito
Bishop & Abbott (1995)	T	V-COT-RE-GC	0,3–3,0	30–70 ^a	Dique	Folhelho/Folhelho Silteoso

Brown <i>et al.</i> (1994)	T-Ro	V	40–60	150 ^a	Soleira	Folhelho/Carbonato	
Bostick & Pawlewicz (1984)		V	3,6–10,4	75–100 ^a	Dique	Folhelho/Carbonato	
Clayton & Bostick (1986)		V-RE-GC-Da	1,3	~50 ^a	Dique	Silteito	
Cooper <i>et al.</i> (2007)		V-COT-Da	0,15–1,8	75–110 ^a	Soleira	Carvão/Folhelho Negro	
Dow (1977)		V	~180	200 ^a	Soleira	-	
Drits <i>et al.</i> (2007)		Mi	0,5–80	~70 ^b	Soleira	Lamito	
Dutrow <i>et al.</i> (2001)	T-F-R	COT-Da	11	35–55 ^b	Dique	Carbonato/Siltito	
Etuk <i>et al.</i> (2008)		COT		-	Dique	Lamito	
Finkelman <i>et al.</i> (1998)		V-RE-EL-Mi	1,5	~35 ^a	Dique	Carvão/Coque	
Fjeldskaar <i>et al.</i> (2008)	T-Ro	V	118,5	~150 ^c	Soleira	Silte/Folhelho/Arenito	
Galushkin (1997)	T-F-Lc-Ld-Ro	V	0,9–118,5	55–170 ^a	Soleira/Dique	Folhelho Negro/Silte	
George (1992)		V-RE-GC-Da	3,5	~70 ^a	Dique	Silte/Folhelho	
Gilbert <i>et al.</i> (1985)		GC	3,5	~160 ^b	Soleira	Folhelho Oleígeno	
Golab <i>et al.</i> (2007)		Mi-EL-Da	~0,1–3	~200 ^a	Dique	Carvão	
Gröcke <i>et al.</i> (2009)		V-Da	1,2–1,5	~100 ^a	Dique	Carvão	
Gurba & Weber (2001)		V-EL	120–160	~50–120 ^a	Soleira	Carvão	
Jaeger (1959)	T-F-LV			100 ^c	-	-	
Leythaeuser <i>et al.</i> (1980)		COT-LC-GC-R		-	Soleira?	Marga	
Litvinovski <i>et al.</i> (1990)	T-LM-P		500	>>10 ^b	Dique	Argila/Pumice	
Mastalerz <i>et al.</i> (2009)		V-Da	>1,2	~50 ^a	Dique	Carvão	
Meyers & Simoneit (1999)		COT-RE-Da	1,5	~60 ^b	Soleira	Carvão	
Othman <i>et al.</i> (2001)		V-RE-GC	0,40–15,7	-	Soleira	Lamito	
Perregaard & Schiener (1979)		V-GC	4,5	~50 ^a	Dique	Folhelho	
Peters <i>et al.</i> (1983)		V-RE-GC	0,2–15	50–70 ^a	Soleira	Folhelho Negro	
Polyansky & Reverdatto (2006)	T-LM-F-R		280	10–70 ^c	Soleira	Areia/Siltito	
Quadros (1976)		Da	~75–240	150–300 ^b	Soleira/Dique	-	
Raymond & Murchison (1988)		V	50–118,5	~100–200 ^a	Soleira	Folhelho/Silte/Carbonato	
Rodrigues & Quadros (1982)		V-Da-GC	4,89	~140 ^{a,b}	Soleira	Folhelho Negro	
Rodriguez-Monreal <i>et al.</i> (2009)	T-Ro-HC	V-RE-GC	110–600	50–100 ^a	Soleira	Folhelho Negro	
Santos <i>et al.</i> (2009)	T	Mi-EL-ICE	13	~90 ^b	Soleira	Carbonato/ Folhelho Negro	
Saxby & Stephenson (1987)		COT-GC-Da	3	~50 ^b	Soleira	Folhelho Oleígeno	
Simoneit <i>et al.</i> (1978, 1981)		V-COT-GC-Da	0,2–15	40–50 ^a	Soleira	Folhelho Negro	
Snyman & Barclay (1989)		V		50–1400 ^a	Soleira/Dique	Carvão	
Souza <i>et al.</i> (2008)		ICE	13	5000%			
Stewart <i>et al.</i> (2005)		Ro-Mi-EL	10,1	~120 ^{a,c}	Dique	Carvão	
Svensen <i>et al.</i> (2007)		V-COT-RE	80	~30 ^a	Soleira	Folhelho Negro/Folhelho	
Sweeney & Burnham (1990)	T-Ro	V	10,4	~100 ^{a,c}	Dique	Folhelho	
Wang <i>et al.</i> (1989)	T	V-Da	*		Soleira	Lamito/Siltito/Arenito	
Wang <i>et al.</i> (2012a)	T-F-LC-LD-LM-LV	ICE	13	~400 ^{b,c}	Soleira	Carbonato/ Folhelho Negro	
Wang & Song (2012)	T-F-LC-LD-LM-LV			69	~30–50 ^c	Soleira	Lamito
Wang <i>et al.</i> (2013)	T-F-LC-LD-LM-LV	R-Ro-COT	0,9	75 ^c	Dique	Siltito	
Ugiie (1986)		R-COT-EL-Da	17,5	~30–60 ^{a,b}	Dique	Siltito Turfáceo	
Xu <i>et al.</i> (2014)		V-Da-Mi	*	-	Soleira	Carvão	
Zhang <i>et al.</i> (2015)		V-Da-Mi	0–160	-	Soleira	Carvão	
Zhu <i>et al.</i> (2007)		V-GC-Da	50	~20 ^a	Soleira	Lamito Negro	

Modeling: T – Modelo térmico; F – Efeito de Fluido; LC – Calor Latente de Cristalização; LD – Calor Latente de Desidratação;

LM – Calor Latente de Fusão da Rocha Encaixante; LV – Calor Latente de Vaporização; R – Reações Minerais; Ro – Modelo da Vitrinita;

HC – Modelagem Geoquímica; P – Modelagem de Pressão; Me – Mecânica de Falha.

Data: V – Refletância da Vitrinita; Vb – Refletância do Butene; ICE – Índice de Coloração de Esporos; COT – Carbono Orgânico Total; RE – Pirólise Rock-Eval;

GC – Cromatografia Gasosa e/ou Biomarcadores; Da – Dados Adicionais; Mi – Dados Minerais; EL – Análise Elementar.

Aureole: ^aBaseado no perfil da Vitrinita; ^bBaseado em Outras Técnicas; ^cBaseado em Resultados de Modelagem. **OBS:** * Poço com várias intrusões

Peacock (1990) utiliza a simulação numérica na transferência de calor unidimensional com dependência de tempo, mas acrescenta também a dependência da profundidade contrariamente à Carslaw & Jaeger (1959) e Peacock (1990).

Mackous *et al.* (1997) descrevem o programa GALO, que além da equação de calor baseada em Carslaw & Jaeger (1959) e Peacock (1990) leva em conta propriedades das rochas encaixantes como: porosidade, densidade, condutividade térmica, calor específico em função da profundidade e da temperatura

Algumas condições geológicas que influenciam diretamente no aumento ou diminuição da dispersão de calor de um corpo ígneo intrusivo não eram consideradas, até que Galushkin (1997) e Makhous *et al.* (2005) introduziram os conceitos de mecanismos de intrusão instantânea e por tempo-finito, bem como, consideraram as reações de hidratação e desidratação, e evaporação da água do poro (ou atividade hidrotermal).

O mecanismo de intrusão instantânea considera a entrada instantânea do magma na rocha hospedeira. Já no mecanismo de intrusão por tempo-finito, o magma é introduzido lentamente durante algumas horas e há um aumento da espessura da soleira ígnea. No primeiro modelo, o resfriamento começa imediatamente após o alojamento e, o segundo mantém a temperatura inicial por horas até que esteja totalmente alojado, resfriando em seguida.

As reações de desidratação afetam a temperatura das rochas encaixantes próximas à intrusão, correspondendo a um intervalo entre 350 e 600°C, mostrando pequeno efeito sobre a auréola de contato. As reações de hidratação, segundo estes autores (Galushkin, 1997; Makhous *et al.*, 2005), não contribuem significativamente para a auréola de contato.

A evaporação da água do poro (ou atividade hidrotermal) tem dependência intrínseca com a porosidade e permeabilidade da rocha encaixante, influenciando fortemente a auréola de contato gerada pela soleira ígnea.

A evaporação da água do poro pode criar um sistema complexo de resfriamento (Barker *et al.*, 1998), diminuindo significativamente a temperatura no contato com a intrusão, baseado em modelos de resfriamento:

(1) o modelo de condução simples onde após a intrusão da soleira, a água do poro não vaporiza, assumindo-se que o efeito dissipador de calor pode ser negligenciado;

(2) o modelo condutivo complexo assume que após a intrusão da soleira, a água do poro absorve calor e vaporiza;

(3) o modelo de convecção incipiente gera um rápido resfriamento da soleira após a intrusão, causando aumento do aquecimento dos fluidos sem o desenvolvimento de um sistema de recarga;

(4) o modelo de células de convecção mostra que após a intrusão, uma célula de convecção é criada pelo aumento dinâmico do fluxo de fluidos aquecidos para longe da soleira, existindo recarregas com fluidos arrefecidos.

Estudos anteriores não incorporam a dependência de temperatura na condutividade térmica, na densidade e no calor específico quando da modelagem da transferência de calor de intrusões magmáticas (Peacock, 1990; Gvirtzman & Garfunkel, 1996; Barker *et al.*, 1998; Stewart *et al.*, 2005). A partir de Wang *et al.* (2007) e Fjeldskaar *et al.* (2008) as simulações numéricas de transferência de calor das soleiras para as rochas hospedeiras começam a considerar o mecanismo de intrusão instantânea, inserindo a condutividade térmica, o calor específico e a densidade como termo-dependência baseado em Kappelmeyer & Haenel (1974), Chapman *et al.* (1984), Brighaud *et al.* (1990) e Dutrow *et al.* (2001), utilizando os modelos definidos por Carslaw & Jaeger (1959); Galushkin (1997) e Barker *et al.* (1998), embora ainda desconsiderarem as reações de evaporação da água do poro e devolatilização mineral.

Santos *et al.* (2009) utilizaram os modelos numéricos propostos por Jaeger (1959, 1964), Wickham & Oxburgh (1987) e Stewart *et al.* (2005), desconsiderando o mecanismo de intrusão ígnea e as reações de evaporação da água do poro e devolatilização mineral (desidratação e decarbonatação).

As modelagens numéricas unidimensionais de transferência de calor da intrusão ígnea para as rochas hospedeira de Côrrea (2007), Magalhães (2010) e Vasconcelos (2010) não consideram as reações de devolatilização mineral e evaporação da água do poro, e não sugerem se o mecanismo de intrusão é instantâneo ou tempo-finito.

A partir do trabalho de Wang *et al.* (2010) dois modelos de simulações numéricas unidimensionais de transferência de calor são utilizados, um para a soleira ígnea e outro para a rocha hospedeira, ambos baseados em Carslaw & Jaeger (1959), Jaeger (1959), Peacock (1990), Barker *et al.* (1998) e Stewart *et al.* (2005) e desconsiderando as reações de evaporação da água do poro e devolatilização mineral.

Os efeitos da evaporação da água do poro e as reações de desidratação são implantadas no método numérico em Wang *et al.* (2011), Wang (2012) e Wang *et al.* (2012a), considerando como partes da equação de transferência de calor das soleiras para as rochas hospedeiras. Segundo estes trabalhos, considerando as reações de evaporação da água do poro e devolatilização mineral, há efeito direto na evolução térmica da matéria orgânica, afetando substancialmente a auréola de contato. Wang *et al.* (2012b) ainda incorpora ao modelo de transferência térmica o *Nu* (*Nusselt Number*), que pode ser usado para implementar aproximadamente a convecção hidrotermal na rocha hospedeira, cuja calibragem é demonstrado na figura 2.2.

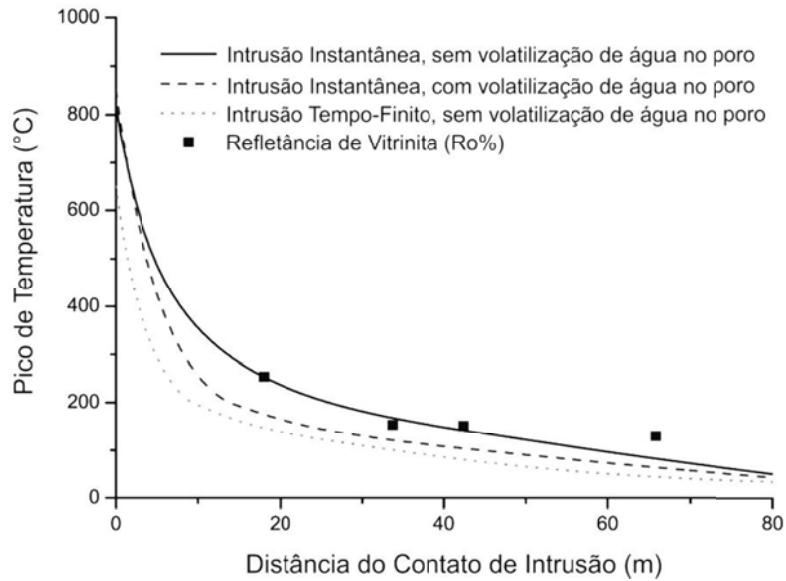


Figura 2.2 - Comparação entre os dados de refletância de vitrinita e as previsões de temperatura na rocha encaixante considerando o mecanismo de intrusão magmática e a reação de evaporação da água do poro na condução do calor (modificado de Wang *et al.*, 2012b).

Wang & Manga (2015) adicionaram ao modelo a Lei de Darcy, para quantificar o fluxo de fluidos durante a convecção hidrotermal, por meio de um modelo de transferência de calor bidimensional. Os resultados mostram que houve influência térmica diferenciada na rocha hospedeira, acima e abaixo da soleira ígnea (Fig. 2.3), decorrente do fluxo hidrotermal ou células de convecção.

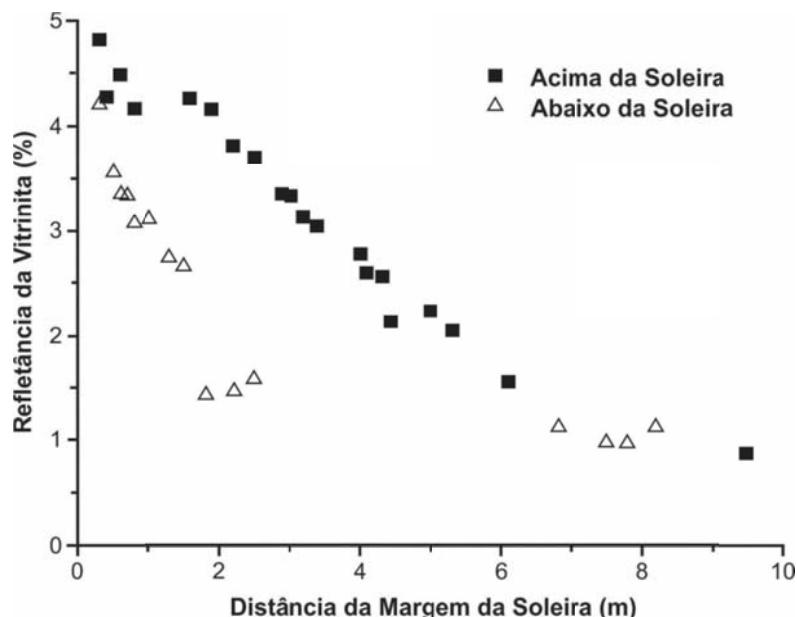


Figura 2.3 - Comparação entre os dados de refletância de vitrinita e as previsões de temperatura na rocha encaixante considerando o mecanismo de intrusão magmática e a reação de evaporação da água do poro na condução do calor (modificado de Wang *et al.*, 2012b).

Baudino *et al.* (2005), Rodríguez *et al.* (2007) e Monreal *et al.* (2009) simularam a influência de intrusões ígneas na rocha geradora na Bacia de Neuquén (Argentina), utilizando o software Temis 2D® da IFP/Beicip-Franlab. As rochas geradoras imaturas das Formações Vaca Muerta (Neojurássico) e Agrio (Eocretácio) foram intrudidas por corpos ígneos com espessuras variadas (110, 160 e 600 m), como mostra a figura 2.4. A modelagem numérica da influência térmica destes corpos ígneos mostra a auréola de contato registrada em forma de refletância da vitrinita (Fig. 2.5) baseadas no método EASYRo% (Sweeney & Burnham, 1990) que mostra a espessura de rocha geradora afetada, que corresponde a aproximadamente metade da espessura da intrusão ígnea.

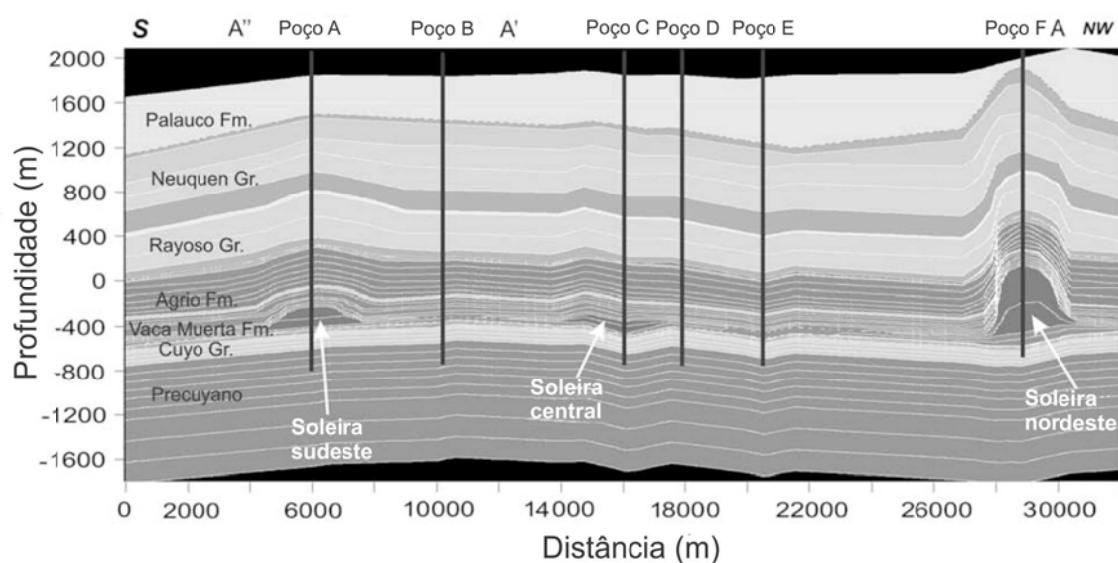


Figura 2.4 - Seção de modelagem 2D a 0 Ma mostrando os três principais corpos ígneos intrusivos na área de estudo (modificado de Monreal *et al.*, 2009).

As várias interpretações e parametrizações sobre a influência térmica através de simulações numéricas de intrusões ígneas nas rochas hospedeiras fazem com que não se conheça o real efeito térmico das soleiras na maturação atípica. Tal fato gera consequências práticas na identificação da auréola de contato associada e na interpretação dos intervalos dentro da janela de geração de gás e óleo, causando dúvidas quanto aos cálculos de volumes de hidrocarbonetos gerados (e.g. Araújo *et al.*, 2000). Estes resultados podem não gerar modelos robustos de quantificação dos hidrocarbonetos originados pelas formações afetadas, seja para a Formação Irati na Bacia do Paraná ou, aplicação destes conhecimentos em outras bacias sedimentares (Paleozoicas e/ou Meso-Cenozoicas) que contenham intrusões ígneas próximas ou nas geradoras, aumentando potenciais riscos relacionados às atividades de exploração.

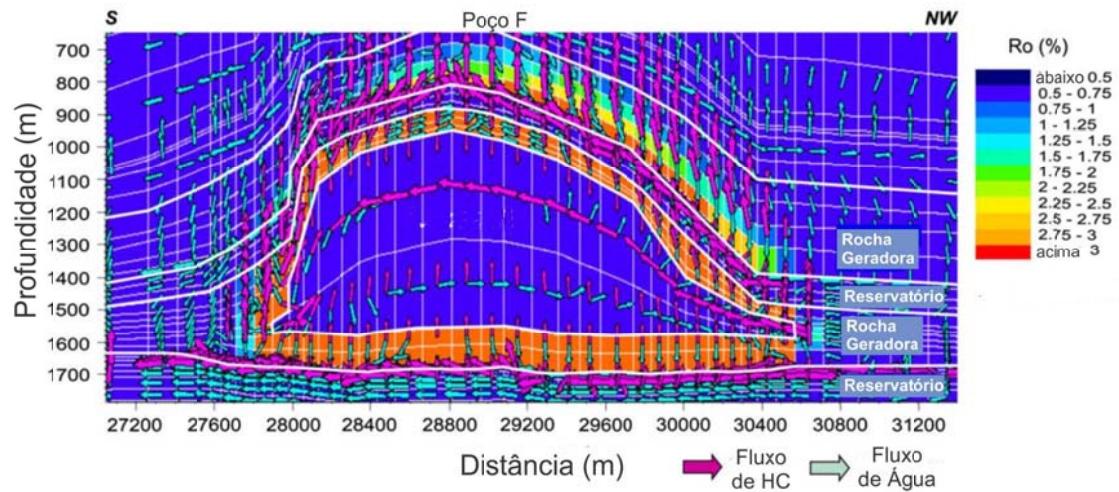


Figura 2.5 - Seção de modelagem 2D a 0 Ma mostrando a influência térmica do corpo ígneo com 600 m de espessura (poço F, Fig. 2.5) através da refletância de vitrinita (%) na região nordeste da seção estudada na Bacia de Neuquén (Argentina) (modificado de Montreal *et al.*, 2009).

CAPÍTULO 3 – CONTEXTO GEOLÓGICO

3. CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Paraná localiza-se na porção centro-sul do Brasil, com área de 1,1 milhões km² e estende-se para a metade oriental do Paraguai, a parte noroeste da Argentina e a porção norte do Uruguai, totalizando 1,4 milhão de km². A bacia tem formato alongado na direção NNE-SSW, com aproximadamente 1.750 km de comprimento e largura média de 900 km (Zalán *et al.*, 1987, 1990; Milani *et al.*, 2007a).

A Bacia do Paraná foi classificada de várias formas, Almeida (1980) a descreve como resultante de uma sinéclise complexa desenvolvida no decorrer de sua história do Paleozoico ao Jurássico, e como uma anfíclise (resultante de intumescência provocada por anomalia térmica) desde o vulcanismo processado no final do Jurássico. Raja-Gabaglia & Figueiredo (1990) classificam-na como uma bacia multi-cíclica iniciada por uma fase de fratura interior seguida por várias fases de sinéclise interior.

A Bacia do Paraná é do tipo intraplaca, preenchida por uma sequência vulcano-sedimentar, com idades do Ordoviciano ao Cretáceo (Fig. 3.1). No depocentro da bacia, os pacotes de rocha atingem aproximadamente 7.000 m de espessura (Milani & Zalán, 1999; Milani *et al.*, 2007a,b).

Segundo Almeida (1980), Zalán *et al.* (1988, 1990) e Milani (1994, 2007a, 2007b), o pacote de rochas sedimentares e vulcânicas que preenchem a Bacia do Paraná representa a superposição de, no mínimo, três bacias diferenciadas, cujas geometrias e limites variam de uma para outra, em decorrência do movimento das placas que conduziu à evolução do Gondwana no tempo geológico. A primeira bacia, correspondente às sequências siluriana e devoniana, teria sido depositada em um golfo aberto para o paleo-oceano Pacífico (Zalán *et al.*, 1990). Já a segunda, que corresponde à sequência permo-carbonífera, típica de sinéclise intracontinental, desenvolveu-se em mar interior. A fase de erupção das lavas corresponderia à "terceira bacia" do Paraná.

O magmatismo da Bacia do Paraná (Formação Serra Geral, Eocretáceo) é um evento vulcânico de grande porte e intensidade e recobre com derrames de lavas básicas e, secundariamente ácidas, em torno de dois terços da porção brasileira da Bacia do Paraná. Ainda são encontradas soleiras intrudidas na sequência sedimentar e que são associadas com a Formação Serra Geral. Os derrames atingem uma espessura média de 1.300 m que, somados as soleiras, chegam a 2.000 m de espessura total.

As rochas geradoras na bacia constituem os folhelhos das Formações Iriti e Ponta Grossa com boa distribuição lateral na bacia, embora volumetricamente seus potenciais de geração sejam fracos. A primeira formação reúne condições de geração para óleo, mas apenas nas porções centrais da bacia, onde estaria dentro da janela de geração (Goulart &

Jardim, 1982) podendo, localmente, encontrar-se em estado maturo ou supermaturo quando associada às zonas com maior quantidade de intrusões ígneas.

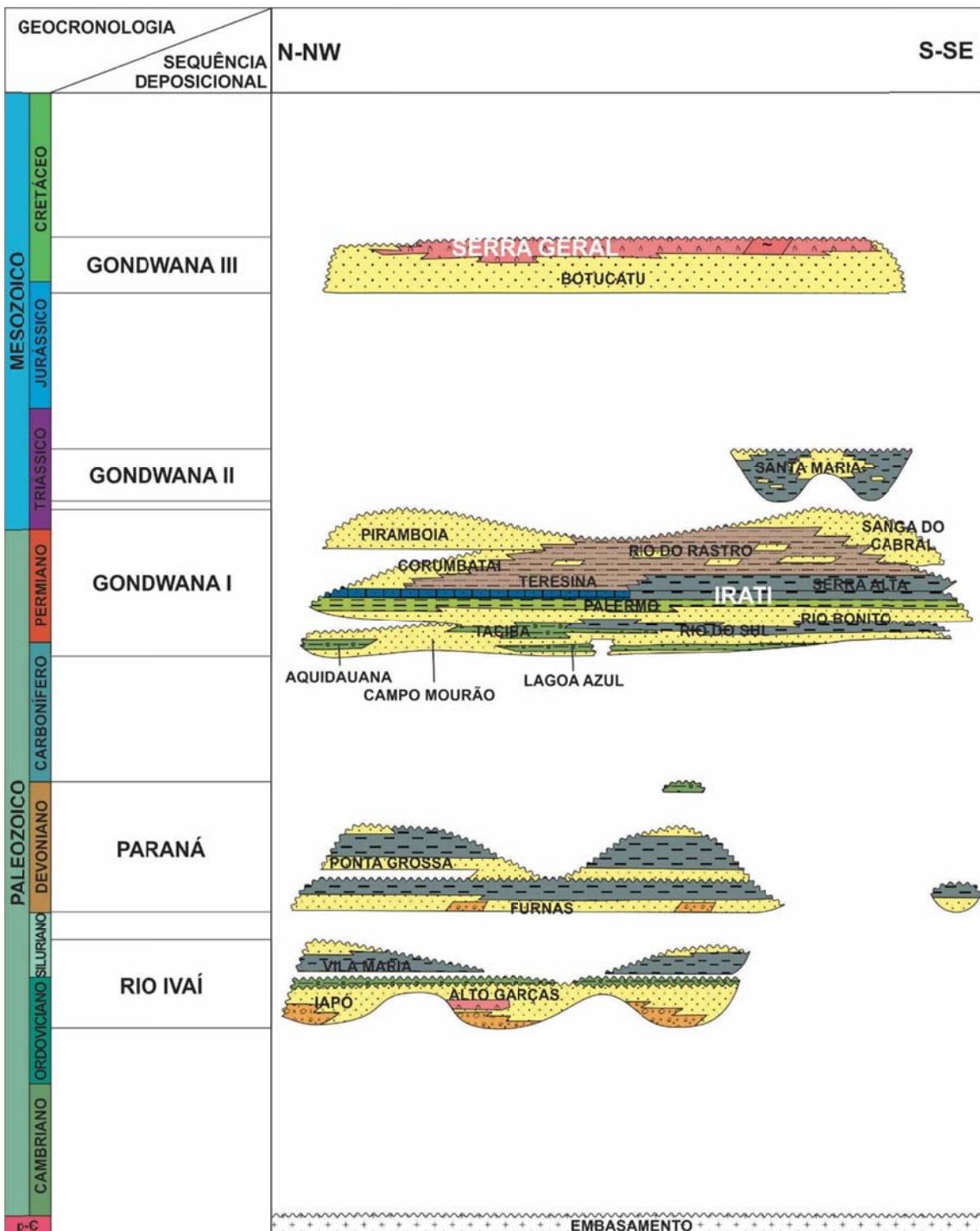


Figura 3.1 - Carta estratigráfica da Bacia do Paraná com destaque para as Formações Irati e Serra Geral, objetivo deste estudo de caso (adaptada de Milani *et al.*, 2007a).

Estimativas efetuadas por Zalán *et al.* (1990) mostram que a Formação Irati (constituída pelos membros Taquaral e Assistência segundo Barbosa & Gomes, 1958) atingiria a zona supermatura, caso a espessura cumulativa de soleiras nesta unidade fosse

superior a 30 m. Dados geoquímicos indicam que os folhelhos do Membro Assistência são os melhores geradores da bacia (Zalán *et al.* 1990; Santos Neto, 1993), tendo-se verificado a sua afinidade geoquímica com todas as ocorrências de óleo em superfície e subsuperfície. Já os folhelhos Formação Ponta Grossa apresentam potencial conhecido para gás e condensado, tendo-se comprovado seu avançado nível de maturação térmica em grande parte da bacia (Goulart & Jardim 1982; Zalán *et al.* 1990), com exceção da porção situada mais ao leste. Para os dois sistemas investigados, a delimitação das respectivas zonas de geração foi feita com base em Goulart & Jardim (1982), Cerqueira & Santos Neto (1986) e Santos Neto & Cerqueira (1990).

3.1 Supersequência Gondwana I

De acordo com Milani (1997), no espesso pacote vulcâno sedimentar da Bacia do Paraná, são registradas seis unidades de ampla escala ou supersequências: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). Cada supersequência envolve intervalos temporais de algumas dezenas de milhões de anos sendo envelopadas por superfícies de discordância (Milani *et al.*, 2007).

A Supersequência Gondwana I (Milani, 1997) é composta pelo Grupo Itararé (Formações Lagoa Azul e Campo Mourão), Grupo Guatá (Formações Rio Bonito e Palermo) e Grupo Passa Dois (Formações Irati, Serra Alta, Teresina, Rio do Rastro, Piramboia e Sanga do Cabral) conforme a figura 3.1. Esta supersequência, em que se insere a Formação Irati, tem como limite inferior uma discordância devoniana-carbonífera (Discordância pré-Itararé ou infra-pensilvaniana) que é um marco na geologia do Gondwana, representando um hiato de aproximadamente 55 Ma (López-Gamundi & Rossello, 1993) na sequência sedimentar. Tem como causa uma conjugação de fatores climáticos (Caputo & Crowell, 1985 *apud* Milani *et al.*, 1994) e tectônicos (De Wit & Ransome 1992) atuantes sobre uma ampla área da margem meridional do Gondwana. Esse conjunto de eventos corresponde à glaciação gondwânica, que forneceu mecanismos de erosão e foi obstáculo ao transporte e acumulação sedimentar.

No Carbonífero inicia-se a deposição da Supersequência Gondwana I. Na sua porção basal, sob influência do clima glacial, depositaram-se o Grupo Itararé (especialmente ao sul da Bacia) e a Formação Aquidauana (ao norte), superpostos pela Formação Palermo, em condições transgressivas (Schneider *et al.*, 1974). A Formação Irati depositou-se em seguida, em condições de ambiente mais restrito, progressivamente com aumento da salinidade da base para o topo da unidade. Essa unidade é formada predominantemente por

folhelhos, folhelhos betuminosos, margas e carbonatos, predominando folhelhos ao sul e carbonatos ao norte da sua área de ocorrência.

Segundo um ciclo regressivo, depositaram-se os folhelhos da Formação Corumbataí (ao norte) e da Formação Serra Alta (ao sul), superpostos pelos argilitos e siltitos cinza-claro da Formação Teresina, os quais se depositaram sob a ação de ondas e marés, e para o topo, possuem calcário oolítico e bancos de coquinas. Em seguida, a Formação Rio do Rastro ocorre com arenitos, siltitos e folhelhos arroxeados, esverdeados e avermelhados (Gama Jr., 1979). Depósitos eólicos eotriássicos constituem as formações Piramboia (norte) e Sanga do Cabral (sul), finalizando o registro sedimentar da Supersequência Gondwana I.

3.1.1 Formação Iratí

A Formação Iratí foi originalmente descrita por White (1908), a 3 km ao sul da estação homônima no estado do Paraná. Para White (1908) e Schneider *et. al.* (1974), a Formação Iratí apresenta ocorrência generalizada por toda a Bacia do Paraná, aflorando desde o Uruguai, passando pelas regiões sul, sudeste e nos estados de Mato Grosso do Sul e Goiás, num total de aproximadamente 1.700 km de extensão (Pádua, 1969) e espessura entre 40 e 70 m. Destacando-se pelo seu conteúdo “petrolífero” e fossilífero, como o réptil *Mesossaurus Brasilienses* (Mac Gregor, 1908) e a flora de *Glossopteris* (White, 1908). Sobrepõe-se à Formação Palermo, sendo composta por folhelhos e argilitos com coloração cinza escuro, folhelhos pirobetuminosos, intercalados com camadas calcárias.

Segundo Mendes *et al.* (1966), no pacote de setenta metros descritos por White (1908), apenas os trinta metros inferiores são folhelhos negros com intercalações de calcário e “bonecas” de sílex, considerados como típicos da Formação Iratí. Os quarenta metros superiores da seção, constituídos de siltitos cinza-escuros com fratura conchoidal e nódulos de calcário, foram definidos posteriormente por Gordon Jr. (1947) como Membro Serra Alta, hoje reconhecido como uma “Formação”.

Barbosa & Gomes (1958) subdividiram a Formação Iratí, da base para o topo, nos membros Taquaral e Assistência, que são concordantes, contendo os mesmos fósseis de crustáceos. Esta subdivisão é passível de ser efetuada praticamente em toda a área da Bacia do Paraná (Aboarrage & Lopes, 1986). O Membro Taquaral é identificado por pelitos de cor cinza-claro depositados sobre um conglomerado basal com sílex e baixo conteúdo em matéria orgânica. Esse conglomerado identifica uma importante discordância erosiva, que marca o início da sedimentação da Formação Iratí. No topo, o membro Assistência, é caracterizado por folhelhos negros e calcários de cor creme, contendo sílex, pirobetume e possui alto conteúdo orgânico. Na região centro-sul da bacia, esse membro possui contato

superior concordante com a Formação Serra Alta, e ao norte, com a Formação Corumbataí (Mendes *et al.*, 1966; Santos Neto, 1993; Milani *et al.*, 1994; Araújo *et al.*, 2000).

Ao norte da bacia (Estados de Goiás e do Mato Grosso), na Formação Iratí também podem ser reconhecidos ambos os Membros Taquaral e Assistência. Da mesma forma que no estado de São Paulo, este último membro apresenta predomínio de rochas carbonáticas na base e pelitos no topo, mas com uma maior variedade de fácies.

Santos Neto (1993) reconhece três fácies sedimentares no Membro Assistência no estado de São Paulo: fácies BB, LF e LE. A Fácie BB, que constitui a base da formação, sendo formada por um pacote de cerca de 3,0 m de carbonatos coquinóides e argilosos; as fácies LF e LE representam ritmitos formados pela intercalação de camadas centimétricas e decimétricas de folhelhos e de carbonatos.

O Membro Taquaral foi depositado em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível das ondas. O Membro Assistência em um ambiente marinho de águas calmas, do que discordam Petri & Fúlfaro (1983), pela falta de fósseis tipicamente marinhos, atribuindo a deposição deste membro um ambiente lagunar. Mello *et al.* (1993) e Santos Neto (1993) atribuem a deposição da Formação Iratí a um ambiente marinho restrito evaporítico baseado na grande proporção relativa do gamacerano em relação aos terpanos, presença de C₃₀ esteranos (24-n-propilcoletanos) e baixas razões pristano/fitano. Silva & Cornford (1985) descrevem a ocorrência de alga *Botryococcus*, matéria orgânica típica de ambiente deposicional lacustre doce à salobro.

O nível do mar chegou ao máximo de transgressão no Eopermiano (Zalán *et al.*, 1990), os folhelhos da Formação Iratí foram depositados no máximo de expansão areal em um contexto de mar alto (Milani, 1997; Araújo 2001), mostrando normalmente contato transicional com a Formação Serra Alta que lhe sobrepõe e com a Formação Palermo que lhe é subjacente, entre os membros que a constituem, o contato é concordante.

A época da Formação Iratí é Cisuraliano (idade Artiskiano – Milani *et al.*, 2007a) e idades radiométricas obtidas a partir de zircões encontrados em cinzas vulcânicas associadas indicam 278,4 ± 2,0 Ma (Santos *et al.*, 2006a, 2006b).

3.2 Supersequência Gondwana III

A Supersequência Gondwana III, também denominada como “sequência neojurássica-eocretácica” na concepção de Milani *et al.* (1994, 2007a), compreende o intervalo da Bacia do Paraná em que se posicionam os sedimentos eólicos da Formação Botucatu (neojurássica-eocretácica) e os derrames da Formação Serra Geral (Eocretácico).

Durante o Mesozoico, a característica mais comum entre as bacias intraplaca sul-americanas era o intenso magmatismo fissural que as afetava. A desagregação da Pangeia

gerou uma série de episódios magmáticos que estão vinculados aos campos tensoriais e fenômenos endógenos (Milani *et al.*, 2007a). Na Bacia do Paraná, este magmatismo define a maior manifestação ígnea não-oceânica durante o Fanerozoico e uma importante contribuição para a crosta continental do planeta (Milani *et al.*, 2007a).

3.2.1 Formação Serra Geral

Os sucessivos eventos magmáticos traduziram-se em uma espessa cobertura de derrames de composição básica acompanhada de uma complexa rede de diques transpassando toda a seção sedimentar, associada a níveis com múltiplas soleiras intrudindo segundo os planos de estratificação das rochas sedimentares paleozoicas, constituindo a Formação Serra Geral da Bacia do Paraná. Este evento magmático foi registrado em toda a área da bacia, e hoje, após mais de 100 Ma de retrabalhamento erosivo, ainda restam cerca de três quartos da área total da bacia recobertos pelas rochas ígneas, com uma espessura remanescente que se aproxima dos 2.000 m na região do Pontal do Paranapanema (SP) (Milani *et al.*, 2007a).

De maneira generalizada, constituem a Formação Serra Geral termos petrológicos dominados por basaltos toleíticos e andesitos basálticos, ocorrendo subordinadas quantidades de riolitos e riodacitos (Peate *et al.*, 1992). Do ponto de vista geoquímico, ocorre uma diferenciação destas rochas ao longo da bacia em termos de conteúdo de TiO_2 (Bellieni *et al.*, 1984) e de elementos-traço, especialmente Y e Yb (Peate, 1989). Tais pesquisas conduziram ao reconhecimento de uma distribuição estratigráfica sequencial entre os termos geoquimicamente diferenciados, interpretada inicialmente por Peate *et al.* (1992) como devida a uma migração da fonte magmática de sul para norte ao longo da bacia.

A abordagem geoquímica no estudo das rochas da Formação Serra Geral (Bellieni *et al.*, 1984; Mantovani *et al.*, 1985) definiu que na porção norte da bacia dominam rochas enriquecidas em TiO_2 , ao passo que no sul prevalecem as com baixo conteúdo neste elemento, tendo tais autores creditado esta variação a uma composição diferenciada já em nível de fonte primária do magma. O manto sob esta área não seria composicionalmente homogêneo quando analisado regionalmente. Fodor *et al.* (1989), por sua vez, preferem explicar a variação do teor de TiO_2 por diferentes graus de assimilação crustal pelo magma em seu caminho até a superfície.

As idades radiométricas K-Ar para os diversos tipos magmáticos ocorridos desde o norte até o sul variam de 137 a 127 Ma (Turner *et al.*, 1994). Já Renne *et al.* (1992) propõe uma idade com base no método Ar-Ar de 133 ± 1 Ma.

As espessuras dos derrames podem variar de poucos centímetros e centenas de metros, com distribuição lateral de até centenas de metros. A forma de intrusão normalmente é tabular com espessura homogênea lateralmente, eventualmente pode apresentar descontinuidade ou espessamento. Localmente pode apresentar um estilo estrutural de escalonamento por salto ou “salto da soleira” (Conceição *et al.*, 1993).

As rochas extrusivas e as soleiras ao norte da Bacia do Paraná são contemporâneas e apresentam similaridades na composição química. Os dados paleomagnéticos mostram que as soleiras presentes nas rochas sedimentares paleozoicas podem ter sido intrudidas por dois pulsos distintos dentro do mesmo evento magmático (Ernesto *et al.*, 1999).

CAPÍTULO 4 – ÁREA DE ESTUDO

4. ÁREA DE ESTUDO

Para este estudo foram selecionadas pedreiras onde a seção aflorante apresenta excelente exposição da Formação Iriti (Membro Assistência), intrusão por soleira ígnea de espessura variada fosse observada e exsudações de óleo fossem visíveis. A área de estudo é a borda norte e nordeste da Bacia do Paraná onde as pedreiras denominadas Perolândia (PRL) e Assistência (ASS) apresentam estas características (Fig 4). As exposições verticais nas paredes das pedreiras apresentam altura média entre 15 a 25m, permitindo a boa amostragem no que se refere ao controle e espaçamento amostral, possibilitando no auxílio da identificação da auréola de contato gerada pela dispersão de calor das intrusões ígneas e na caracterização das zonas senil, matura e imatura.

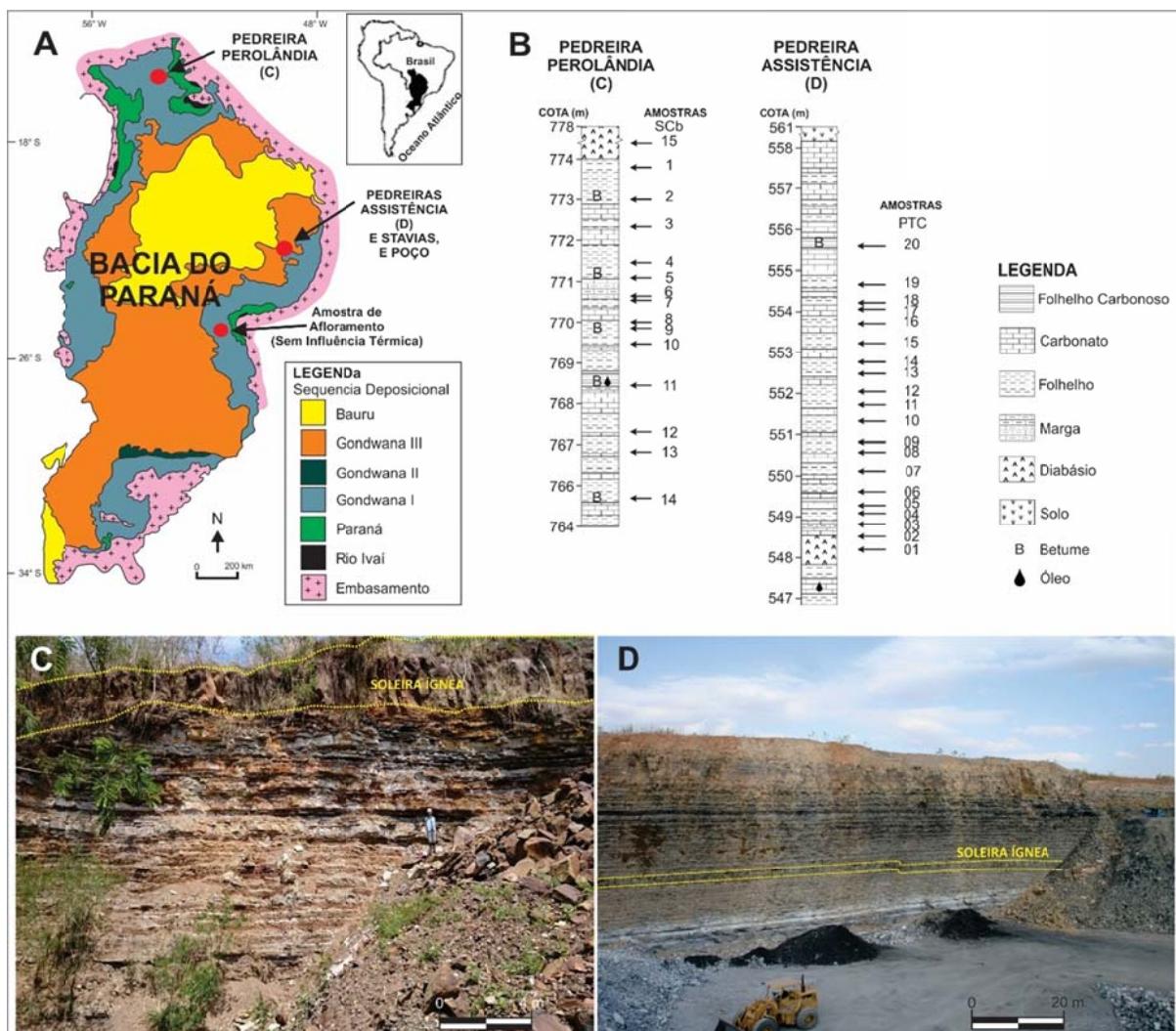


Figura 4.1 – (A) Mapa apresentando as principais sequências deposicionais da Bacia do Paraná (modificado de Milani, 1997) e localização das pedreiras de estudo, (B) perfis colunares obtidos nas pedreiras e pontos de coleta de amostras: (C) fotografia da pedreira Perolândia (Perolândia/GO); (D) fotografia da pedreira Assistência (Rio Claro/SP) (fotos do autor, 2016)

Para fins de correlação geológica na região da pedreira ASS, foram utilizadas informações da pedreira Stavias (STV) com espesso corpo ígneo intrusivo delimitado por sísmica (Dourado *et al.*, 2013) e dados de poço (Coordenadas UTM 23K; 234270.7mE; 7506752.9mS) denominado de Assistência, perfurado pela Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais (CPRM) e utilizado para extração de água. A STV expõe na frente de lavra a parte de uma soleira estimada com aproximadamente 100 m de espessura e encontra-se nas proximidades da pedreira ASS. O poço Assistência perfurado nas proximidades da pedreira ASS apresenta informações de profundidade, espessura e litologia das formações, mostrando ocorrência de uma soleira ígnea com 122 m de espessura com topo a 36 m de profundidade.

CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Perfil Colunar

O perfil colunar foi confeccionado nas paredes da frente de lavra atual nas pedreiras PRL e ASS. Para o levantamento do perfil colunar foi utilizada a descrição macroscópica das litologias, estruturas e suas respectivas espessuras na escala 1:100. Foram ainda observadas texturas e eventuais fósseis presentes. Para a descrição das litologias em campo foi essencial o uso de ácido clorídrico (HCl) para identificar os carbonatos e dolomitos.

5.2 Amostragem e Preparação das Amostras

A soleira ígnea descrita na pedreira Perolândia tem aproximadamente 4,0 m de espessura, sendo que 14 amostras da rocha sedimentar encaixante foram coletadas na porção inferior, abaixo da soleira (Fig. 4). A soleira da pedreira Assistência tem aproximadamente 0,70 m de espessura, com 20 amostras da rocha sedimentar encaixante foram coletadas na porção superior, acima da soleira (Fig. 4).

As amostras de rocha sedimentar foram coletadas com espaçamento regular de 0,30 m no perfil colunar proposto nas pedreiras com intrusão ígnea. Em ambas as pedreiras também foi coletada amostra da intrusão. Posteriormente, as amostras foram fotografadas e descritas macroscopicamente para seleção das mais adequadas para as análises geoquímicas e petrográficas.

As rochas sedimentares foram moídas, peneiradas, quarteadas e parte delas foi pulverizada e homogeneizada. Na fração entre 0,25 e 0,80 mm foram preparadas seções polidas para análise de petrologia orgânica, o remanescente foi pulverizado (<200 mesh) e enviado para análises de geoquímica orgânica e inorgânica. Com as amostras das soleiras foram confeccionadas lâminas para análise petrográfica.

Para comparação das análises foi coletada uma amostra de afloramento da Formação Irati no sul do estado do Paraná, com ausência de evidências de influência térmica de soleiras ígneas (Fig. 4).

5.3 Petrografia Ígnea

Foram confeccionada lâminas petrográficas convencionais das amostras das soleiras. As lâminas petrográficas foram descritas segundo técnicas de luz polarizada

visando a identificação da mineralogia, texturas e alterações das rochas ígneas intrusivas. Utilizou-se um microscópio Leitz Laborlux 12 POL S do Instituto de Geociências da UFRGS.

5.4 Difração de Raios X

Para reconhecimento das frações finas (principalmente da $f_f < 2\mu m$), foram realizadas análises pela técnica da difração de raios X (DRX) no Laboratório de Sedimentologia e Petrologia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS, Brasil).

As amostras foram desagregadas em gral de ágata, e em seguida diluídas em água deionizada com a adição de defloculante.

A seguir, as amostras foram deixadas em um processo de agitação por aproximadamente 24 horas para a obtenção de uma solução homogênea. Após este processo, permanecem em repouso por cerca de 3 horas para que a fração inferior a $2\mu m$ possa ser separada com o auxílio de sifonagem e extraída com uma pipeta para as lâminas de vidro. A fração menor que $2\mu m$ é então distribuída homogeneous na mesma direção e sentido nas lâminas de vidro. Em seguida, as lâminas são secas à temperatura ambiente e após, analisadas no difratômetro.

A preparação das amostras seguiu os procedimentos descritos por Alves (1987), sendo que as lâminas foram submetidas a três preparações onde se obtêm três resultados (normal, glicolado e calcinado), cuja interpretação conjunta irá identificar os argilominerais presentes, já que suas características físico-químicas têm respostas diferentes aos tratamentos efetuados. As três sequências de análises foram as seguintes:

1. Amostra natural: o material depositado na lâmina com a pipeta e submetido à técnica do esfregaço é seco naturalmente e analisado no difratômetro;

2. Amostra glicolada: a lâmina, após ser analisada ao natural, é colocada em um dessecador recoberto com etileno glicol (CH_2OH-OH_2OH) até o momento de a amostra ser analisada novamente no difratômetro;

3. Amostra calcinada: a lâmina é colocada em um forno a $500^\circ C$ durante 2 horas. Depois de esfriar naturalmente, também é analisada no difratômetro.

Após todos estes processos, são feitas as análises, as comparações dos difratogramas e a identificação dos argilominerais que é obtida através do procedimento padrão segundo Brown & Brindley (1980) a partir da medida da altura dos picos principais.

5.5 Carbono Orgânico Total e Pirólise Rock-Eval

A quantificação do querogênio da rocha geradora foi realizada no Laboratório Stractchem Services (USA), através da análise de carbono orgânico total (TOC). Foram

utilizados 250mg de amostra pulverizada e analisadas no equipamento LECO SC-444 com detector infravermelho, com combustão a 1300°C.

A avaliação do potencial gerador e maturação térmica da rocha geradora foi realizada também pelo Stractchem Services (USA) em pirólise *Rock-Eval*. Utilizou-se 70 mg de amostra pulverizada inseridas em um pirolisador *Rock-Eval* 6, Vinci Technologies equipado com detector de ionizador de chamas (FID) com isotermas de aquecimento entre 150° e 650°C.

5.6 Refletância da vitrinita e do betume

As medidas de refletância de vitrinita e betume foram realizadas em seções polidas para obter informações sobre a evolução térmica da matéria orgânica. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Rochas Geradoras e de Carvão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil). Para digestão da fração mineral, foram adicionados ácido clorídrico (HCl - 37%) e ácido fluorídrico (HF - 40%) por 24 horas cada nas amostras pulverizadas. Ao final de cada etapa foram realizadas lavagens com água deionizada até neutralização do pH por decantação natural do material. Foram confeccionadas seções polidas do material orgânico concentrado em resina epóxi. As medidas de refletância de vitrinita aleatórias (% Rrandom) foram medidas utilizando um microscópio Leitz MPV3-SP; com objetiva de 50/0,85 com óleo imersão. Os padrões utilizados para calibração do microscópio para medida do poder refletor foram a Safira (0.579%), *Yttrium–Aluminium–Garnet* (0.897%) e *Garnet–Gadolinium–Gallium* (1.697%).

5.7 Índice de Coloração de Esporos

Nas amostras foi analisado o índice de coloração de esporos (ICE) em análises realizadas pelo Laboratório de Microfósseis da Universidade de Brasília (Brasil), com objetivo de obter a evolução térmica da matéria orgânica. Nas amostras foram adicionadas ácido clorídrico (HCl - 37%) e ácido fluorídrico (HF - 40%) por 24 horas cada para fins de digestão da fração mineral. Ao final de cada etapa foram realizadas lavagens com água deionizada até neutralização do pH por decantação natural do material. Para separação da fração mineral densa da fração orgânica foi realizada centrifugação a 2600 RPM por 5 minutos com solução de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) com densidade de 1,9 a 2,0 g/cm³ em volume equivalente a três vezes o volume da amostra. Para análise de índice de coloração de esporos em microscópio foi utilizada escala numérica padrão linear e crescente, de 1 a 10, subdividida em intervalos de 0,5 de acordo com o aumento da maturação.

5.8 Extração e Cromatografia Líquida

As frações alifáticas foram obtidas através das extrações orgânicas e cromatografia líquida realizadas pelo Laboratório de Geoquímica Orgânica da Universidade Federal do Piauí (Brasil). Os betumes e óleos foram extraídos por *Soxhlet* com diclorometano por 48h. Após a extração, os betumes e óleos foram transferidos para um rotavapor sob vácuo para remoção do solvente e concentração das amostras. As frações saturadas, aromáticas e NSO (resinas e asfaltenos) das amostras foram separadas por cromatografia líquida em média pressão (CLMP), o HPLC é equipado com bomba de coluna de SiO₂. Os solventes utilizados para separações das frações são *n*-hexano para a fração alifática, *n*-hexano/tolueno (60/40) para a fração aromática e tolueno/metanol (60/40) para os compostos heteroatômicos (NSO).

5.9 Análise em CG-DIC e CG-EM

Para caracterização do ambiente deposicional e maturação térmica, a análise das frações alifáticas (e biomacadores) foram realizadas pelo Laboratório de Geoquímica Orgânica da Universidade Federal do Piauí (Brasil). As frações alifáticas dos betumes e óleos extraídos foram analisadas por cromatografia gasosa (CG) no equipamento Hewlett-Packard 5890A com detector de ionização de chama (DIC). As amostras foram injetadas (1 µl) no modo *splitless* com hidrogênio como gás carreador. O forno foi programado com temperatura inicial de 55°C por 2 min., seguido de uma taxa de aquecimento de 30°C/min (55–190°C), 1,5°C/min (190–250°C) e 2,0°C/min até a temperatura final de 300°C. A coluna cromatográfica capilar de alta resolução, modelo J&W Scientific DB-5 (30 m x 0,25 mm i.d., filme com espessura de 0,25 µm). As frações alifáticas dos betumes e óleos extraídos foram analisados em CG-EM. As frações foram injetadas em um cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard modelo 5890/II com coluna cromatográfica capilar de alta resolução, modelo J&W Scientific DB-5 (30 m x 0,25 mm i.d., filme com espessura de 0,25 µm) acoplado a um espectrômetro de massas HP-5870MSD operando a 70 eV com monitoramento seletivo de íons (MSI). A análise dos hidrocarbonetos alifáticos por MSI focou na principalmente na identificação dos *m/z* 217 (esteranos) e *m/z* 191 (terpanos), principalmente para identificação das razões de maturação observadas nos resultados destes compostos.

5.10 Análise em ICP-MS

As análises químicas para determinação e quantificação dos elementos maiores, traços e terras raras das amostras de rochas sedimentares e das soleiras ígneas

pulverizadas foram realizadas pelo Acme Analytical Laboratories Ltd. (Canadá). Os elementos maiores foram analisados com um ICP-OES (ThermoJarrell-Ash ENVIRO II Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) e os traços com um ICP-MS (PerkinElmer SCIEX ELAN6000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer). Para as análises, 250 mg de cada amostra foram misturadas com um fluxo de metaborato de lítio e tetraborato de lítio e depois fundidas em um forno de indução. O material obtido ainda em estado de fusão foi imediatamente colocado em uma solução de 5% de HNO_3 acrescida de um padrão interno. O preparado foi misturado por 30 minutos até obter-se a dissolução completa. Uma alíquota da solução da amostra foi analisada para os elementos maiores (óxidos) e para o elemento traço Sc. Os limites de detecção para os elementos maiores foram em torno de 0.01% em peso, e 2.0 ppm para o Sc. A perda ao fogo (LOI) foi determinada pela diferença no peso após calcinamento da amostra em uma temperatura de 1050°C por duas horas. A outra alíquota da amostra em solução foi adicionada de padrões internos de In e Rh e posteriormente diluída 6.000 vezes antes da análise no ICP-MS para os elementos traços.

5.11 Modelagem Numérica de Transferência de Calor

Para determinação da auréola de contato gerada na rocha hospedeira, utilizou-se para controle da transferência unidimensional de calor, as equações de difusão térmica que governam as variações de temperatura (T), no tempo (t) e no espaço (Z) segundo Wang *et al.* (2012a):

Para a intrusão magmática:

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(K_{magma} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = \rho_{magma} \frac{H}{T_{c2} - T_{c1}} \frac{\partial t}{\partial T} + \frac{\partial (\rho_{magma} C_{magma} T)}{\partial t}$$

Para a rocha hospedeira:

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(K_{host} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{host} C_{host} T) + A_1 + A_2$$

onde, o termo $A_1 = \left(\frac{L_d \rho_m t (1-\theta)}{T_{d2} - T_{d1}} \right) \frac{\partial T}{\partial t}$

representa o calor latente consumido pelas reações de devolatilização (desidratação e decarbonatação) da rocha hospedeira;

$$\text{e o termo } A_2 = \left(\frac{L_v \rho_w \theta}{T_{v2} - T_{v1}} \right) \frac{\partial T}{\partial t}$$

representa a evaporação da água do poro, ambas por unidade de volume da rocha hospedeira, no de tempo.

A solução numérica da equação de transferência de calor é resolvida em linguagem C com software DEV-C++ e compilador MinGW utilizando o método de diferenças finitas.

Para o cálculo da condutividade térmica total (K_{host}), o calor específico (C_{host}) e a densidade (ρ_{host}) das rochas hospedeiras durante a simulação numérica da evaporação da água do poro considerada no modelo, devem ser calculadas como abaixo (modificada de Jaeger, 1959; Makhous *et al.*, 1997 e 2005; Dutrow *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2007):

$$\begin{aligned}\rho_{host} &= \rho_{mt} (1 - \emptyset) + \rho_w \emptyset & T \leq T_{boil} \\ &= \rho_{mt} (1 - \emptyset) & T > T_{boil} \\ K_{host} &= K_{mt} (1 - \emptyset) + K_w \emptyset & T \leq T_{boil} \\ &= K_{mt} (1 - T_{OC}) & T > T_{boil} \\ C_{host} &= C_{mt} (1 - \emptyset) + C_w \emptyset & T \leq T_{boil} \\ &= C_{mt} (1 - \emptyset) & T > T_{boil}\end{aligned}$$

onde, ρ_{host} é a densidade da rocha hospedeira, ρ_{mt} é a densidade da matriz mineral, ρ_w é a densidade da água, K_{host} é a condutividade térmica da rocha hospedeira, K_{mt} é a condutividade térmica da matriz mineral, K_w é a condutividade térmica da água, C_{host} é o calor específico da rocha hospedeira, C_{mt} é o calor específico da matriz mineral, C_w é o calor específico da água e \emptyset é a porosidade.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Síntese Integradora dos Artigos

Magmatismo seja extrusivo ou intrusivo é registrado em diversos intervalos de tempo geológico nas bacias sedimentares. Contudo, nos sistemas petrolíferos das bacias com indícios ou produção de hidrocarbonetos é que o magmatismo tem importante papel.

É fundamental que se conheça o comportamento das rochas magmáticas nos diferentes estágios dos sistemas petrolíferos, pois ocasionam mudanças estruturais e estratigráficas nas bacias, consequentemente atuando na formação de armadilhas, rotas de migração, reservatórios e selantes. No entanto, o papel mais importante das intrusões ígneas é a na geração atípica de hidrocarbonetos. As intrusões ígneas alteram termicamente a rocha geradora, tanto do ponto de vista orgânico como inorgânico, desenvolvendo na encaixante, um intervalo afetado termicamente denominado de auréola de contato e com geração de hidrocarbonetos.

Inúmeros estudos têm sido desenvolvidos para identificação da geração e da auréola de contato em situações onde as intrusões afetam rochas com matéria orgânica (Zhu *et al.*, 2007; Aarnes *et al.*, 2011; Alalade and Tyson, 2013; Rateau *et al.*, 2013; Agirrezabala *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015; Svensen *et al.*, 2017; Sydnes *et al.*, 2018).

No Brasil, a geração atípica deve ser analisada e compreendida especialmente nas bacias paleozoicas onde há extensa presença de intrusões em rochas encaixantes com matéria orgânica, podendo gerar volumes significativos de hidrocarbonetos associado ao magmatismo, que podem servir de análogos para sistemas petrolíferos atípicos em outras bacias sedimentares, sejam paleozoicas ou meso-cenozoicas.

Como cerne deste trabalho, pretende-se caracterizar os principais sistemas petrolíferos atípicos em bacias intraplaca brasileiras, reconhecer as mudanças na geoquímica orgânica, inorgânica e na petrografia ocasionadas pelo efeito térmico da soleira e propor uma modelagem numérica como ferramenta para prever as temperaturas máximas atingidas pela rocha encaixante no tempo, em relação ao distanciamento da soleira. Estes objetivos contemplam a proposição de três manuscritos submetidos a periódicos indexados.

No primeiro manuscrito são reconhecidos os principais sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras: Paraná, Parnaíba e Solimões.

Os potenciais sistemas petrolíferos atípicos nestas bacias são:

- 1) *Bacia do Paraná*: Vila Maria/Alto Garças/Iapó (.), Vila Maria/Furnas(.), Ponta Grossa-Itararé (!), Irati-Piramboia (!) e Irati-Rio Bonito (!);
- 2) *Bacia do Parnaíba*: Tianguá-Ipu (!), Tianguá-Jaicós (?), Pimenteiras-Cabeças (!), Pimenteiras-Poti (.), Pimenteiras-Pimenteiras (.) e Longá-Poti (.);

3) *Bacia do Solimões*: Jandiatuba-Juruá (!), Jandiatuba-Uerê (.) e Uerê-Uerê (.).

Diversos estudos foram realizados nestas bacias com sistemas petrolíferos atípicos para identificar hidrocarbonetos gerados a partir do efeito térmico de intrusões ígneas nas rochas encaixantes ricas em matéria orgânica. As Bacias do Solimões e Parnaíba são produtoras comerciais de óleo e gás e a Bacia do Paraná possui vários indícios de óleo e um campo de gás descoberto, embora sem produção.

A identificação e caracterização das rochas geradoras e reservatórios, bem como, das intrusões ígneas associadas são essenciais para direcionar futuros estudos sobre as potencialidades dos sistemas petrolíferos atípicos. Do ponto de vista da geradora, a caracterização do efeito térmico de uma soleira ígnea em rocha encaixante através de parâmetros orgânicos, inorgânicos e petrográficos é essencial para reconhecer a auréola gerada. Assim, é possível quantificar o percentual de rocha inserido na janela de geração de gás e óleo, dimensionando o quanto de hidrocarbonetos foram gerados, auxiliando nos cálculos de potenciais reservas acumuladas em reservatório.

Com base nestas possibilidades e também por ser aflorante, afetada por intrusões ígneas e com mateira orgânica adequada, foi selecionada a Formação Iratí (Bacia do Paraná) para análise da auréola de contato.

O segundo manuscrito descreve então o efeito térmico de soleiras ígneas em rochas encaixantes geradoras de petróleo, com integração dos diferentes parâmetros (orgânicos, inorgânicos e petrográficos). Neste estudo de caso foi analisado o Membro Assistência da Formação Iratí, pois é um gerador com grande potencial, aflorante e afetado por intrusões ígneas associadas ao magmatismo Serra Geral (aproximadamente 130 Ma). As amostras foram coletadas em pedreiras que se mostraram adequadas para este estudo, já que nas seções aflorantes observa-se o Membro Assistência intrudido por soleiras e exsudações locais de óleo. A frente de lavra permitiu a amostragem controlada tanto verticalmente como lateralmente e a identificação da auréola de contato.

Foram amostradas as Pedreiras Perolândia (Estado de Goiás) e Assistência (Estado de São Paulo) visando à identificação do efeito térmico na química mineral e alteração dos parâmetros orgânicos de maturação das rochas, elementos necessários para determinação da auréola de contato.

Os resultados mostram que a encaixante tem alteração nos parâmetros orgânicos, inorgânicos e petrográficos associados com a dispersão do calor da intrusão. Os parâmetros orgânicos de maturação das amostras da pedreira Assistência têm valores extremamente elevados, indicando que a matéria orgânica foi totalmente exaurida do ponto de vista térmico, o que somente é possível quando associado com uma intrusão muito espessa inferida em subsuperfície. Porém, nas amostras da pedreira Perolândia, os resultados dos

parâmetros orgânicos e inorgânicos são de um comportamento compatível com um efeito térmico gradativo de acordo com o distanciamento da soleira.

Embora as soleiras ígneas não apresentem fluidos associados, a geoquímica da rocha encaixante indica que houve circulação de fluidos, sugerindo que a origem destes está associada à evaporação da água do poro (H_2O), a desidratação mineral (H_2O) e a decarbonização (CH_4 e CO_2). A análise petrográfica nas amostras de rocha encaixante revela o aparecimento de novos minerais como o talco, que é uma evidencia da influência térmica da soleira na mineralogia da rocha encaixante.

Os parâmetros orgânicos de maturação apresentam resultados conflitantes, com amostras maduras e/ou senis intercaladas entre si, sugerindo que a intrusão alterou de maneira distinta o conteúdo orgânico, independente da distância da amostra em relação à soleira. Sugere-se que os fluidos gerados pelo efeito térmico percolaram pela rocha encaixante, solubilizando hidrocarbonetos e transportando de intervalos mais maduros para os menos maduros, e vice-versa, causando uma interpretação duvidosa sobre o dimensionamento da auréola de contato.

Neste caso, a sugestão é a utilização da técnica da modelagem numérica unidimensional, apresentada no terceiro manuscrito. É um conjunto de equações que tem dependência de espaço e tempo e são abastecidas com parâmetros termofísicos e petrofísicos tanto da soleira como da rocha encaixante. Os resultados são calibrados com dados reais obtidos com amostras de rocha coletadas em campo que possibilitam a identificação numérica da auréola de contato da área de estudo, no caso a Formação Iratí (Bacia do Paraná).

A identificação por simulação numérica da auréola de contato gerada por intrusões ígneas é essencial em bacias sedimentares com poucas informações geológicas, principalmente do ponto de vista econômico, determinando a evolução térmica de cada intervalo sedimentar e quantificando os volumes de rocha afetados termicamente, sem necessidade de perfuração de poço.

Muito são os parâmetros termofísicos e petrofísicos que influenciam a simulação numérica, sendo aqui modelada a influência da porosidade, da condutividade térmica, do calor específico da rocha encaixante e da temperatura de intrusão na dispersão de calor da intrusão, bem como, dimensionado o tamanho da auréola de contato produzida.

Os resultados mostram que a porosidade e o calor específico contribuem muito pouco para a dispersão de calor, comportamento inverso ao observado pela condutividade térmica da rocha encaixante e temperatura de intrusão que tem forte influência. A aplicação das equações de dispersão de calor mostra que a auréola térmica gerada na rocha encaixante é de aproximadamente cinco vezes a espessura da intrusão.

Os resultados da comparação da perda de calor associado ao tipo de mecanismos de intrusão utilizado mostra que o mecanismo de intrusão de tempo finito que considera as reações de evaporação da água do poro e devolatilização é o que melhor calibra os dados de refletância de vitrinita medidos na rocha encaixante da pedreira Perolândia, apresentando-se como o mais realístico na predição do T_{peak} da rocha encaixante. Contudo, pela falta de termos na equação de difusão térmica unidimensional da rocha encaixante que considere a perda de calor referente ao craqueamento térmico da matéria orgânica e aos fluxos convectivos, sugere-se a implementação destes termos para simulação numérica mais realista do T_{peak} .

Com os resultados foi possível predizer as temperaturas máximas (T_{peak}) atingidas para cada intervalo de rocha encaixante em relação à distância da soleira, com identificação dos intervalos de rocha senil, maturo (janela de óleo e gás) e imaturo.

6.2 Carta de Submissão e Manuscrito Submetido à revista Revista Geociências (UNESP)

6.2.1 Carta de Submissão à revista Revista Geociências (UNESP)

[Geociencias] Agradecimento pela Submissão
Prof. Dr. Norberto Morales <revigeoc@rc.unesp.br>

sáb 07/04/2018 12:44

Giovani Giovani Matte Cioccari (gcioccari@hotmail.com)

Giovani Matte Cioccari,

Agradecemos a submissão do seu manuscrito "SISTEMAS PETROLÍFEROS ATÍPICOS NAS BACIAS PALEOZOICAS BRASILEIRAS – UMA REVISÃO" para Geosciences = Geociências. Através da interface de administração do sistema, utilizado para a submissão, será possível acompanhar o progresso do documento dentro do processo editorial, bastando logar no sistema localizado em:
URL do Manuscrito:

<http://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/geociencias/author/submission/13173>

Login: giovanimc

Em caso de dúvidas, envie suas questões para este email. Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de transmitir ao público seu trabalho.

Prof. Dr. Norberto Morales
Geosciences = Geociências

Geosciences = Geociências
<http://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/geociencias>

6.2.2 Manuscrito Submetido à revista Revista Geociências (UNESP)

SISTEMAS PETROLÍFEROS ATÍPICOS NAS BACIAS PALEOZOICAS

BRASILEIRAS – UMA REVISÃO

ATYPICAL PETROLEUM SYSTEMS - IN BRAZILIAN PALEOZOIC BASINS – A

REVISION

GIOVANI MATTE CIOCCARI^{*1,2} & ANA MARIA PIMENTEL MIZUSAKI¹

1 – Programa de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91540-000, Porto Alegre, RS. E-mail: ana.mizusaki@ufrgs.br

2 - Centro de Engenharias. Universidade Federal de Pelotas. Praça Domingos Rodrigues, nº 02 (antigo prédio da alfândega), CEP: 96010-440, Pelotas, RS. E-mail: giovani.cioccari@ufpel.edu.br

* Autor correspondente

INTRODUÇÃO
 A GERAÇÃO ATÍPICA
 IDENTIFICAÇÃO DA AURÉOLA DE CONTATO
 SISTEMAS PETROLÍFEROS ATÍPICOS NAS BACIAS
 PALEOZOÍCAS BRASILEIRAS
 BACIA DE SOLIMÕES
 Sistemas Petrolíferos da Bacia do Solimões
 BACIA DO PARNAÍBA
 Sistemas Petrolíferos da Bacia do Parnaíba
 BACIA DO PARANÁ
 Sistema Petrolíferos da Bacia do Paraná
 CONSIDERAÇÕES FINAIS
 AGRADECIMENTOS
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RESUMO - Sistemas petrolíferos atípicos são reconhecidos pelas transformações do conteúdo orgânico ou mineral de rocha encaixante, causada essencialmente pelo efeito térmico da dispersão do calor da soleira ígnea. Pode ser identificado pela auréola de contato, tendo como principal finalidade indicar se a rocha encaixante foi inserida na janela de geração de óleo e gás. O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica sobre os sistemas petrolíferos atípicos das principais bacias paleozoicas brasileiras e contribuir no conhecimento destes sistemas petrolíferos. No Brasil, exemplos de geração atípica ocorrem nas bacias paleozoicas do Solimões, Parnaíba e Paraná com acumulações de óleo e gás. Os intervalos de tempo com maior potencial para existência de rocha geradora nestas bacias são Siluriano, Devoniano e Permiano, que podem estar associados a soleiras com idades em torno de 200 Ma e 130 Ma. Conclui-se que nas bacias paleozoicas brasileiras, os sistemas petrolíferos atípicos são: (1) *Bacia do Paraná* - Vila Maria-Alto Garças/Iapó (.), Vila Maria-Furnas (.), Ponta Grossa-Itararé (!), Irati-Piramboia (!) e Irati-Rio Bonito (!); (2) *Bacia do Parnaíba* - Tianguá-Ipu (!), Tianguá-Jaicós (?), Pimenteiras-Cabeças (!), Pimenteiras-Potí (.), Pimenteiras-Pimenteiras (.) e Longá-Potí (.); e (3) *Bacia do Solimões* - Jandiatuba-Juruá (!), Jandiatuba-Uerê (.) e Uerê-Uerê (.).

Palavras-Chave: Efeito Térmico, Geração de Hidrocarbonetos, Sistemas Petrolíferos, Bacias Intraplaca, Soleira Ígnea.

ABSTRACT – Atypical petroleum systems are recognized by the transformations of organic or mineral content of host rock, caused essentially by thermal effect of the heat dispersion of igneous sill. It can be identified by the contact aureole, whose main purpose is to indicate if the host rock was inserted in oil/gas window generation. The main objective of this work was to carry out a literature review on the atypical petroleum systems of the main Brazilian Paleozoic basins and contribute to the knowledge of these petroleum systems. In Brazil, examples of atypical generation occur in the Paleozoic basins of Solimões, Parnaíba and Paraná with oil and gas accumulations. The time intervals with the greatest potential for source rock in these basins are Silurian, Devonian and Permian, which may be associated with 200 Ma and 130 Ma sills. It is concluded that in the Brazilian Paleozoic basins, petroleum systems are: (1) Paraná Basin - Vila Maria-Alto Garças/Iapó (.), Vila Maria-Furnas (.), Ponta Grossa-Itararé (!), Irati-Piramboia (!), and Irati-Rio Bonito; (2) Parnaíba Basin-Tianguá-Ipu (!), Tianguá-Jaicós (?), Pimenteiras-Cabeças (!), Pimenteiras-Poti (.), Pimenteiras-Pimenteiras (.), and Longá-Poti (.); and (3) Solimões Basin - Jandiatuba-Juruá (!), Jandiatuba-Uerê (.) and Uerê-Uerê (.).

Keywords: Thermal Effect, Hydrocarbons Generation, Petroleum Systems, Intraplate Basins, Igneous Sill.

INTRODUÇÃO

Petróleo é qualquer tipo de hidrocarboneto de origem natural, explorado e prospectado em bacias sedimentares, quando os elementos essenciais e os processos necessários a sua geração estão presentes (Levorsen, 1957; Magoon & Dow, 1994). Elementos essenciais são a geradora, o reservatório, o selante e rochas de sobrecarga, e os processos são a geração-migração-acumulação de petróleo e a formação de armadilhas (*traps*).

O sistema petrolífero é um sistema natural que engloba uma “cozinha geradora ativa” e todo o petróleo gerado, incluindo também todos os elementos e processos geológicos essenciais (Magoon & Dow, 1994). No entanto, fundamental é que os elementos essenciais e os processos co-existent no tempo e no espaço (*timing*), para que a matéria orgânica da rocha geradora seja convertida em uma acumulação de petróleo.

O sistema petrolífero descreve a relação genética entre a rocha geradora matura e as acumulações em reservatório relacionadas, podendo ser classificada quanto ao nível de certeza em conhecido (!), hipotético (.) e especulativo (?). O nível de certeza é conhecido (!)

quando há uma correlação inequívoca entre o hidrocarboneto armazenado e a rocha geradora. Na ausência desta correlação, mas havendo evidências geoquímicas indicativas da origem do hidrocarboneto, o nível de certeza é hipotético (.). Para o nível de certeza especulativo (?) basta existir evidências geológicas ou geofísicas de uma geradora ou um reservatório. Mas, para todos os níveis de certeza, o principal agente no processo de geração é o incremento da temperatura. O aumento da temperatura em bacias sedimentares ocorre por soterramento ou por intrusão ígnea, sendo os processos de geração denominados de típica e atípica, respectivamente (Magoon & Dow, 1994; Schutter, 2003). Para nomear um sistema petrolífero, é grafado inicialmente o nome da rocha geradora, separado por hífen, seguido do nome da rocha reservatório, e após o símbolo associado ao nível de certeza do sistema petrolífero, por exemplo, Irati-Piramboia (!).

A geração típica de petróleo é um processo bem definido e conhecido, mas a geração atípica ainda é um tema controverso e discutível. A dispersão do calor da soleira origina mudanças na mineralogia e na matéria orgânica da rocha encaixante resultando na auréola de contato. No Brasil, exemplos de geração atípica ocorrem nas bacias paleozoicas do Solimões, Parnaíba e Paraná (Fig. 1) com acumulações comerciais atualmente exploradas nas duas primeiras, sendo objetivo deste trabalho caracterizar os sistemas petrolíferos atípicos, relacionar com principais eventos magmáticos e identificar os intervalos de tempos das rochas geradoras nas bacias paleozoicas brasileiras.

INserir FIGURA 1

A GERAÇÃO ATÍPICA

A geração atípica é um processo que pode ser relevante em bacias sedimentares desde que as rochas geradoras sejam adequadas e a temperatura necessária para maturação não tenha sido atingida durante os processos de subsidências. As intrusões ígneas podem então inserir a

rocha geradora na janela de geração de óleo e/ou gás caracterizando a geração atípica de Magoon & Dow (1994).

Soleiras e diques são os modelos de intrusões ígneas mais comuns e assim denominadas de acordo com a relação concordante ou não com o acamamento das rochas sedimentares (Fig. 2). A auréola de contato é mais significativa e gera maior volume de petróleo no caso de uma soleira que possua volume e espessura igual ao de um dique (Quadros, 1976). Inúmeros exemplos são relatados onde a auréola gerada no contato com parte superior da intrusão é maior em relação à parte inferior das soleiras (Anjos, 2008; Wang *et al.*, 2012a). Esta constatação é associada ao fluxo de fluidos oriundos da evaporação da água dos poros e da devolatilização mineral da rocha encaixante (Galushkin, 1997; Barker *et al.*, 1998; Makhous & Galushkin, 2005; Wang *et al.*, 2012a). Na porção da encaixante acima da soleira, os fluidos circulam livremente e percorrem distâncias maiores que na porção inferior do pacote sedimentar, funcionando a soleira como uma armadilha e impedindo esta dinâmica.

INserir FIGURA 2

As diferentes proposições sobre a auréola de contato gerada por intrusão ígnea em uma rocha geradora, em função do mecanismo de intrusão magmática, da espessura e temperatura da intrusão, das reações de evaporação da água do poro e devolatilização mineral, das propriedades petrofísicas da rocha encaixante e da soleira, bem como da profundidade de intrusão estão na tabela 1 e figura 3. A auréola de contato gerada pode variar desde metade até mais de três vezes em relação à espessura da intrusão, embora a sugestão preponderante seja que este efeito não é superior a duas vezes a espessura (Fig. 3).

INserir TABELA 1

INserir FIGURA 3

Embora a concepção de geração de petróleo por influência da auréola de contato derivada de um único corpo ígneo intrusivo seja aceita, a existência de múltiplas soleiras intrusivas são

frequentes e muito importantes do ponto de vista da geração atípica, podendo potencializar o efeito térmico na rocha encaixante. A influência térmica de múltiplas soleiras pode gerar até 30% mais petróleo, quando comparada a uma única soleira com espessura semelhante ao somatório das múltiplas. Contudo, existe uma distância considerada ótima de separação entre as múltiplas soleiras, não excedendo a quatro vezes o somatório das espessuras, e culminando com a geração de até 35% mais petróleo (Aarnes *et al.*, 2011).

IDENTIFICAÇÃO DA AURÉOLA DE CONTATO

A auréola de contato é o intervalo onde ocorrem transformações na mineralogia e na matéria orgânica da rocha encaixante em função do calor dissipado pela rocha intrusiva. Um fator relevante é a espessura desta feição que permite inferior o volume de rocha geradora nas janelas de geração de óleo e de gás, e consequente, o volume de petróleo esperado.

Técnicas de petrografia, de geoquímica inorgânica, de geoquímica orgânica e modelagem numérica permitem o seu reconhecimento e caracterização. As análises químicas de rocha, em termos de elementos maiores, traços e terras raras indicam as mudanças na química mineral sob influência do calor da intrusão. As mudanças mineralógicas são identificadas por técnicas de petrografia e de difração de raios X, conforme o tamanho de grão e do grau de cristalinidade de minerais metamórficos de acordo com a intensidade da alteração térmica.

Quanto às técnicas de geoquímica orgânica, que permitem identificar a intensidade da maturação térmica na matéria orgânica, destacam-se a refletância de vitrinita, o índice de coloração de esporo (ICE)s e as razões de biomarcadores. A refletância de vitrinita (Ro%) indica o grau de refletividade da vitrinita, segundo uma escala de 0,2 % a 5,0 %. O índice de coloração de esporos é obtido pela análise visual em lâminas organo-palinológicas em uma escala entre 0 e 10. Corresponde ao grau de transmitância dos grãos de pólens e esporos em luz natural transmitida com o incremento da evolução térmica, porém limitada a temperaturas inferiores a 250°C. As razões de biomarcadores como Ts/Ts+Tm, hopanos/esteranos,

C_{27}/C_{29} esteranos, $C_{27}20S/C_{27}20S+C_{27}20R$, $C_{29}20S/C_{29}20S+C_{29}20R$ e $C_{29}\alpha\beta\beta/C_{29}\alpha\beta\beta+C_{\alpha\alpha\alpha}$ mostram o grau de evolução da maturação de acordo com a abundância dos compostos químicos orgânicos cujas estruturas são *craqueadas* termicamente.

Embora as técnicas de identificação da auréola de contato sejam aplicadas rotineiramente para identificação da maturação, alguns resultados são dúbios ou inconsistentes. Assim, modelos numéricos têm sido utilizados, com simulações através de equações diferenciais que consideram informações como a condutividade térmica, densidade, calor específico da rocha encaixante e da soleira, a temperatura de intrusão, o mecanismo de intrusão magmática, as reações de evaporação da água do poro e devolatilização da rocha encaixante e o calor de cristalização latente do magma fundido da soleira (Galushkin, 1997; Wang *et al.*, 2012).

SISTEMAS PETROLÍFEROS ATÍPICOS NAS BACIAS PALEOZOICAS BRASILEIRAS

Siluriano, Devoniano e Permiano são os intervalos de tempo com potencial para sistemas petrolíferos atípicos nas bacias do Solimões, Parnaíba e Paraná.

O soterramento nestas bacias não foi adequado para a evolução térmica e maturação da matéria orgânica. No entanto, as intrusões ígneas desempenham papel fundamental no fluxo térmico local ou regional, inserindo as rochas geradoras dentro das janelas de geração de óleo e/ou gás (Rodrigues, 1995; Milani & Zálan, 1999).

Nas bacias paleozoicas são reconhecidos dois grandes eventos magmáticos com idades em torno de 200 Ma e de 130 Ma. As soleiras e mais raramente diques e derrames com idade de 200 Ma são relacionados ao início de abertura do Oceano Atlântico Norte (Thomaz Filho *et al.*, 2000; Mizusaki *et al.*, 2002; Deckart *et al.*, 2005; Thomaz Filho *et al.*, 2008a; 2008b). Estes registros são observados na Bacia do Solimões sendo denominado de magmatismo Penatecaua. Na Bacia do Parnaíba é representado pela Formação Mosquito (Deckart *et al.*, 1999; Marzoli *et al.*, 1999) e até o momento não foi registrado na Bacia do Paraná.

O registro magmático de 130 Ma, onde predominam derrames e secundariamente soleiras, representa o início da abertura continental e consequente formação do Oceano Atlântico Sul. Na Bacia do Paraná é a Formação Serra Geral (Thomaz Filho *et al.*, 2000) e na Bacia do Parnaíba é a Formação Sardinha (Marzoli *et al.*, 1999) (Fig. 1).

O efeito térmico destes eventos nas encaixantes sedimentares das Bacias do Solimões, Parnaíba e Paraná pode ser reconhecido pela aplicação de diferentes técnicas analíticas (Alves & Rodrigues, 1985; Santos Neto, 1993; Rodrigues, 1995; Araújo *et al.*, 2000; Araújo, 2001; Wanderley Filho *et al.*, 2005).

As variações nas auréolas de contato pelo efeito térmico das intrusões ígneas podem causar mudanças na matéria orgânica das geradoras destas bacias, com potencialidade de gerar quantidades significativas de petróleo (Araújo *et al.*, 2000; Thomaz Filho *et al.*, 2008b). No entanto, a caracterização da geradora e do reservatório dos sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas Solimões, Parnaíba e Paraná é importante para o entendimento do processo de geração atípica e da formação da auréola de contato.

BACIA DO SOLIMÕES

A Bacia do Solimões tem uma área de 440.000 km² no estado do Amazonas sendo limitada pelos arcos de Iquitos e Purus (Wanderley Filho *et al.*, 2007). As províncias geocronológicas Rio Negro-Juruena e Rondoniense (Tassinari *et al.*, 2000) representam o embasamento e definem uma importante feição tectônica denominada de Arco de Carauari que individualiza as Sub-bacias do Jandiatuba e do Juruá (Fig. 4). Embora feições tectônicas e diferenças em relação à maturação do hidrocarboneto sejam reconhecidas nas sub-bacias, o registro litológico é semelhante e no depocentro atinge uma espessura máxima de 5.000 m (Milani & Zalán, 1998).

INSERIR FIGURA 4

Cinco sequências deposicionais, limitadas por discordâncias regionais são reconhecidas na Bacia do Solimões (Figs. 1 e 4): Ordoviciano, Neosiluriano-Eodevoniano, Mesodevoniano-Eocarbonífero, Neocarbonífero-Permiano e Neocretáceo-Quaternário (Wanderley Filho *et al.*, 2007).

A sequência ordoviciana é constituída por sedimentos siliciclásticos da Formação Benjamin Constant, sendo restritos a sub-bacia Jandiatuba e marcam o registro da primeira transgressão marinha fanerozoica.

A sequência do Siluriano Superior-Devoniano Inferior associa-se a novas incursões marinhas com períodos de transgressões e regressões do nível do mar representados por arenitos e sedimentos argilosos, que correspondem às Formações Jutai e Biá (Fig. 1).

A sequência do Devoniano Médio-Carbonífero Inferior é controlada por um conjunto de fatores tectônicos, climáticos e ambientais. Na Sub-bacia do Jandiatuba predomina sedimentação argilosa de ambiente marinho profundo enquanto na Sub-bacia do Juruá há alternância de sedimentação arenosa com sedimentos argilosos ricos em matéria orgânica e lentes de diamictito, relacionada a um ambiente glacial (Eiras *et al.*, 1994; Wanderley Filho *et al.*, 2007). São reconhecidas duas formações: Jandiatuba e Uerê. A Formação Jandiatuba consiste em folhelhos pretos e diamictitos e a Formação Uerê com sedimentos arenosos e argilosos com espículas silicosas características.

Já a sequência do Carbonífero Superior-Permiano tem indícios de associação e deposição em clima quente e árido. A sedimentação arenosa e argilosa da Formação Juruá representa ambiente fluvio-estuarino gradando para eólico costeiro nestas condições paleoclimáticas. A Formação Carauari com predomínio de evaporitos, carbonatos e folhelhos mostra ciclicidade associada a eventos transgressivos-regressivos. A continentalização da bacia é expressa pelos *red beds* da Formação Fonte Boa (Fig. 1).

Por fim, a sequência do Cretáceo Superior-Quaternário representa a implantação de um sistema fluvial de alta energia com deposição dos sedimentos arenosos da Formação Alter do Chão. No Quaternário, rios deste sistema fluvial tiveram seus gradientes elevados e aumentaram a competência para o transporte de sedimentos resultando nos depósitos essencialmente arenosos que constituem a Formação Solimões (Caputo & Silva, 1990; Wanderley Filho *et al.*, 2007).

No entanto, característica principal da Bacia do Solimões são três soleiras com uniformidade química em toda a sua extensão (composição toleítica), relacionadas ao magmatismo Penatecaua (200 Ma). Distribuem-se quase continuamente ao longo de toda a área da bacia influenciando na geração de hidrocarbonetos (Fig. 4) (Mizusaki *et al.*, 2002; Wanderley Filho *et al.*, 2005).

A geração de hidrocarbonetos na área possui duas fases distintas, a primeira ocorreu no Neopermiano (Barata & Caputo, 2007) onde os folhelhos geradores da Formação Jandiatuba atingiram o estágio de geração de óleo por soterramento no depocentro da Sub-bacia Juruá. Neste caso, os valores de refletância de vitrinita são inferiores a 1,0% e a taxa de transformação da matéria orgânica varia entre 40 e 50% (Eiras, 1998; Garcia *et al.*, 2012), sendo considerada pouco representativa para geração em larga escala.

A segunda fase de geração, neopermina-eotriássica, é associada às intrusões ígneas que geraram anomalias térmicas em toda a área das sub-bacias alcançando até 100% de taxa de transformação da matéria orgânica, *craqueando* para condensado e gás (Eiras, 1998; Bender *et al.*, 2001; Wanderley Filho *et al.*, 2007; Barata & Caputo, 2007; Garcia *et al.*, 2012). A geração, expulsão, migração e acumulação de hidrocarbonetos associada às intrusões ígneas resultam em óleo, condensado e/ou gás acumulados em reservatórios identificados na região do Arco de Carauari e na Sub-bacia Juruá (Fig. 4) (Figueiredo & Milani, 2000).

Os principais sistemas petrolíferos atípicos na Bacia do Solimões são Jandiatuba-Juruá (!), Jandiatuba-Uerê (.) e Uerê -Uerê (.), de acordo com Figueiredo & Milani (2000).

De maneira geral, a auréola de contato nas rochas geradoras da Formação Jandiatuba (Sub-bacias Jandiatuba e Juruá) foi mensurada através de refletância de vitrinita sendo no mínimo de 150 % em relação à espessura da soleira (Mello *et al.*, 1991; Eiras *et al.*, 1998; Barata & Caputo, 2007).

O volume de hidrocarbonetos *in place* na Bacia do Solimões é de aproximadamente 500 milhões de barris de óleo equivalente (Garcia *et al.*, 2012), sendo um exemplo mundial, pela grande quantidade de petróleo gerado pelo efeito térmico de intrusões ígneas (Eiras & Wanderley Filho, 2003). A produção diária de óleo e gás é de 19,4 mil barris e 11,5 milhões de metros cúbicos, respectivamente (ANP, 2018).

Sistemas Petrolíferos da Bacia do Solimões

Os folhelhos da Formação Jandiatuba (Devoniano Médio-Carbonífero Inferior) constituem o principal gerador de hidrocarbonetos da bacia e representam um evento transgressivo-regressivo em um ambiente marinho costeiro (Caputo & Silva, 1990; Eiras, 1998; Milani & Araújo, 2003). Os folhelhos da fase transgressiva apresentam teores de COT entre 2 e 8%, e os da fase regressiva não ultrapassam 1,0% (Brazil, 1989; Milani & Araújo, 2003). Porém, a caracterização do tipo da matéria orgânica que constitui a rocha geradora da Formação Jandiatuba na Sub-bacia do Jandiatuba é prejudicada em decorrência da elevada maturação térmica decorrente da influência das intrusivas básicas (Castro & Silva, 1990). Acredita-se que 40% do total de hidrocarbonetos gerados na bacia estejam associados à geração por soterramento (primeira fase de geração) e os 60% restantes relacionam-se ao efeito térmico por intrusão ígnea (segunda fase de geração) (Garcia *et al.*, 2012).

A maturação destes folhelhos quando associada ao soterramento apresenta valores de refletância de vitrinita em torno de 1,35%, ou seja, estão inseridos no topo da zona matura ou

base da zona senil. No entanto, soleiras ígneas disseminadas por toda a bacia geraram consequências secundárias, principalmente na Sub-bacia Juruá e nas proximidades do Alto de Carauari. A influência térmica das soleiras além de afetar os folhelhos geradores também contribui para outros efeitos térmicos. O óleo relativo à primeira fase de geração e já armazenado reservatórios é *craqueado* para condensado e gás pela dispersão térmica das soleiras intrusivas (Castro & Silva, 1990; Kingston & Matzko, 1995).

Os folhelhos geradores da Formação Uerê (Devoniano Médio-Carbonífero Inferior) são considerados como bons geradores pois têm COT variando entre 1,48 e 3,07% com 75 a 95% de matéria orgânica amorfa. Na Sub-bacia do Juruá, do ponto de vista da evolução térmica, esta formação encontra-se na zona matura. Porém quando em direção a porção mais central da sub-bacia observa-se elevada maturação térmica e inserção na zona senil com a influência do efeito térmico das soleiras (Barata & Caputo, 2007).

Nos sistemas petrolíferos atípicos da Bacia do Solimões, os principais reservatórios são os arenitos da Formação Juruá que ocorrem em camadas com até 40 m de espessura. São arenitos que indicam deposição em um ambiente fluvio-deltaico na base da unidade mas gradando para um eólico costeiro em direção ao topo. Os arenitos fluvio-deltaicos têm porosidade entre 9 e 11% e permeabilidade entre 1 e 350 mD (Barata & Caputo, 2007) e os arenitos associados ao ambiente eólico costeiro possuindo até 22,5% de porosidade e permeabilidade entre 100 e 320 mD (Eiras *et al.*, 1994; Eiras, 1998; Milani & Araújo, 2003).

Além de folhelhos geradores, a Formação Uerê têm arenitos que constituem um reservatório secundário na bacia, com espessuras variando de 20 e 60 m. Caracterizam-se por serem reservatórios heterogêneos, com boa extensão lateral e porosidade com valores variando entre 15% e 28% (Eiras *et al.*, 1994; De Ros & Goldberg, 2007; Barata & Caputo, 2007).

BACIA DO PARNAÍBA

A Bacia do Parnaíba tem cerca de 600.000 km² distribuindo-se pelos estados do Tocantins, Pará, Maranhão, Piauí, Ceará e Bahia. O registro vulcano-sedimentar do Ordoviciano ao Terciário tem espessura média de 2.000 m atingindo 3.500 m no depocentro da bacia (Góes *et al.*, 1990; Pereira *et al.*, 2012). O arcabouço estratigráfico é dividido em cinco sequências deposicionais (Figs. 1 e 5): Siluriano, Mesodevoniano-Eocarbonífero, Neocarbonífero-Eotriássico, Jurássico, Cretáceo e magmatismo em eventos de idade aproximada de 200 Ma e de 130 Ma.

A sequência siluriana é representada pelas Formações Ipu, Tianguá e Jaicós (Figs. 1 e 5), com deposição associada a ciclos de transgressão-regressão que representam a primeira incursão marinha na bacia. A Formação Ipu é a unidade mais antiga com arenitos finos, grossos a conglomeráticos atribuídos à sedimentação em diversos ambientes deposicionais como glacial, fluvio-glacial e deltaico. A Formação Tianguá reúne folhelhos, carbonatos, arenitos e siltitos gerados em ambiente marinho raso. Os depósitos sobrepostos com camadas de arenitos médios a grossos com eventuais pelitos são associados a um sistema fluvial entrelaçado e relacionados com a Formação Jaicós.

INSERIR FIGURA 5

A sequência do Mesodevoniano-Eocarbonífero indica a transição de um ambiente marinho para continental sendo representada pelas Formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti. A Formação Itaim marca um novo ciclo de transgressivo-regressivo, representado por folhelhos e arenitos deltaicos a plataformais afetados por correntes associadas a marés e tempestades. A Formação Pimenteiras composta principalmente por depósitos de folhelhos radioativos ricos em matéria orgânica, intercalados com camadas de siltitos e arenitos registra a incursão marinha mais importante da bacia. A Formação Cabeças mostra uma transição ambiental, sendo constituída por depósitos de arenitos, siltitos, folhelhos e diamictitos de ambiente glacial ou periglacial. O ambiente de deposição da Formação Longá é plataforma

dominado por tempestades, sugerindo uma mudança brusca nos parâmetros ambientais. A Formação Poti exibe características importantes, como eventuais níveis de carvão depositados em ambiente de planície de maré com influência de tempestades (Lima & Leite, 1978).

A sequência deposicional neocarbonífera-eotriássica é representada pelas Formações Piauí, Pedra de Fogo, Motuca e Sambaíba. Na Formação Piauí predominam arenitos finos a médios até conglomeráticos, folhelhos e calcários depositados em ambiente continental a litorâneo em condições de aridez. Sobreposto, calcários intercalados com arenitos finos a médios, folhelhos e anidrita de ambiente plataformal raso a litorâneo com planície de *sabka* sob influência de tempestade caracterizando a Formação Pedra de Fogo. A Formação Motuca tem arenitos, siltitos, folhelhos, anidritas e raros calcários de ambiente continental desértico com eventuais sistemas lacustres. Arenitos eólicos relacionados a um ambiente desértico são registrados na porção superior da sequência neocarbonífera-eotriássica identificando a Formação Sambaíba.

A sequência jurássica tem a Formação Pastos Bons com arenitos finos a médios, lentes de calcário, siltitos, folhelhos depositados em ambiente fluvio-lacustre.

Na sequência cretácea são identificadas as Formações Corda, Grajaú, Codó e Itapecuru que marcam um sistema de incursão marinha rasa contíguo ao continental. A Formação Corda tem sedimentação arenosa típica de ambiente desértico gradando para os arenitos médios a grossos com presença de seixos e níveis conglomeráticos associados ao ambiente fluvio-deltaico e aluvial da Formação Grajaú. Na Formação Codó, folhelhos, calcários, siltitos, gipsita, anidrita e arenitos são as litologias mais comuns, com raros níveis de sílex e estromatólitos depositados em ambientes que transitam desde o marinho raso, lacustre até fluvio-deltaico (Rossetti *et al.*, 2001).

Sob o ponto de vista do efeito térmico causado por intrusões ígneas nas rochas geradoras da Bacia do Parnaíba, Rodrigues (1995) relata a presença de auréola de contato com espessuras superiores a 170% em relação a soleira. Destaca-se que o intervalo final e inicial

do processo de geração de hidrocarbonetos situando-se entre 80 % e 140 % da espessura do corpo ígneo intrusivo, respectivamente, contudo não deixa claro quais as formações e locais afetados termicamente pelas intrusões.

De forma excepcional, na Formação Pimenteiras é reconhecida uma auréola de contato com espessura total equivalente a 240 % em relação à soleira com base na maturação térmica indicada pela refletância de vitrinita. Observa-se que a uma distância de até 110 % da soleira, a rocha geradora está inserida dentro da janela de gás e entre 110 % e 240 % encontra-se na janela de óleo (Miranda, 2014).

Os sistemas petrolíferos atípicos na Bacia do Parnaíba que se destacam são Tianguá-Ipu (!), Tianguá-Jaicós (?), Pimenteiras-Jaicós (.), Pimenteiras-Cabeças (!), Pimenteiras-Poti (.), Pimenteiras-Pimenteiras (.) e Longá-Poti (.).

Registros de produção de hidrocarbonetos da Bacia do Panaíba mostram que o volume de óleo e gás *in place* é de aproximadamente 15 bilhões de m³. A produção diária é de 50 barris de óleo e 6,1 milhões de metros cúbicos de gás (ANP, 2018).

Sistemas Petrolíferos da Bacia do Parnaíba

Os principais geradores da bacia são os folhelhos das Formações Tianguá, Pimenteiras e Longá. Os folhelhos da Formação Tianguá (Siluriano) tem até 170 m de espessura com teores de COT em torno de 1,0%. podendo atingir 1,2% e índice de hidrogênio e até 397 mg HC/g COT (Rodrigues, 1995; Góes, 1990; Costa Jr. & Magalhães, 2016). O querogênio é composto por liptinita e matéria orgânica amorfa que estão oxidados sendo então inadequados para a geração de hidrocarbonetos (Rodrigues, 1995).

Os folhelhos da Formação Pimenteiras (Devoniano) constituem a principal rocha geradora da bacia, pois além da alta radioatividade apresentam espessuras superiores a 500 m (Góes *et al.*, 1990; Kingstone & Matzko, 1995). O querogênio é constituído por cerca de 60% de matéria orgânica amorfa e secundariamente esporos, acritarcos, prasinófitas, cutículas,

quitinozoários, resinas e fitoclastos, característicos de querogênio do tipo II e III (Góes *et al.*, 1990; Amaral *et al.*, 2013). Os valores de COT variam entre 0,4% e 4,8% com potencial gerador inferior a 1,0 kg HC/t rocha e baixo índice de hidrogênio, variando entre 6 e 50 mg HC/g COT (Miranda, 2014). Análise do potencial gerador e de maturação térmica realizados em amostras de folhelhos da Formação Pimenteiras, em regiões onde são encontrados campos de produção de gás na bacia, indica que os folhelhos apresentam aproximadamente 2% de COT e valores de refletância da vitrinita que atestam a influência das soleiras de diabásio em sua maturação térmica (Cunha *et al.*, 2008). Aproximadamente 27 % da área total destes folhelhos geradores são afetados pelo efeito térmico proveniente de soleiras da Formação Mosquito (Jurássico) com consequente geração de petróleo (Kingstone & Matzko, 1995; Cunha *et al.*, 2012; Miranda, 2014).

Na Formação Longá (Mesodevoniano-Eocarbonífero) são identificados até 150 m de folhelhos onde teores de COT entre 0,02 % e 0,61 % são considerados baixos. Embora não se identifique uma relação direta entre os baixos teores de COT e o eventual efeito térmico atribuído às soleiras, Cardona (2015) relaciona este efeito com a presença de cristais de albite autigênica descritos nos folhelhos. A presença de albite autigênica para este autor é um indício da circulação de fluidos a partir de intrusões ígneas.

Os potenciais reservatórios da Bacia do Parnaíba são os arenitos das Formações Ipu, Jaicós, Cabeças, Pimenteiras, Piauí e Poti. Os arenitos da Formação Ipu possuem até 300 m de espessura com gás gerado na Formação Tianguá (Porto, 2013). A porosidade média destes arenitos é estimada em 7% (Batista, 2015), mostrando boas condições como reservatório e caracterizando o sistema petrolífero Tianguá-Ipu (!).

Os arenitos da Formação Jaicós tem espessura máxima de 400 m (Caputo & Lima, 1984). Apesar das evidências sísmicas indicando a presença de soleiras nos folhelhos geradores da Formação Pimenteiras (Porto, 2013), ainda não foram encontradas acumulações comerciais de

hidrocarbonetos e assim o sistema petrolífero Pimenteiras-Jaicós é considerado especulativo (?).

Descobertas de gás pela empresa Óleo e Gás Participações S.A. (OGX) identificam os sistemas petrolíferos Pimenteiras-Poti (!) no campo de Gavião Real e Pimenteiras-Cabeças (!) no campo de Gavião Azul, ambos no Estado do Maranhão (ANP, 2013).

Os reservatórios da Formação Poti são arenitos com espessuras entre 40 e 140 m (Góes, 1995) e porosidade variando entre 6 e 21% (ANP, 2016a; 2016b; 2016c; 2016b; 2017).

Os reservatórios da Formação Cabeças são arenitos com cerca de 400 m de espessura e o gás no campo de Gavião Azul (sistema Pimenteiras-Cabeças (!)) foi efetivamente gerado na Formação Pimenteiras pela maturação associada ao efeito térmico de soleiras (Young & Borghi, 2003; Cunha *et al.*, 2012, ANP, 2016c).

A Formação Pimenteiras tem os folhelhos que são os principais geradores da bacia, mas as camadas de arenitos associadas com espessuras entre 13 e 24 m constituem um reservatório potencial na bacia (Góes *et al.*, 1990; Young & Borghi, 2003). A porosidade e permeabilidade médias destes arenitos variam de 20 a 23% e de 0,1 a 65 mD valores compatíveis com uma rocha reservatório (Young & Borghi, 2003).

BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná tem cerca de 1.100.000 km² no Brasil e em partes do Paraguai, Argentina e Uruguai. O embasamento é composto por vários núcleos cratônicos circundados por cinturões móveis orogênicos e localmente recobertos por remanescentes de bacias de antepaís, associados ao ciclo Brasiliense (Zalán *et al.*, 1990). O preenchimento vulcano-sedimentar com idades do Siluriano ao Cretáceo atinge 7.000 m no depocentro da bacia sendo subdividido nas sequências deposicionais: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru (Milani, 1997; Milani *et al.*, 2007 a) (Figs. 1 e 6).

INserir FIGURA 6

A sequência Rio Ivaí (Meso-ordoviciano-Eossiluriano) é constituída pelas Formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria evidenciando a primeira incursão marinha da bacia. A Formação Vila Maria representa a máxima inundação do período (Milani *et al.*, 1994, 2007 a,b) podendo ter até 362 m de espessura (Milani *et al.*, 1988). A Formação Alto Garças de ambiente fluvial a marinho costeiro tem predomínio de arenitos com conglomerados na sua porção inferior e siltitos e argilitos na porção superior (Assine *et al.*, 1994). Sobrepostos, os diamictitos da Formação Iapó indicam o estabelecimento de um ambiente glacial.

A sequência Paraná (Devoniano) é constituída pelas Formações Furnas e Ponta Grossa e marca um segundo ciclo de incursões marinhas na bacia. A Formação Furnas registra uma assinatura transgressiva sendo constituída por arenitos de ambiente fluvio-deltaico-marinho (Assine *et al.*, 1994). A Formação Ponta Grossa é o registro de uma segunda transgressão e dividida em três membros. O Membro Jaguariaíva é o registro inicial do afogamento dos sistemas transicionais da porção superior da Formação Furnas, sendo constituído por um folhelho preto, laminado, carbonoso e considerado como potencial gerador de hidrocarbonetos gasosos em toda a sua área de ocorrência na bacia (Milani *et al.*, 2007a). O Membro Tibagi, siltico-arenoso reflete um contexto regressivo de progradação dos sistemas deltaicos e os pelitos do Membro São Domingos indicam uma nova inundação em ampla escala (Milani *et al.*, 2007a,b).

Na sequência Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico) são descritas as formações Aquidauana, Lagoa Azul, Campo Mourão, Taciba, Rio Bonito, Palermo, Irati, Serra Alta, Teresina, Rio do Rastro, Piramboia e Sanga do Cabral correspondentes a um ciclo transgressivo-regressivo completo e indicando a porção dominante paleozoica da Bacia (Milani *et al.*, 1994, 2007a,b). A Formação Aquidauana com diamictitos intercalados com arenitos mostra um clima tendendo a glacial que se mantém durante a deposição das Formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba.

A Formação Lagoa Azul são arenitos, diamictitos e folhelhos e na Formação Campo Mourão predominam arenitos e folhelhos enquanto a Formação Taciba tem folhelhos com intercalações de areia e diamictitos (França & Potter, 1988a). Com o início do degelo há uma quebra do caráter transgressivo efetivamente implantado e imposição de um sistema regressivo com depósito das cunhas arenosas, siltitos, folhelhos e os carvões típicos da Formação Rio Bonito. A Formação Palermo registra então o início das incursões marinhas marcadas por siltitos e siltitos arenosos (Milani *et al.*, 1994, 2007a,b). A Formação Irati mostra a sedimentação de folhelhos, folhelhos carbonosos, siltito, margas, carbonatos e anidrita em mar restrito com variações de salinidade (Mello *et al.*, 1993). A Formação Irati é gradativamente “afogada” pela Formação Serra Alta com folhelhos representando novo ciclo regressivo e posterior continentalização marcada pelos argilitos, siltitos e calcários da Formação Teresina eventualmente depositados sob ação de ondas. A Formação Rio do Rastro é constituída por arenitos, siltitos e folhelhos indicativos do avanço de sistemas deltaicos sob uma crescente aridez. As Formações Piramboia e Sanga do Cabral são arenitos variando de finos a médios raramente conglomeráticos de sistemas fluvio-eólicos associados a lagos rasos e localizados (Milani *et al.*, 1994, 2007a,b).

A sequência Gondwana II (Mesotriássico-Neotriássico) é a Formação Santa Maria, com pelitos de origem lacustre e arenitos associados a um ambiente fluvial registrada somente na porção sul da bacia.

A sequência Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) é composta pelas Formações Botucatu e Serra Geral. A Formação Botucatu são os arenitos eólicos depositados em ambiente desértico que é recoberta por até 2.000m pelos derrames de composição básica a ácida da Formação Serra Geral. A Formação Serra Geral com idade em torno de 130 Ma registra o início de abertura do Atlântico Sul. Nesta formação, além dos derrames são descritas intrusões em forma de soleiras e diques, disseminadas por toda a bacia e associadas

aos diferentes intervalos estratigráficos. As soleiras e diques com espessuras variando de alguns centímetros a centenas de metros, quando inseridas nas rochas geradoras da bacia, constituem fonte de calor suficiente para maturar o querogênio.

A sequência Bauru (Neocretáceo) é a unidade superior cujos depósitos siliciclásticos e paleoalterações correspondem a depósitos em ambiente árido a desértico.

Os folhelhos das Formações Vila Maria, Ponta Grossa e Iratí são os potenciais geradores da Bacia do Paraná. Especialmente nas Formações Ponta Grossa e Iratí, a maturação decorrente do efeito térmico causado pela dispersão de calor das intrusões ígneas parece contribuir significativamente para geração de óleo, condensado e gás (Milani *et al.*, 1990b, Araújo *et al.*, 2000, Milani *et al.*, 2007b).

Na Bacia do Paraná os sistemas petrolíferos atípicos que se destacam são Vila Maria-Alto Garças/Iapó (.), Vila Maria-Furnas (.), Ponta Grossa-Itararé (!), Iratí-Piramboia (!) e Iratí-Rio Bonito (!).

Análises de índice de alteração térmica (IAT) realizadas em amostras de folhelhos da Formação Iratí obtidas em amostras de poços perfurados em locações nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, mostram auréolas de contato equivalentes a três vezes à espessura do corpo ígneo (Quadros, 1976). Contudo, evidências geoquímicas têm indicado que a influência térmica nas Formações Ponta Grossa e Iratí é diretamente proporcional a espessura do corpo ígneo intrusivo (Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos Neto & Cerqueira, 1990; Santos Neto, 1993; Araújo *et al.*, 2000). Porém, estudos recentes com base na análise do índice de coloração de esporos, dos biomarcadores, das análises por difração de raios X, das análises petrográficas e de química mineral tem indicado que as intrusões ígneas afetam a rocha encaixante em aproximadamente metade da sua espessura (Souza *et al.*, 2008; Anjos, 2008; Anjos & Guimarães, 2008). Observa-se então que nesta bacia, os resultados são

conflitantes quanto à dimensão da auréola de contato e há necessidade de estudos mais detalhados.

A Bacia do Paraná não apresenta produção comercial de hidrocarbonetos, embora existam acumulações de condensado e gás em rochas reservatório associados ao Grupo Itararé (que corresponde as Formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba), constituindo o campo de Barra Bonita no interior do Estado do Paraná (Lucchesi, 1998). Os volumes *in situ* deste campo apresentam reservas estimadas em 2,7 milhões de metros cúbicos de condensado e 1,33 bilhão de metros cúbicos de gás (ANP, 2014).

Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná

São consideradas rochas geradoras da Bacia do Paraná, os folhelhos das Formações Vila Maria, Ponta Grossa e Iriti. Nos folhelhos da Formação Vila Maria, a matéria orgânica é composta por esporos, acritarcas, prasinófitos, quitinozoários e material amorfo. Esta Formação não tem sido reconhecida como potencial rocha geradora na porção da Bacia do Paraná situada no Brasil. Na Formação Vargas Peña que é a sequência correlata na porção paraguaia da bacia, os teores de carbono orgânico estão entre 1,7 e 2% e IH variando entre 80 e 400 mg HC/g COT (Milani *et al.*, 1990b; Pereira *et al.*, 2003) o que classifica o querogênio como do tipo II ou II/III. Os valores de Tmax são superiores a 440°C evidenciando assim que o querogênio encontra-se imaturo ou no limite imaturo/maturo (Pereira *et al.*, 2003). Indícios de óleo e gás foram observados em poços na porção paraguaia da bacia (Milani *et al.*, 1990b) e fraturas em amostras de afloramento (Pereira *et al.*, 2003) sendo os hidrocarbonetos associados ao efeito térmico das intrusões ígneas na porção paraguaia da Bacia do Paraná e, consequentemente pode-se supor que a porção brasileira deve apresentar características geológicas e de geração similares.

A Formação Ponta Grossa tem folhelhos e arenitos com espessura máxima de 600 m. Os teores de COT entre 1,5 e 3% (Milani *et al.*, 1998, Milani & Zálan, 1999), com pico de 3% e

potencial gerador de até 6 kg HC/t rocha mostram este intervalo de idade frasniana como o potencial gerador (Santos Neto & Cerqueira, 1990). A matéria orgânica é constituída basicamente de matéria orgânica amorfa e lenhosa, com valores de índice de hidrogênio em torno de 300 mg HC/g COT e índice de oxigênio de até 100 mg CO₂/g COT, classificando o querogênio como sendo do tipo II ou II/III (Santos Neto & Cerqueira, 1995; Milani & Zálan, 1999). São valores que sugerem que a matéria orgânica foi depositada em ambiente sob condições óxicas que são corroboradas pelas bioturbações, dos fósseis de invertebrados e do potencial principalmente para geração de gás (Santos Neto & Cerqueira, 1990).

Por subsidência considera-se que os folhelhos da Formação Ponta Grossa (ainda no Permiano) teriam sido soterrados até aproximadamente 2.000 m de profundidade, atingido temperatura mínima para geração de óleo. Posteriormente as intrusões ígneas contribuem para o aumento significativo da maturação, culminando com a geração de condensado e gás (Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos Neto & Cerqueira, 1990). Este fato leva Milani *et al.* (1998) a mostrar que os folhelhos desta formação estão supermaturos em toda a bacia em decorrência do efeito térmico das intrusivas ígneas.

A Formação Irati tem espessura máxima de 150 m onde folhelhos e folhelhos betuminosos estão intercalados com carbonatos dolomíticos e siltitos (Araújo, 2001). Na porção basal desta formação, é reconhecido o Membro Taquaral e, na porção superior, o Membro Assistência (Barboza & Gomes, 1958). Os teores COT podem variar entre 0,5 e 13%, com pico de 30%. O potencial gerador é de 90 kg HC/t rocha (Espitalié *et al.*, 1983; Milani & Zálan, 1999; Araújo, 2001), chegando a 273 kg HC/t rocha (Santo Neto & Cerqueira, 1990) indicando o Membro Assistência como o intervalo da Formação Irati com maior potencial gerador da bacia. A composição orgânica é basicamente matéria orgânica amorfa e palinomorfos, com valores de índice de hidrogênio muito elevados, entre 500 e 600 mg HC/g COT, podendo chegar a 1550 mg HC/g COT pontualmente (Santos Neto, 1993), classificando o querogênio

como sendo do tipo I (Silva & Cornford, 1985; Milani & Zálan, 1999). A preservação da matéria orgânica mostra que o ambiente deposicional tinha condições redutoras (Santos Neto, 1993; Araújo, 2001) o que permite que o Membro Assistência seja considerado como um excelente gerador de óleo.

Dois processos são os responsáveis pela geração de petróleo nas Formações Ponta Grossa e Irati: (a) por soterramento no depocentro da bacia, sem influência direta de intrusivas ígneas e (b) por ação direta de intrusões ígneas (Milani *et al.*, 1990; Zalán *et al.*, 1990), contudo há autores que sugerem que a Formação Irati está imatura em toda a Bacia do Paraná (Araújo & Trigüis, 1996 segundo Milani *et al.*, 2007b).

Os arenitos reservatórios da Bacia do Paraná com óleo e gás acumulados são da sequência deposicional Gondwana I no Grupo Itararé (Formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba) e nas Formações Rio Bonito e Piramboia. No entanto, admitindo-se que os folhelhos da Formação Vila Maria (Sequência Rio Ivaí) tenham potencial gerador e maturação térmica para geração (Milani *et al.*, 1990b; Pereira *et al.*, 2003) seria admissível acumulações de hidrocarbonetos nos arenitos das Formações Alto Garças, Iapó e também Furnas (Fig. 1), caracterizando então os sistemas petrolíferos atípicos Vila Maria-Alto Garças/Iapó (.) e Vila Maria-Furnas (.) (Fig. 7).

A Formação Alto Garças tem espessura máxima de 300 m (Milani *et al.*, 2007a) e os arenitos da Formação Iapó, média de 20 m podendo chegar até 73 m (Assine *et al.*, 1998). Ambas formações não apresentam dados de porosidade e permeabilidade na literatura, possivelmente por ainda não terem sido associadas a um sistema petrolífero.

Os arenitos da Formação Furnas com 230 a 260 m de espessura apresentam valores de porosidades entre 2 e 15,4% (Lobato & Borghi, 2004).

Os pacotes de arenitos depositados em ambiente glacial do Grupo Itararé (Formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba) e considerados reservatórios da bacia são constituídos

pelas Formações Aquidauana, Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba. Os arenitos, siltitos e lamitos seixosos da Formação Lagoa Azul tem espessuras médias entre 200 e 400 m com máxima atingindo 560 m (França & Potter, 1988a). A Formação Campo Mourão trata-se de uma unidade predominantemente arenosa com espessas camadas variando entre 400 e 500 m. Esta formação apresenta acumulações subcomerciais de condensado e gás gerados na Formação Ponta Grossa e armazenados em arenitos capeados por corpos de diabásio e camadas de folhelho (França & Potter, 1988a; Luchessi, 1998). A Formação Taciba é composta por lamito seixoso, arenito, folhelho e algum siltito com espessura média variando entre 200 e 300 m chegando até a máxima observada que é de 420 m (França & Potter, 1988a). Estes reservatórios arenosos tem porosidade média aproximada de 10% mas podem atingir até 30% e permeabilidade média de 0,55 mD (máxima de 2,85 mD). Contudo apresentam locamente declínio dos valores de porosidade e permeabilidade relacionados à presença de fração argila, da seleção dos grãos e de cimento carbonático (França & Potter, 1988b; Vidal, 2002; França, 2017). Resultados da determinação de razões isotópicas de carbono no metano dos gases deste reservatório mostram que a geração ocorreu na Formação Ponta Grossa, sendo os níveis de maturação térmica elevados observados, indícios de aquecimento relacionado à presença de intrusões ígneas (Santos Neto *et al.*, 2001), caracterizando o sistema petrolífero Ponta Grossa-Itararé (!).

Os óleos encontrados nos reservatórios da Formação Rio Bonito provem da Formação Irati com elevada evolução térmica, com fortes indícios que foram gerados através do efeito térmico imposto pelas soleiras ígneas (Thomaz-Filho, 1982; Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos Neto & Cerqueira, 1990; Milani *et al.*, 1998; Araújo *et al.*, 2000; Araújo, 2001; Loutfi *et al.*, 2010), sendo então o sistema petrolífero Irati-Rio Bonito (!).

Os óleos acumulados nos reservatórios da Formação Piramboia são imaturos, pesados (cerca de 5° API), com alta viscosidade, elevado teor de enxofre e suas assinaturas isotópicas

e geoquímicas (razões de biomarcadores) são associados a influência térmica na Formação Irati (Thomaz-Filho, 1982; Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos Neto & Cerqueira, 1990; Araújo *et al.*, 2000; Araújo, 2001). Estes óleos pesados têm sua origem relacionada com biodegradação e oxidação nos reservatórios (Milani & Catto, 1998; Cabral, 2006; Garcia *et al.*, 2011; Costa *et al.*, 2013), caracterizando a existência do sistema petrolífero Irati-Piramboia (!).

A figura 7 e a tabela 2 sumarizam os sistemas petrolíferos atípicos das principais bacias paleozoicas brasileiras, mostrando que o magmatismo intrusivo tem papel fundamental nestas bacias para geração e acumulação de petróleo.

INserir FIGURA 7

INserir TABELA 2

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Intrusões ígneas associadas a eventos magnáticos nas bacias sedimentares paleozoicas são essenciais para geração de petróleo atípica, principalmente em locais da bacia onde as rochas geradoras não alcançaram soterramento suficiente ou encontram-se em estágios iniciais de evolução térmica por soterramento.

A avaliação da evolução térmica de rochas geradoras afetadas termicamente pelo calor emanado por soleiras em bacias paleozoicas brasileira é prejudicada pela escassez de dados básicos de maturação, como por exemplo, refletância de vitrinita, índice de coloração de esporos e biomarcadores.

Estudos detalhados de geoquímica orgânica e inorgânica que identifiquem o efeito térmico de intrusões ígneas em rochas geradoras de hidrocarbonetos ainda são poucos e devem ser realizados rotineiramente, auxiliando na identificação da auréola de contato com objetivo de contribuir na quantificação de rochas geradoras inseridas nas janelas de geração de óleo e gás.

A identificação dos sistemas petrolíferos nas bacias paleozoicas brasileiras ainda é discutível, mas observa-se que as novas técnicas de simulação numérica podem configurar uma nova e importante ferramenta de análise. A simulação numérica pode auxiliar na determinação da auréola de contato em locais onde os dados geológicos são inexistentes ou escassos tendo potencial para ser utilizada rotineiramente não só em pesquisas acadêmicas, mas também em empresas de exploração de hidrocarbonetos para mensurar o efeito térmico da dispersão de calor das soleiras nas rochas encaixantes.

Os principais sistemas petrolíferos atípicos existentes ou com possibilidade de ocorrência nas bacias paleozoicas brasileiras são:

- (1) **Bacia do Paraná** – Vila Maria-Alto Garças/Iapó (.), Vila Maria-Furnas (.), Ponta Grossa-Itararé (!), Irati-Piramboia (!) e Irati-Rio Bonito (!);
- (2) **Bacia do Parnaíba** - Tianguá-Ipu (!), Tianguá-Jaicós (?), Pimenteiras-Cabeças (!), Pimenteiras-Poti (.), Pimenteiras-Pimenteiras (.) e Longá-Poti (.);
- (3) **Bacia do Solimões** - Jandiatuba-Juruá (!), Jandiatuba-Uerê (.) e Uerê-Uerê (.).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio (processo GP 483331/13) que permitiu a realização deste artigo, parte da tese de doutorado do primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARNES, I. Sill emplacement and contact metamorphism in sedimentary basins - Local processes with global implications. Oslo, 2010. 181 p. Tese (Doutorado em Matemática e Ciências Naturais). Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo.
- AARNES, I.; SVENSEN, H.; POLTEAU, S.; PLANKE, S. Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chemical Geology*, v. 281, p. 181–194, 2011.

AGHAEI, H.; GURBA, L.W.; WARD, C.R.; HALL, M.; MAHMUD, S.A. Effects of igneous intrusions on thermal maturity of carbonaceous fluvial sediments: A case study of the Early Cretaceous Strzelecki Group in west Gippsland, Victoria, Australia. *International Journal of Coal Geology*, v. 152, p. 68–77, 2015.

AGIZZERABALA, L.M.; PERMANYER, A.; SUÁREZ-RUIZ, I.; DORRONSORO, C. Contact metamorphism of organic-rich mudstones and carbon release around a magmatic sill in the Basque-Cantabrian Basin, western Pyrenees. *Organic Geochemistry*, v. 69, p. 26–35, 2014.

Alves & Rodrigues, 1985

ALALADE, B. & TYSON, R.V. Influence of igneous intrusions on thermal maturity of Late Cretaceous shales in the Tuma well, Chad Basin, NE Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, v. 77, p. 59–66, 2013.

AMARAL, P.F.; HIDALGO, R.; BARBOSA, R.C.M.; NOGUEIRA, A.C.R. Palinomorfos da Formação Pimenteiras (Devoniano): Contribuição na Avaliação do Potencial de Geração de petróleo da Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, Região de Pedro Afonso (TO). In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 13°, 2013. Anais. 3p.

ANJOS, C.W.D. Fatores Condicionantes nas Gêneses dos Argilominerais dos Folhelhos Negros e Pelitos Associados da Formação Irati no Norte da Bacia do Paraná. Brasília, 2008. 124 p. Tese (Doutorado em Geociências). Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal de Brasília.

ANJOS, C.W.D. & GUIMARÃES, E.M. Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, n. 4, p. 629-641, 2008.

ANP, 2014. Área de Barra Bonita. Disponível em:

www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=71591 (Acessado em 02/04/2018 - 09h24min).

Agência Nacional do Petróleo.

ANP, 2016a. Plano de Desenvolvimento do Campo de Gavião Real. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/planos_desenvolvimento/Gaviao_Real.pdf

(acessado em 21/03/2018 - 14h38min). Agência Nacional do Petróleo.

ANP, 2016b. Plano de Desenvolvimento do Campo de Gavião Vermelho. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/planos_desenvolvimento/Gaviao_Vermelho.pdf

(acessado em 21/03/2018 - 14h40min). Agência Nacional do Petróleo.

ANP, 2016c. Plano de Desenvolvimento do Campo de Gavião Azul. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/planos_desenvolvimento/Gaviao_Azul.pdf

(acessado em 21/03/2018 - 14h41min). Agência Nacional do Petróleo.

ANP, 2016d. Plano de Desenvolvimento do Campo de Gavião Branco. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/EXPLORACAO_E_PRODUCAO_DE_OLEO_E_GAS/Gestao_Contratos/Fase_Producao/Planos_Desenvolvimento/Sumario-Executivo-Externo-Gaviao-Branco.pdf (acessado em 21/03/2018 - 14h43min). Agência Nacional do Petróleo.

ANP, 2017. Plano de Desenvolvimento do Campo de Gavião Preto. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/EXPLORACAO_E_PRODUCAO_DE_OLEO_E_GAS/Gestao_Contratos/Fase_Producao/Planos_Desenvolvimento/Sumario-Executivo-Externo-Gaviao-Preto.pdf (acessado em 21/03/2018 - 14h345min). Agência Nacional do Petróleo.

ANP, 2018. Boletim Mensal de Produção de Petróleo e Gás Natural – Janeiro/2018. Agência

Nacional do Petróleo/ANP. (Acessado em 25/03/2018 às 23h42min). Disponível em:

- (<http://www.anp.gov.br/WWWANP/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>). Agência Nacional do Petróleo.
- ARAÚJO, L.M.; TRIGÜIS J.A.; CERQUEIRA J.R.; FREITAS C.S. The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. In: MELLO M.R. & KATS B.J. (eds.). Petroleum system of South Atlantic margins. AAPG Memoir, v. 73, p. 377-402, 2000.
- ARAÚJO, L. M. Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Irati. Porto Alegre, 2001. 301 p. 2 v. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ASSINE, M.L.; SOARES, P.C.; MILANI, E.J. Sequências Tectono-Sedimentares Mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Revista Brasileira de Geociências, v. 24, n. 2, p. 77-89, 1994.
- ASSINE, M.L.; ALVARENGA, C.J.S.; PERINOTTO, J.A.J. Formação Iapó: Glaciação Continental no Limite Ordoviciano/Siluriano da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências, v. 28, n. 1, p. 51-60, 1998.
- BARATA, C.F. & CAPUTO, M.V. Geologia do Petróleo na Bacia Solimões – O Estado da Arte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4º, Campinas, Anais.... p. 1-10, 2007.
- BARBOSA, O. & GOMES, F.A. Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, N° 171, D Departamento Nacional de Produção Mineral. 1958.
- BATISTA, Z.V. Caracterização Faciológica, Petrográfica e Diagenética das Sequências Basais das Bacias do Parnaíba, Araripe, São José do Belmonte e Lavras da Mangabeira: Contribuição às Possíveis Correlações dos Arenitos Basais e suas Implicações

- Geotectônicas. Recife, 2015. 234 p. Tese (Doutorado em Geociências). Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal de Pernambuco.
- BAKER, E. W.; HUANG, W. Y.; RANKIN, F. G.; CASTANO, J. R.; GUINN, J. R; FUEX, A. N. 1977. Electron Paramagnetic Resonance Study of Thermal Alteration of Kerogen in Deep Sea Sediments by Basaltic Sill Intrusion. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington, National Science Foundation. Vol. XLI. p. 839-847.
- BARKER, C.E.; BONEY, Y.; LEWAN, M.D. Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. International Journal of Coal Geology, v. 37, p. 73–111, 1998.
- BARKER, C.E. & BONE, Y. The Minimal Response to Contact Metamorphism by the Devonian Buchan Caves Limestone, Buchan Rift, Victoria, Australia. Organic Geochemistry, v. 22, n. 1, 151-164, 1995.
- BENDER, A.A.; EIRAS, J.F.; WANDERLEY FILHO, J.R.; BARBOSA FILHO, C.M. Quantificação 3D da evolução termal da Bacia do Solimões e suas implicações petrolíferas. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, VII, 2001, Belém. CD-ROM. Belém: Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Norte, Anais, 2001.
- BISHOP, A.N. & ABBOTT, G.D. The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 57, p. 3661-3668, 1993.
- BISHOP A.N. & ABBOTT G.D. Vitrinite Reflectance and Molecular Geochemistry of Jurassic Sediments – the Influence of Heating by Tertiary Dykes (Northwest Scotland). Organic Geochemistry, v. 22, p. 165–177, 1995.
- BOSTICK, N.H. Thermal Alteration of Clastic Particles as an Indicator of Contact and Burial Metamorphism in Sedimentary Rocks. Geoscience and Man, v. 3, p. 83-92, 1970.

- BOSTICK N.H. & PAWLEWICZ M.J. 1984. Paleotemperatures based on vitrinite reflectance of shales and limestones in igneous dike aureoles in the Upper Cretaceous Pierre Shale, Walsenburg, Colorado. In: WOODWARD, J.G.; MEISSNER, F.F.; CLAYTON, C.J. (eds). *Hydrocarbon Source Rocks of the Greater Rocky Mountain Region*, 387–392. Rocky Mountain Association of Geologists.
- BROWN, R., GALLAGHER, K. AND DUANE, M. A quantitative assessment of the effects of magmatism on the thermal history of the Karoo sedimentary sequence. *Journal of African Earth Sciences*, v. 18, p. 227–243, 1994.
- CABRAL, C.V. Análise de Biomarcadores nos Arenitos Asfálticos da Borda Leste da Bacia do Paraná. Rio de Janeiro, 2006. 198 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- CAPUTO, M.V. & LIMA, E.C. Estratigrafia, Idade e Correlação do Grupo Serra Grande – Bacia do Parnaíba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXXIII, 1984. Rio de Janeiro, Anais, p. 740-753.
- CAPUTO, M.V. & SILVA, O.B. Sedimentação e Tectônica da Bacia do Solimões. In: RAJA GABAGLIA, G.P. & MILANI, J.E. (Eds). *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*, 169-193, 1990.
- CARDONA, Y.V. Avaliação dos Teores de Carbono Orgânico Total e Aspectos Composicionais dos Folhelhos Devoniano da Formação Longá, Bacia do Parnaíba, Brasil. São Paulo, 2015. 66 p. Dissertação (Mestrado em Geologia). Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.
- CASTRO, L.O.C. & SILVA, O.B. Ocorrência de Gás Sulfídrico na Bacia do Solimões - Modelo Geológico e Implicações. *Boletim Geociências da Petrobras*, v. 4, p. 285-298, 1990.

- CERQUEIRA, J.R. & SANTOS NETO, E.V. Papel das Intrusões de Diabásio no Processo de Geração de Hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, III, 1986. Rio de Janeiro. Anais, 16 p.
- CLAYTON, J. L. & BOSTICK, N. H. Temperature effects on kerogen and on molecular and isotopic composition of organic matter in Pierre Shale near an igneous dike. *Organic Geochemistry*, v. 10, p. 135-143, 1986.
- COOPER, J.R.; CRELLING, J.C.; RIMMER, S.M.; WHITTINGTON, A.G. Coal metamorphism by igneous intrusion in the Raton Basin, CO and NM: Implications for generation of volatiles. *International Journal of Coal Geology*, v. 71, p. 15–27, 2007.
- COSTA, F.L.; MARTINS, L.L.; CRUZ, G.F.; SANTOS, L.C.; SILVA, A.A. Caracterização Geoquímica Molecular de Arenitos Asfálticos a Partir da Desagregação Branda de Asfaltenos. *Geochimica Brasiliensis*, v. 27, n. 2, p. 161-172, 2013.
- COSTA JR, N.J.R. & MAGALHÃES, E.S. 2016. Avaliação da Maturidade Térmica das Rochas Potencialmente Geradoras da Bacia do Parnaíba Utilizando Dados de Pirólise Rock-Eval e Carbono Orgânico Total. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 48, 2016. Porto Alegre - RS. Anais. São Paulo - SP: Sociedade Brasileira de Geologia.
- CUNHA, P.R.C.; BIANCHINI, A.R.; CALDEIRA, J.L.; MARTINS, C.C. Parnaíba Basin – The Awakening of a Giant. In: [SIMPOSIO BOLIVARIANO - EXPLORACION PETROLERA EN LAS CUENCAS SUBANDINAS](#), 11th, Anais, 2008.
- CUNHA, P.R.C.; BIANCHINI, A.R.; CALDEIRA, J.L.; MARTINS, C.C. Parnaíba Basin – The Awakening of a Giant. In: [SIMPOSIO BOLIVARIANO - EXPLORACION PETROLERA EN LAS CUENCAS SUBANDINAS](#), 11th, Anais, 2012.
- DE ROS, L.F. & GOLDBERG, K. Reservoir Petrofacies: A Tool for Quality Characterization and Prediction. In: AAPG ANNUAL CONVENTION, 2007, Long Beach, California. Anais, Abstract.

- DECKART, K.; FERRAUD, G.; BETRAND, H. Age of Jurassic continental tholeiites of French Guyana, Surinam, and Guinea: Implications for the initial opening of the central Atlantic Ocean: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 150, p. 205–220, 1999.
- DECKART, K.; BERTRAND, H.; LIÉGEOIS, J.P. 2005. Geochemistry and Sr, Nd, Pb isotopic composition of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) in Guyana and Guinea. *Lithos*, v. 82, p. 289-314, 2005.
- DOW, W.G. Kerogen Studies and Geological Interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 7, p. 79-99, 1977.
- DRITS V.A.; LINDGREEN H.; SAKHAROV B.A.; JAKOBSEN H.J.; FALLICK A.E.; SALYN A.L.; DAINYAK L.G.; ZVIAGINA B.B.; BARFOD D.N. Formation and transformation of mixed-layer minerals by tertiary intrusives in cretaceous mudstones, West Greenland. *Clays and Clay Minerals*, v. 55, p. 260–283, 2007.
- DUTROW, B.L.; TRAVIS, B.J.; GABLE, C.W.; HENRY, D.J. Coupled heat and silica transport associated with dike intrusion into sedimentary rock: Effects on isotherm location and permeability evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 21, p. 3749–3767, 2001.
- EIRAS, J.F.; BECKER, C.R.; SOUZA, E.M.; GONZAGA, F.G.; SILVA J.G.F.; DANIEL, L.M.F.; MATSUDA, N.S.; FEIJÓ, F.J. Bacia do Solimões. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 8, n. 1, p. 17-45, 1994.
- EIRAS, J.F. Tectonics, Sedimentation and Petroleum System of the Solimões Basin, Amazon State. *Geological Setting of Sedimentary Basins in Brazil - Searching for oil and gas in the land of giants*. 1998. Schlumberger. 1998, p. 23-31.
- EIRAS, J. F. Geologia e sistemas petrolíferos da Bacia do Solimões. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, VI, 1999, Manaus. *Boletim de resumos expandidos*. Manaus: Anais.... Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Norte, 1999. p. 30-32.

- EIRAS, J.F., & WANDERLEY FILHO, J.R. Sistemas Petrolíferos Ígneo-Sedimentares. In:
 CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM
 PETRÓLEO E GÁS, 2°, 2003, Rio de Janeiro, Anais, Resumos Expandidos.
- ESPITALIE, J.; MIZUTA, K.; CARVALHO, T.E.M.; TRIGÚIS, J.A. Oil Migration
 Examples in Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. AAPG Bulletin, v. 67, n. 3, 457, 1983.
- ETUK, E. E.; UKPABI, N.; UKAEGBU, V. U.; AKPABIO, I.O. Structural Evolution,
 Magmatism, and Effects of Hydrocarbon Maturation in Lower Benue Trough, Nigeria: A
 Case Study of Lokpaukwu, Uturu, and Ishiagu. The Pacific Journal of Science and
 Technology, v. 9, n. 2, 526-532, 2008.
- FIGUEIREDO, A.M. & MILANI, E.J. Petroleum systems of South America basins. In:
 CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; TOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D.A. (Eds.). Tectonic
 Evolution of South America, p. 689–718, 2000.
- FINKELMAN, R.B., BOSTICK, N.H., DULONG, F.T., SENFTLE, F.E., and THORPE,
 A.N. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal
 from Pitkin County, Colorado. International Journal of Coal Geology, v. 36, p. 223–241,
 1998.
- FJELDSKAAR, W.; HELSET, H. M.; JOHANSEN, H.; GRUNNALEITE, I.; HORSTAD, I.
 Thermal Modelling of Magmatic Intrusions in the Gjallar Ridge, Norwegian Sea:
 Implications for Vitrinite Reflectance and Hydrocarbon Maturation. Basin Research, v. 20,
 p. 143–159, 2008.
- FRANÇA, A.B. & POTTER, P.E. Estratigrafia, ambiente deposicional do Grupo Itararé
 (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). Boletim Geociências Petrobras, v. 29, n.
 2/4, 147–191, 1988a.

- FRANÇA, A.B. & POTTER, P.E. Estratigrafia, ambiente deposicional do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 2). Boletim Geociências Petrobras, v. 3, 17–28, 1988b.
- FRANÇA, R. Caracterização Petrofísica e Petrográgica de Arenitos do Poço 1-PN-14- SC-02: Formação Rio Bonito – Bacia do Paraná. Niterói. 2017. 90 p. Monografia (Conclusão de Curso em Geofísica). Universidade Federal Fluminense.
- GALUSHKIN, Y. I., Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: A possible mechanism of intrusion. *Organic Geochemistry*, v. 26, n. 11/12, p. 645-658, 1997.
- GARCIA, M.A.; RIBEIRO, H.J.P.S.; SOUZA, E.S.; TRIGÜIS, J.A. Correlação entre a Faciológia e a Geoquímica Orgânica dos Tar Sands da Formação Piramboia, Triássico da Bacia do Paraná, Fazenda Betumita, no Estado de São Paulo. *Revista de Geociências da UNESP*, v. 30, n. 3, p. 357-369, 2011.
- GARCIA, G.; ARAÚJO, L.M.; WANDERLEY FILHO, J.R. 2012. Basin Modeling Uncertainties Related to the Hybrid Devonian Petroleum System (Conventional Plus Atypical) of the Solimões Basin (Brazil). In: AAPG HEDBERG CONFERENCE, PETROLEUM SYSTEMS: MODELING THE PAST, 2012, Nice, France. Anais, Abstract
- GEORGE, S.G. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Organic Geochemistry*, v. 18, n. 5, p. 705-723, 1992.
- GILBERT, T.D.; STEPHENSON, L.C.; PHILP, R.P. Effect of a dolerite intrusion on triterpane stereochemistry and kerogen in Rundle oil shale, Australia. *Organic Geochemistry*, v. 8, n. 2, p. 163-169, 1985.
- GÓES, A.M.O.; SOUZA, J.M.P.; TEIXEIRA, L.B. Estágio Exploratório e Perspectivas Petrolíferas na Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 4, n. 1, p. 55-64, 1990.

- GÓES, A.M.O. A Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba. São Paulo, 1995. 171 p. Tese (Doutorado em Geociências). Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.
- GOLAB, A.N., CARR, P.F., and PALAMARA, D.R. Influence of localized igneous activity on cleat dawsonite formation in Late Permian coal measures, Upper Hunter Valley, Australia. *International Journal of Coal Geology*, v. 66, p. 296–304, 2006.
- GONZÁLEZ, A.C.C. Influencia Térmica de Intrusões de Diabásio nas Camadas de Carvão e Rochas Sedimentares Encaixantes da Jazida de Santa Terezinha, Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015. 104 p. Dissertação (Mestrado em Geociências). Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- GRÖCKE, D.R.; RIMMER, S.M.; YOKSOULIAN, L.E.; CAIRNCROSS, B.; TSIKOS, H.; VAN HUNEN, J. No evidence for thermogenic methane release in coal from the Karoo-Ferrar large igneous province. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 277, p. 204–212, 2009.
- GURBA, L.W. & WEBER, C.R. Effects of igneous intrusions on coalbed methane potential, Gunnedah Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, v. 46, p. 113–131, 2001.
- JAEGER, J.C. Temperatures outside a cooling intrusive sheet. *American Journal of Science*, v. 257, p. 44–54, 1959.
- KINGSTON, J. & MATZKO, J.R. Undiscovered Petroleum of the Brazilian Interior Sag Basins. *International Geology Review*, v. 37, p. 959-980, 1995.
- LEVORSEN, A.I. 1957. [Geology of Petroleum](#). San Francisco, W.H. Freeman, 1957. 703 p.
- LEYTHAEUSER, D.; ALTEBÄUMER, F. J.; SCHAEFER, R. G. Effect of an igneous intrusion on maturation of organic matter in Lower Jurassic Shales from NW-Germany. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 12, p. 133-139, 1980.

- LIMA, E.A. & LEITE, J.F. Projeto de Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba: Integração Geológico-Metalogenética. Relatório Final da Etapa III. Recife: Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais, 212 p., 1978.
- LITVINOVSKI B.A.; PODLADCHIKOV Y.Y.; ZANVILEVITCH A.N.; DUNITCHEV V.M.. On the melting of acidic volcanites in the contact of basic magma at shallow depth. *Geochimya*, v. 6, p. 807–814, 1990.
- LOBATO, G. & BORGHI, L. 2004. Análise Estratigráfica da Formação Furnas (Devoniano Inferior) em Afloramentos da Borda Leste da Bacia do Paraná). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005. Anais... Salvador. 2005. 6 p.
- LOUTFI, I.S.; PEREIRA, E.; RODRIGUES, R.; CARDOZO, C.L. Controle Tectonoestratigráfico dos Processos de Geração, Migração e Trapeamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na Região Carbonífera de Santa Catarina. *Boletim Geociências da Petrobras*, v. 18, n. 2, p. 271-290, 2010.
- LUCCHESI, C.F. Petróleo. *Estudos Avançados*, v. 12, n. 33, 17-40, 1998.
- MAGOON, L.B. & DOW, W.G. The Petroleum System. In: MAGOON, L. B. & DOW, W.G. (eds.). *The Petroleum Systems – From Source to Trap*. AAPG Memoir, v. 60, p. 3-24, 1994.
- MAKHOUS, M. & GALUSHKIN, Y.I. 2005. Basin Analysis and Modeling of Burial, Thermal, and Maturation Histories in Sedimentary Basins. Editions Tecnicp, Paris. 380 p.
- MARZOLLI, A.; RENNE, P.R.; PICIRILLO, E.M.; ERNESTO, M.; BELLINI, G.; MIN, A. Extensive 200-Million-year-old continental flood basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. *Science*, v. 284, p. 616-618, 1999.
- MASTALERZ, M.; DROBNIAK, A.; SCHIMMELMANN, A. Changes in optical properties, chemistry, and micropore and mesopore characteristics of bituminous coal at the contact

with dikes in the Illinois Basin. International Journal of Coal Geology, v. 77, p. 310–319, 2009.

MELLO, M. R.; SANTOS NETO, E.V.; CERQUEIRA, J.R.; RODRIGUES, R.; GONÇALVES, T.T. 1991. The petroleum systems in the Brazilian Paleozoic basins: a biological marker approach. In: Manning, D.A.C. (ed.), Organic geochemistry: Advances and Applications in Energy and the Natural Environment, Manchester University Press, Manchester, U.K., p. 76-78.

MELLO, M.R., KOUTSOUKOS, E.A.M., SANTOS NETO, E.V., TELLES JR, A.C.S. Geochemical and Micropaleontological Characterization of Lacustrine and Marine Hypersaline Environments from Brazilian Sedimentary Basins. In: KATZ, B.J. & PRATT, L.M. (eds). Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework. p. 17-34, 1993.

MEYERS P.A. & SIMONEIT B.R.T. Effects of extreme heating on the elemental and isotopic compositions of an Upper Cretaceous coal. *Organic Geochemistry*, v. 30, p. 299–305, 1999.

MILANI, E.J.; FACCINI, U.F.; SCHERER, C.M.; ARAÚJO, L.M.; CUPERTINO, J.A. Sequences and Stratigraphic Hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. BoI. IG USP, Série Científica, v. 29, p. 125-173, 1998.

MILANI, E.J.; KINOSHITA, E.M.; ARAÚJO, L.M.; CUNHA, P.R.C. Bacia do Paraná: Possibilidades Petrolíferas da Calha Central. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 4, n. 1, p. 21-34, 1990.

MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R.L. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 8, n. 1, p. 69-82, 1994.

MILANI, E.J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Ocidental. Porto Alegre. 2 v. Tese de

Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MILANI, E.J. & CATTO, A.J. Petroleum Geology of the Paraná Basin, Brazil. In:
ABGP/AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1998. Rio de
Janeiro. Anais, Abstract.

MILANI, E.J.; FACCINI, U.F.; SCHERER, C.M.; ARAÚJO, L.M.; CUPERTINO, J.A.
Sequences and Stratigraphic Hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous),
Southern Brazil. Boletim IG USP, v. 29, p. 125-173, 1998.

MILANI, E.J. & ZALÁN, P.V. 1998. Brazilian Geology Part 1: the Geology of Paleozoic
Cratonic Basins and Mesozoic Interior Rifts of Brazil. Rio '98 AAPG International
Conference and Exhibition, American Association of Petroleum Geologists/Associação
Brasileira de Geólogos de Petróleo, Short Course Notes, Rio de Janeiro, Brasil.

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

MILANI, E.J. & ARAÚJO, L.M. Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. In: BIZZI, L. A.;
SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (eds.). Geologia,
Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. p. 551-576, 2003.

MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B. Bacia do
Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007a.

MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; MEDEIROS, R.A. Rochas Geradoras e Rochas Reservatório
da Bacia do Paraná, Faixa Oriental de Afloramentos, Estado do Paraná. Boletim de
Geociências da Petrobras, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2007b.

MIRANDA, F.S. 2014. Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional
Petroleum System, Parnaíba Basin, Brazil. In: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE
& EXHIBITION, 2014, Istanbul, Turkey. Anais, Abstract.

- MIZUSAKI, A.M.P.; THOMAZ-FILHO, A.; MILANI, E.J.; CÉSERO, P. Mesozoic and Cenozoic igneous activity and its tectonic control in northeastern Brazil. *Journal of South America Earth Sciences*, v. 15, p. 183–198, 2002.
- OTHMAN, R.; AROURI, K.R.; WARD, C.R.; MCKIRDY, D.M. Oil generation by igneous intrusions in the northern Gunnedah Basin, Australia. *Organic Geochemistry*, v. 32, p. 1219–1232, 2001.
- PEREIRA, E.; RODRIGUES, R.; BRAZUTTI, D. Caracterização Geoquímica da Superfície de Inundação Máxima Llandoveniana na Parte Paraguaia da Bacia do Paraná. *Geochimica Brasiliensis*, v. 17, n. 1, p. 1-12, 2003.
- PEREIRA, E.; CARNEIRO, C.D.R.; BERGAMASCHI, S.; ALMEIDA, F.F.M. Evolução das Sinéclises Paleozoicas, Províncias Solimões, Amazonas, Parnaíba e Paraná. In: HASUI, Y.; CARNEIRO, S.D.R.; ALMEIDA, F.F.M.; BARTORELLI, A. (eds). *Geologia do Brasil*. p. 374-394, 2012.
- PERREGAARD, J. & SCHIENER, E.J. Thermal Alteration of Sedimentary Organic Matter by a Basalt Intrusive. *Chemical Geology*, v. 26, p. 331-343, 1979.
- PETERS K.E.; WHELAN J.K.; HUNT J.M.; TARAFA M.E. Programmed pyrolysis of organic matter from thermally altered Cretaceous black shales. *AAPG Bulletin*, v. 67, p. 2137–2146, 1983.
- POLYANSKY, O.P. & REVERDATTO, V.V. Contact Metamorphism and Metasomatism near the Talnakh Intrusion: Fluid Convection and Heat Transfer Modeling on the Basis of the Finite-Difference Method. *Doklady Earth Sciences*, v. 411a, n. 9, p. 1480–1484, 2006.
- PORTE, A.L. Mapeamento Sísmico de Intrusões Ígneas na Porção Sudeste da Bacia do Parnaíba e suas Implicações para um Modelo de Sistema Petrolífero Não-Convencional. Rio de Janeiro, 2013. 89 p. Monografia (Conclusão de Curso de Geologia). Faculdade de Geologia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

- QUADROS, L.P. Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná. Boletim Técnico da Petrobras, v. 19, n. 3, p. 139-155, 1976.
- RAYMOND, A.C. & MURCHISON, D.G. Development of organic maturation in the thermal aureoles of sills and its relation to sediment compaction. Fuel, v. 67, p. 1599-1608, 1988.
- RODRIGUES, R. & QUADROS, L.P. 1982. Avaliação do Potencial Gerador das Bacias Paleozoicas Brasileiras. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. Rio de Janeiro. Anais. IBP.
- RODRIGUES, R. Geoquímica Orgânica na bacia do Parnaíba. Revista Brasileira de Geociências, v. 25, p. 145-146. 1995.
- RODRÍGUEZ-MONREAL, F.; VILLAR, H.J.; BAUDINO, R.; DELPINO, D.; ZENCICH, S. Modeling an Atypical Petroleum System: A Case Study of Hydrocarbon Generation, Migration and Accumulation Related to Igneous Intrusions in the Neuquen Basin, Argentina. Marine and Petroleum Geology, v. 26, p. 590-605, 2009.
- ROSSETTI, D.F.; TRUCKENBRODT, W.; SANTOS JR, A.E. Clima do cretáceo no meio-norte brasileiro. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (Eds.). O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Belém, p. 67-76, 2001.
- SANTOS, R.V.; DANTAS, E.L.; OLIVEIRA, C.G.; ALVARENGA, C.J.S.; ANJOS, C.W.D. DOS; GUIMARÃES, E. D.; OLIVEIRA, F.B. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. Journal of South American Earth Sciences, v. 28, p. 14–24, 2009.
- SANTOS NETO, E.V. & CERQUEIRA, J.R. Avaliação Geoquímica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, IV, 1990. Rio de Janeiro. Anais, Resumo expandido. p. 1-7.
- SANTOS NETO, E. V. Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Deposicional da Sequência Carbonato-Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado

- de São Paulo, Bacia do Paraná. Rio de Janeiro, 1993. 203 p. Dissertação (Mestrado em Geologia). Programa de Pós-Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SANTOS NETO, E.V. & CERQUEIRA, J.R. Source Rock Generative Potential of Upper Devonian Shales (Ponta Grossa Formation), Parana Basin, Brazil. In: AAPG ANNUAL CONVENTION, Houston, Texas, 1995. Anais, Abstract
- SANTOS NETO, E.V.; CERQUEIRA, J.R.; TAKAKI, T.; PRINZHOFER, A. Ponta Grossa-Itararé: An Unusual Gas System in the Paraná Basin, Brazil. In: AAPG ANNUAL CONVENTION, Denver, Colorado, 2001. Anais, Abstract.
- SAXBY, J.D. & STEPHENSON, L.C. Effect of an Igneous Intrusion on Oil Shale at Rundle (Australia). *Chemical Geology*, v. 63, p. 1-16, 1987.
- SIMONEIT, B.R.T; BRENNER, R.S.; PETERS, K.E.; KAPLAN, I.R. Thermal Alteration of Cretaceous Black Shale by Basaltic Intrusion in the Eastern Atlantic. *Nature*, v. 273, p. 501-504, 1968.
- SIMONEIT, B.RT.; BRENNER, S.; PETERS, K.E.; KAPLAN, I.R. Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic - II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 1581-1602, 1981.
- SILVA, Z.C.C. & CORNFORD, C. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. *Organic Geochemistry*, v. 8, n. 6, p;. 399-411, 1985.
- SCHUTTER, S. R. Hydrocarbon Ocurrence and Exploration in and Around Igneous Rocks. In: PETFORD, N. & MCCAFFREY, J.W. (eds). *Hydrocarbons in Crystalline Rocks*. Geological Society Special Publications, v. 214, pp. 7-33, 2003.

- SOUSA, J. J. F.; VUGMAN, N. V.; COSTA NETO, C. 1997. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase Intrusion. *Organic Geochemistry*, v. 26, n. 3/4, p. 183-189, 1997.
- SOUZA, I.V.A.F.; MENDONÇA FILHO, J.G.; MENEZES, T.R. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, n. 2-supl., p. 138-148. 2008.
- SNYMAN, C.P., BARCLAY, J. The coalification of South African coal. *International Journal of Coal Geology*, v. 13, p. 375-390, 1989.
- STEWART, A.K.; MASSEY, M.; PADGETT, P.L.; RIMMER, S.M.; HOWER, J.C. Influence of a basic intrusion on the vitrinite reflectance and chemistry of the Springfield (No.5) coal, Harrisburg, Illinois. *International Journal of Coal Geology*, v. 63, p. 58–67, 2005.
- SUCHÝ, V.; ŠAFANDA, J.; SÝKOROVÁ, I.; STEJSKAL, M.; MACHOVIČ, V.; MELKA, K. Contact metamorphism of Silurian black shales by a basalt sill: geological evidence and thermal modeling in the Barrandian Basin. *Czech Geological Survey. Bulletin of Geosciences*, v. 79, n. 3, p. 133–145. 2004.
- SVENSEN, H.; PLANKE, S.; CHEVALLIER, L.; MALTHE-SØRENSEN, A.; CORFU, F.; JAMTVEIT, B. Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 256, p. 554–566, 2007.
- SWEENEY, J.J. & BURNHAM, A.K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, v. 74, n. 10, p. 1559-1570, 1990.
- TASSINARI, C.C.G.; BETTENCOURT, J.S.; GERALDES, M.C.; MACAMBIRA, M.J.B.; LAFON, J.M. The Amazon Craton. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D.A. (eds). *Tectonic Evolution of South America*, p. 41-95, 2000.

- THOMAZ FILHO, A. Ocorrência de Arenito Betuminoso em Anhembi (SP): Cubagem e Condicionamento Geológico. I: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32, 1982, Salvador. Anais. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982, v. 5, p. 2344-2348.
- THOMAZ FILHO, A.; MUZUSAKI, A.M.P.; MILANI, E.J.; CESARO, P. Rifting and Magmatism Associated with the South America and Africa Break Up. Revista Brasileira de Geociências, v. 30, n. 1, p. 17-19, 2000.
- THOMAZ FILHO, A.; MIZUSAKI, A.M.P.; ANTONIOLI, L. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic Basins. Marine and Petroleum Geology, v. 25, p. 143-151, 2008a.
- THOMAZ FILHO, A.; MIZUSAKI, A.M.P.; ANTONIOLI, L. Magmatismo nas Bacias Sedimentares Brasileiras e sua Influência na Geologia do Petróleo. Revista Brasileira de Geociências, v. 38, n. 2, p. 128-137, 2008b.
- UJIIÉ, Y. Contact-metamorphic effect on parameters for kerogen maturation. Organic Geochemistry, v. 9, n. 6, p. 375-378, 1986.
- VIDAL, A.C. Estudo Hidrogeológico do Aquífero Tubarão na Área de Afloramento da Porção Central do Estado de São Paulo. Rio Claro, 2002. 109 p. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista.
- WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W.A.S.; ALVES, D.B. O diabásio nas bacias paleozoicas amazônicas – herói ou vilão. Boletim de Geociências Petrobras, v. 14, n. 1, p. 117-184, 2005.
- WANDERLEY FILHO. J.R.; EIRAS, J.F.; VAZ, P.T. Bacia do Solimões. Boletim de Geociências Petrobras, v. 15, n. 2, p. 217-225, 2007.
- WANG, X.; LERCHE, I.; WALTERS, C. The effect of igneous intrusive bodies on sedimentary thermal maturity. Organic Geochemistry, v. 14, n. 6, p. 571-584, 1989.

- WANG, D.; SONG, Y.; LIU, Y.; ZHAO, M.; QI, T.; LIU, W. The influence of igneous intrusions on the peak temperatures of host rocks: Finite-time emplacement, evaporation, dehydration, and decarbonation. *Computers & Geosciences*, v. 38, p. 99–106, 2012.
- WANG, D. & SONG, Y. Influence of different boiling points of pore water around an igneous sill on the thermal evolution of the contact aureole. *International Journal of Coal Geology*, v. 104, p. 1–8, 2012.
- WANG, D. MagmaHeatNS1D: One-dimensional visualization numerical simulator for computing thermal evolution in a contact metamorphic aureole. *Computers & Geosciences*, v. 54, p. 21–27, 2013.
- XU, C.; CHENG, Y.; WANG, L.; ZHOU, H. Experiments on the effects of igneous sills on the physical properties of coal and gas occurrence. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 19, p. 98-104, 2014.
- YOUNG, C.G.K. & BORGHI, L. 2003. Pimenteiras Formation (Devonian, Parnaíba Basin): A New Prospect for Hydrocarbon Reservoirs. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2°, 2003, Rio de Janeiro, Anais, Resumos Expandidos.
- ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; MARQUES, Q.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. Bacia do Paraná. In: Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J. (Eds.). *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*, p. 135-168, 1990.
- ZHANG, X.L., CHENG, Y.P., WANG, L., ZHAO, W. Research on the controlling effects of a layered sill with different thicknesses on the underlying coal seam gas occurrence. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 22, p. 406-414, 2015.
- ZHU, D.; JIN, Z.; HU, W.; SONG, Y.; GAO, X. Effect of igneous activity on hydrocarbon source rocks in Jiyang sub-basin, eastern China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 59, p. 309–320, 2007.

Tabela 1 – Compilação bibliográfica contendo informações sobre a auréola de contato e seu comportamento de acordo com a litologias e tipos de intrusão (modificado de Aarnes *et al.*, 2010).

Referência	Dados de Modelagem	Técnica Utilizada	Espessura da Intrusão (m)	Auréola de Contato (%)	Tipo de Intrusão	Litologia da Rocha Encaixante
Aarnes et al. (2011)	T-F-R-Ro-	V-COT-RE	15,5	130-200	Soleira	Folhelho Negro
Aghaei et al. (2015)		V-Mi-EL	1	50-200	Dique	Carbonaceous Mudstone
Alalade & Tyson (2013)		COT-RE-Da	*	-	Soleira	Folhelho
Agirrezabala et al. (2014)		V-Mi-COT-RE	9,86	40 ^a	Soleira	Lamito
Barker & Bone (1995)		Vb-Da	2,2	500%	Dique	Carbonato Metamórfico
Barker et al. (1998)	T-F-Lc	V	0,06 – 40	30–150 ^a	Dique	Argila/sedimentos
Bishop & Abbott (1993)		COT-RE-CG	0,9	100 ^b	Dique	Silteito
Bishop & Abbott (1995)	T	V-COT-RE-GC	0,3–3,0	30–70 ^a	Dique	Folhelho/Folhelho Silteoso
Brown et al. (1994)	T-Ro	V	40–60	150 ^a	Soleira	Folhelho/Carbonato
Bostick & Pawlewicz (1984)		V	3,6–10,4	75–100 ^a	Dique	Folhelho/Carbonato
Clayton & Bostick (1986)		V-RE-GC-Da	1,3	~50 ^a	Dique	Silteito
Cooper et al. (2007)		V-COT-Da	0,15–1,8	75–110 ^a	Soleira	Carvão/Folhelho Negro
Dow (1977)		V	~180	200 ^a	Soleira	-
Drits et al. (2007)		Mi	0,5–80	~70 ^b	Soleira	Lamito
Dutrow et al. (2001)	T-F-R	COT-Da	11	35–55 ^b	Dique	Carbonato/Siltito
Etuk et al. (2008)		COT		-	Dique	Lamito
Finkelman et al. (1998)		V-RE-EL-Mi	1,5	~35 ^a	Dique	Carvão/Coque
Fjeldskaar et al. (2008)	T-Ro	V	118,5	~150 ^c	Soleira	Silte/Folhelho/Arenito
Galushkin (1997)	T-F-Lc-Ld-Ro	V	0,9–118,5	55–170 ^a	Soleira/Dique	Folhelho Negro/Silte
George (1992)		V-RE-GC-Da	3,5	~70 ^a	Dique	Silte/Folhelho
Gilbert et al. (1985)		GC	3,5	~160 ^b	Soleira	Folhelho Oleígeno
Golab et al. (2007)		Mi-EL-Da	~0,1–3	~200 ^a	Dique	Carvão
Gröcke et al. (2009)		V-Da	1,2–1,5	~100 ^a	Dique	Carvão
Gurba & Weber (2001)		V-EL	120–160	~50–120 ^a	Soleira	Carvão
Jaeger (1959)	T-F-LV			100 ^c	-	-
Leythaeuser et al. (1980)		COT-LC-GC-R		-	Soleira?	Marga
Litvinovski et al. (1990)	T-LM-P		500	>>10 ^b	Dique	Argila/Pumice
Mastalerz et al. (2009)		V-Da	>1,2	~50 ^a	Dique	Carvão
Meyers & Simoneit (1999)		COT-RE-Da	1,5	~60 ^b	Soleira	Carvão
Othman et al. (2001)		V-RE-GC	0,40–15,7	-	Soleira	Lamito
Perregaard & Schiener (1979)		V-GC	4,5	~50 ^a	Dique	Folhelho
Peters et al. (1983)		V-RE-GC	0,2–15	50–70 ^a	Soleira	Folhelho Negro
Polyansky & Reverdatto (2006)	T-LM-F-R		280	10–70 ^c	Soleira	Areia/Siltito
Quadros (1976)		Da	~75–240	150–300 ^b	Soleira/Dique	-
Raymond & Murchison (1988)		V	50–118,5	~100–200 ^a	Soleira	Folhelho/Silte/Carbonato
Rodrigues & Quadros (1982)		V-Da-GC	4,89	~140 ^{a,b}	Soleira	Folhelho Negro
Rodriguez-Monreal et al. (2009)	T-Ro-HC	V-RE-GC	110–600	50–100 ^a	Soleira	Folhelho Negro
Santos et al. (2009)	T	Mi-EL-ICE	13	~90 ^b	Soleira	Carbonato/ Folhelho Negro
Saxby & Stephenson (1987)		COT-GC-Da	3	~50 ^b	Soleira	Folhelho Oleígeno
Simoneit et al. (1978, 1981)		V-COT-GC-Da	0,2–15	40–50 ^a	Soleira	Folhelho Negro
Snyman & Barclay (1989)		V		50–1400 ^a	Soleira/Dique	Carvão
Souza et al. (2008)		ICE	13	5000%		
Stewart et al. (2005)		Ro-Mi-EL	10,1	~120 ^{a,c}	Dique	Carvão
Svensen et al. (2007)		V-COT-RE	80	~30 ^a	Soleira	Folhelho Negro/Folhelho
Sweeney & Burnham (1990)	T-Ro	V	10,4	~100 ^{a,c}	Dique	Folhelho
Wang et al. (1989)	T	V-Da	*		Soleira	Lamito/Siltito/Arenito
Wang et al. (2012a)	T-F-LC-LD-LM-LV	ICE	13	~400 ^{b,c}	Soleira	Carbonato/ Folhelho Negro

Wang & Song (2012)	T-F-LC-LD-LM-LV		69	~30-50 ^c	Soleira	Lamito
Wang et al. (2013)	T-F-LC-LD-LM-LV	R-Ro-COT	0,9	75 ^c	Dique	Siltito
Ugii (1986)		R-COT-EL-Da	17,5	~30-60 ^{a,b}	Dique	Siltito Turfáceo
Xu et al. (2014)		V-Da-Mi	*	-	Soleira	Carvão
Zhang et al (2015)		V-Da-Mi	0-160	-	Soleira	Carvão
Zhu et al. (2007)		V-GC-Da	50	~20 ^a	Soleira	Lamito Negro

Modeling: T – Modelo térmico; F – Efeito de Fluido; LC– Calor Latente de Cristalização; LD–Calor Latente de Desidratação;

LM–Calor Latente de Fusão da Rocha Encaixante; LV–Calor Latente de Vaporização; R – Reações Minerais; Ro – Modelo da Vitrinita;

HC – Modelagem Geoquímica; P – Modelagem de Pressão; Me – Mecânica de Falha.

Data: V – Refletância da Vitrinita; Vb – Refletância do Bute; ICE–Índice de Coloração de Esporos; COT – Carbono Orgânico Total; RE – Pirólise Rock-Eval;

GC – Cromatografia Gasosa e/ou Biomarcadores; Da – Dados Adicionais; Mi – Dados Minerais; EL– Análise Elementar.

Aureole: ^aBaseado no perfil da Vitrinita; ^bBaseado em Outras Técnicas; ^cBaseado em Resultados de Modelagem. **OBS.:** * Poço com várias intrusões

Tabela 2 – Resumo dos sistemas petrolíferos atípicos das principais bacias paleozoicas brasileiras.

BACIA	SISTEMA PETROLÍFERO	GRAU DE CERTEZA	GERADORA	RESERVATÓRIO	AURÉOLA DE CONTATO	IDADE DAS SOLEIRAS (MA)
SOLIMÕES	Jandiatuba-Juruá	Conhecido	Jandiatuba	Juruá	Conhecida	200
	Jandiatuba- Uerê	Hipotético	Jandiatuba	Uerê	Conhecida	
	Uerê-Uerê	Hipotético	Uerê	Uerê	Desconhecida	
PARNAÍBA	Tianguá-Ipu	Conhecido	Tianguá	Ipu	Desconhecida	200 e 130
	Tianguá-Jaicós	Especulativo	Tianguá	Jaicós	Desconhecida	
	Pimenteiras- Cabeças	Conhecido	Pimenteiras	Cabeças	Conhecida	
	Pimenteiras-Poti	Hipotético	Pimenteiras	Poti	Conhecida	
	Pimenteiras- Pimenteiras	Hipotético	Pimenteiras	Pimenteiras	Conhecida	
	Longá-Poti	Hipotético	Longá	Poti	Desconhecida	
PARANÁ	Vila Maria-Alto Garças/Iapó	Hipotético	Vila Maria	Alto Garças/Iapó	Desconhecida	130
	Vila Maria/Furnas	Hipotético	Vila Maria	Furnas	Desconhecida	
	Ponta Grossa- Itararé	Conhecido	Ponta Grossa	Itararé	Conhecida	
	Irati-Piramboia	Conhecido	Irati	Piramboia	Conhecida	
	Irati-Rio Bonito	Conhecido	Irati	Rio Bonito	Conhecida	

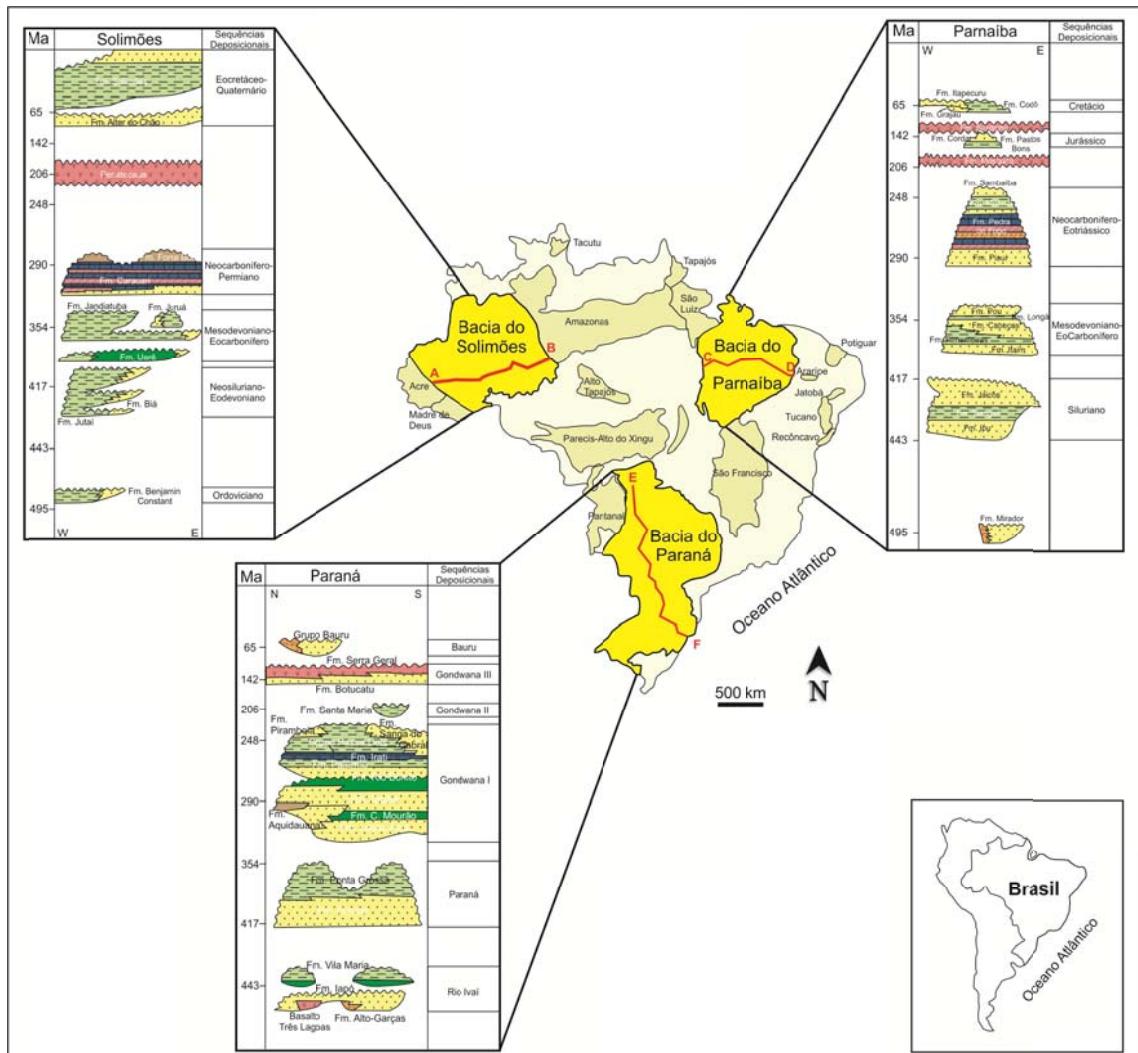


Figura 1 – Localização e cartas estratigráficas das Bacias do Solimões, Parnaíba e Paraná (modificado de Milani & Zalán, 1999). Linhas vermelhas indicam a posição das seções geológicas nas Bacias do Solimões (A-B), do Parnaíba (C-D) e do Paraná (E-F).

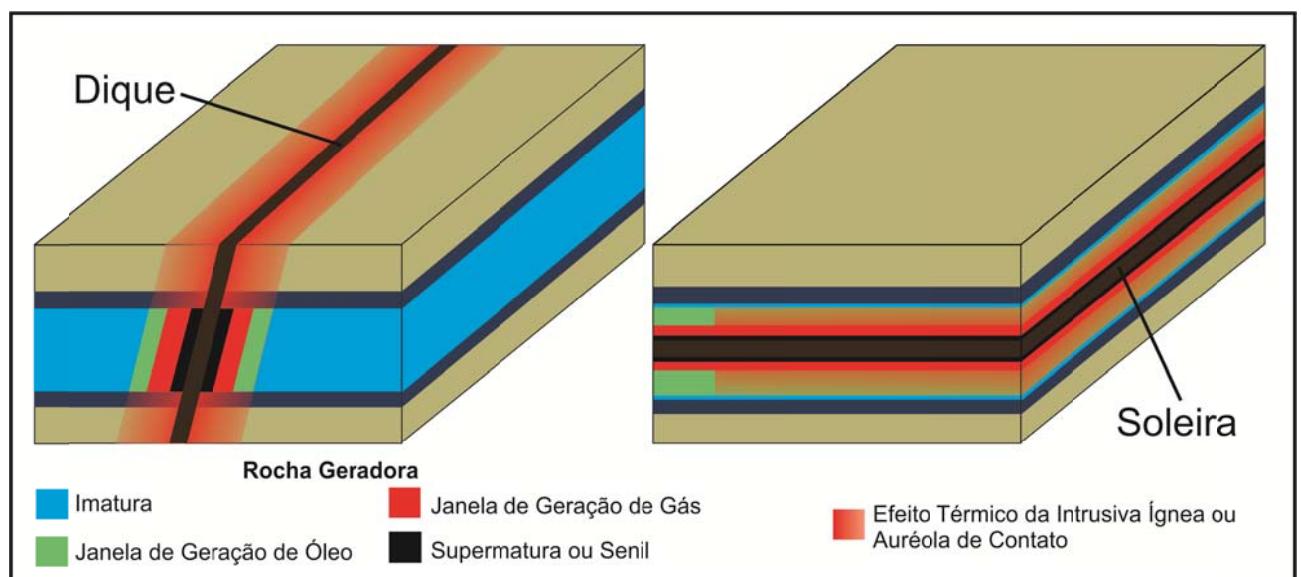


Figura 2 – Dimensionamento da janela de geração de óleo e gás com de acordo com a auréola de contato gerada por intrusão ígnea em forma de dique e soleira.

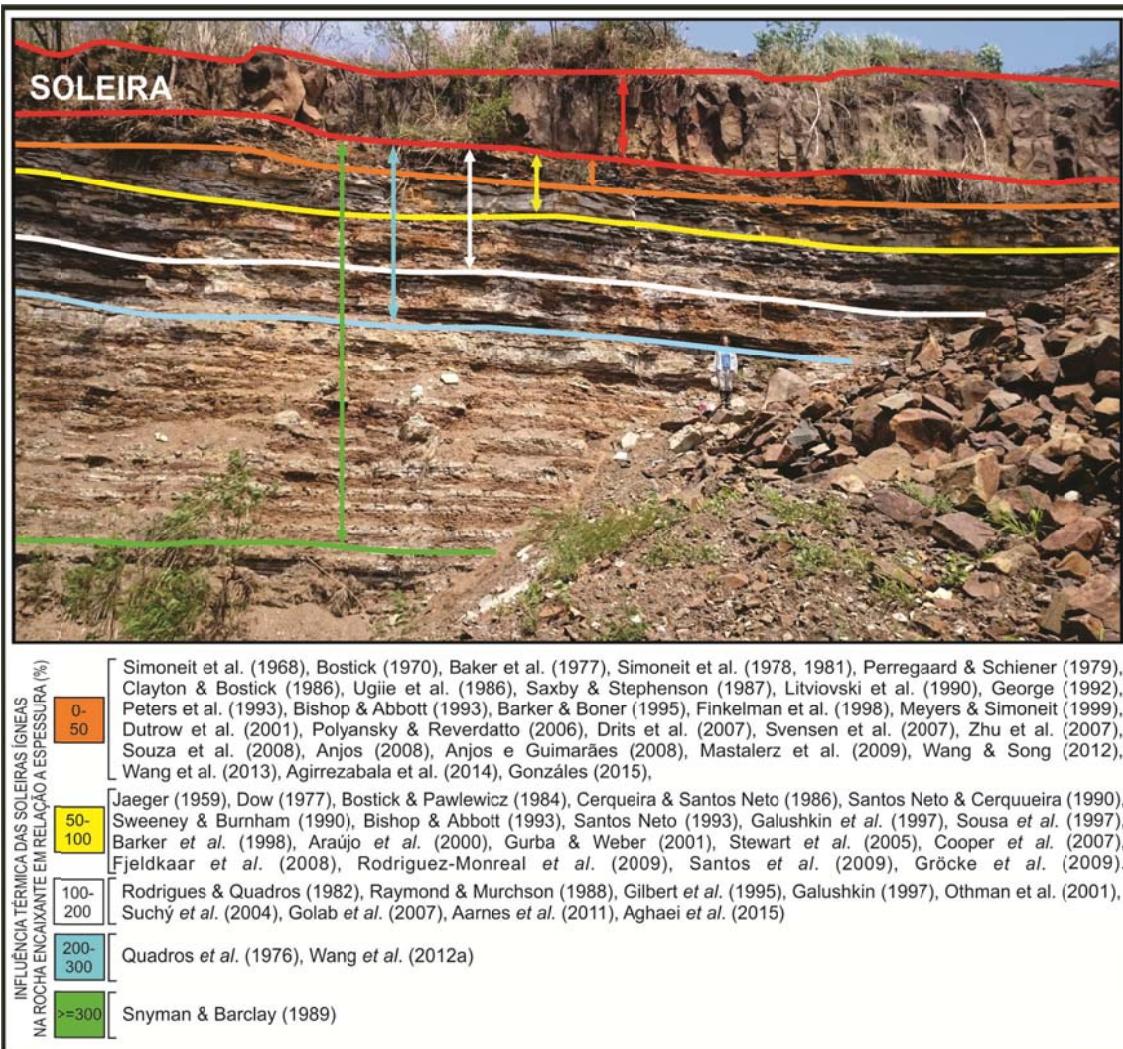


Figura 3 – Auréola de contato hipotética e sua relação com a espessura da soleira (ver Tab. 1).

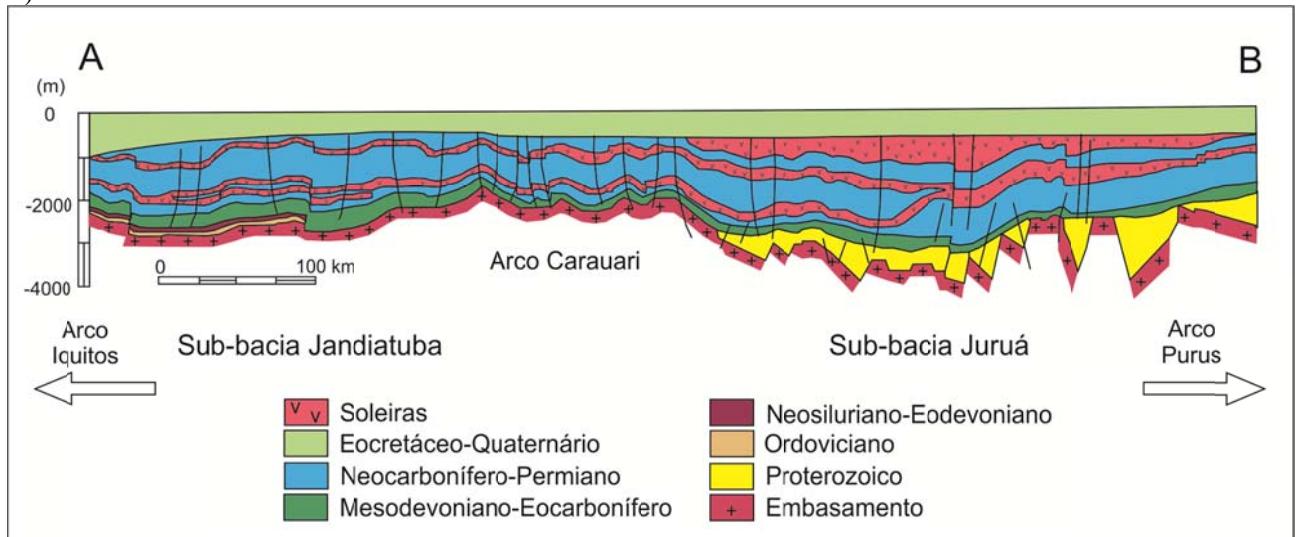


Figura 4 – Seção geológica esquemática da Bacia do Solimões (ver Fig. 1) mostrando as sequências deposicionais e as distribuições das soleiras nas rochas sedimentares (modificado de Eiras, 1999).

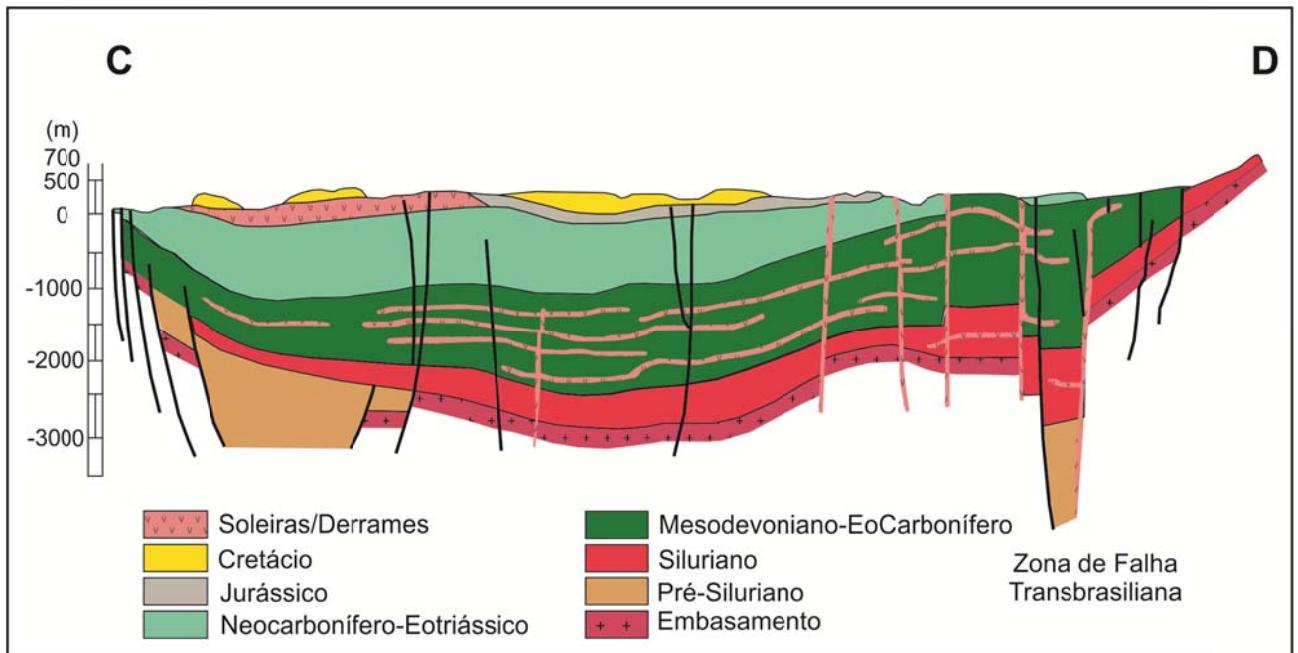


Figura 5 – Seção geológica esquemática da Bacia do Parnaíba (ver Fig. 1) mostrando as sequências deposicionais e as distribuições das soleiras nas rochas sedimentares (modificado de Góes *et al.*, 1990).

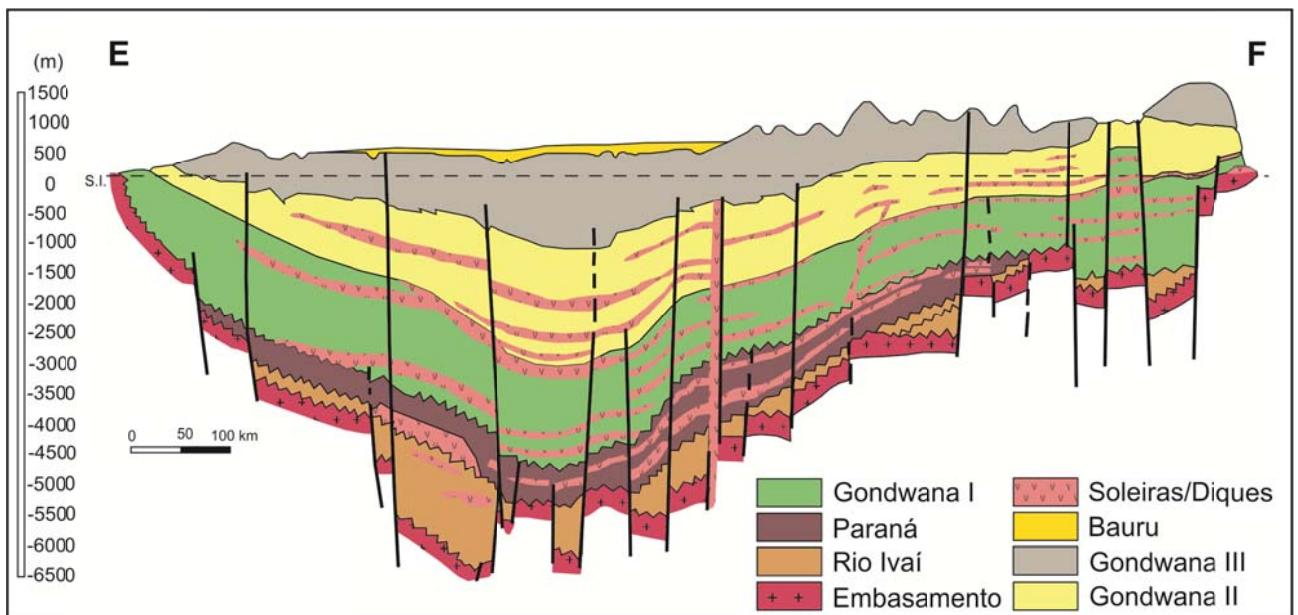


Figura 6 – Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná (ver Fig. 1) com as sequências deposicionais e as distribuições das soleiras nas rochas sedimentares (modificado de Milani & Zalán, 1998).

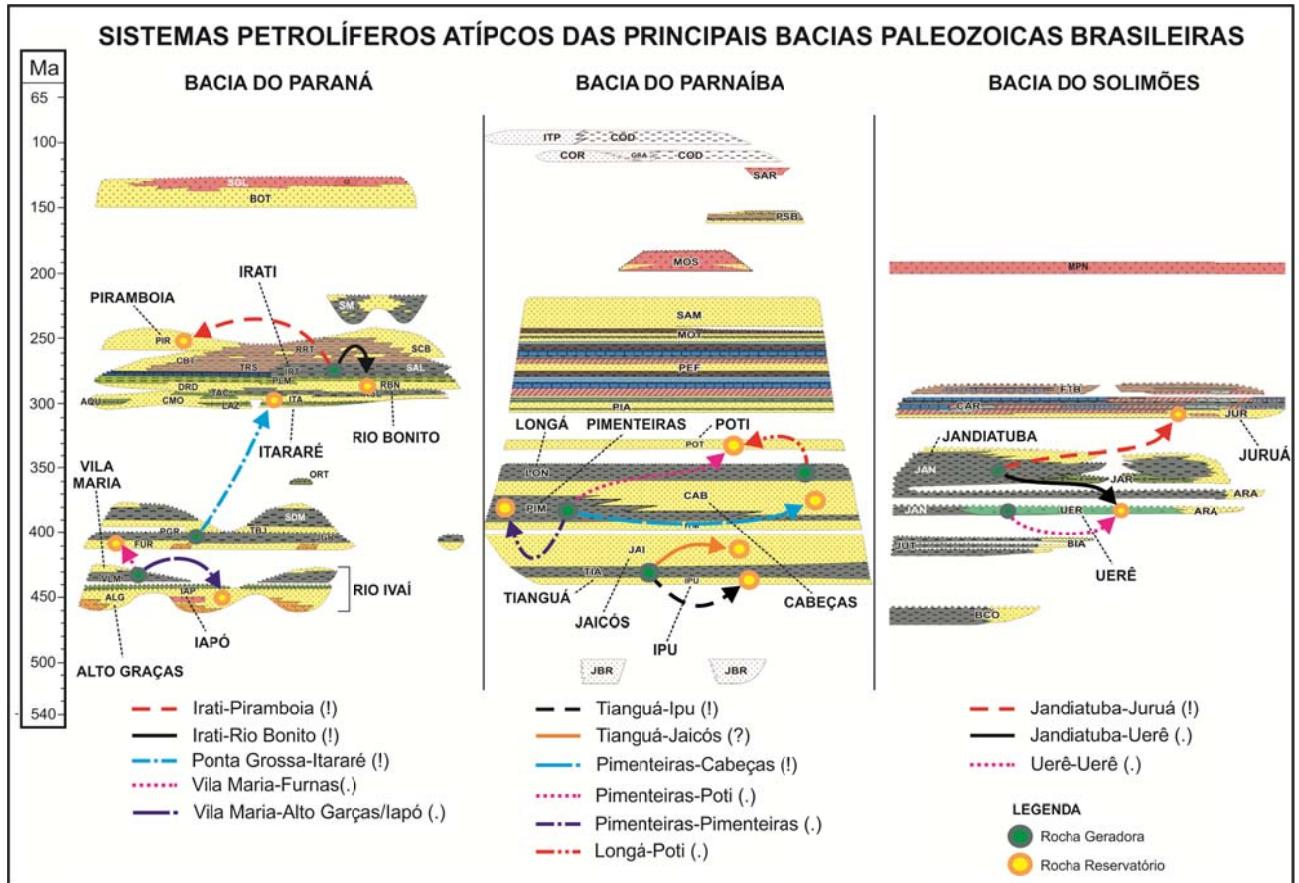


Figura 7 – Sistemas petrolíferos atípicos das principais bacias paleozoicas brasileiras (Solimões, Paraíba e Paraná).

6.3 Carta de Submissão e Manuscrito Submetido à revista *Geological Journal*

6.3.1 Carta de Submissão à revista *Geological Journal*

Geological Journal - Manuscript ID GJ-18-0131

Geological Journal

07/04/2018, 11:18

geioccari@hotmail.com;ana.mizusaki@ufrgs.br;sidney@ufpi.edu.br;derme@unb.br

07-Apr-2018

Dear Prof. Cioccari:

Your manuscript entitled "THERMAL EFFECTS IN PERMIAN SOURCE ROCK, PARANÁ BASIN, BRAZIL – EVIDENCES AND IMPLICATIONS IN ATYPICAL PETROLEUM SYSTEMS" by Cioccari, Giovani; Mizusaki, Ana; De Lima, Sidney; do Carmo, Dermeval, has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in Geological Journal.

Co-authors: Please contact the Editor-in-Chief Office as soon as possible if you disagree with being listed as a co-author for this manuscript.

Your manuscript ID is GJ-18-0131.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to ScholarOne Manuscripts at <https://mc.manuscriptcentral.com/gj> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc.manuscriptcentral.com/gj>.

Thank you for submitting your manuscript to Geological Journal.

Sincerely,
Geological Journal Editorial Office

6.3.2 Manuscrito Submetido à revista *Geological Journal*

THERMAL EFFECTS IN PERMIAN SOURCE ROCK, PARANÁ BASIN, BRAZIL – EVIDENCES AND IMPLICATIONS IN ATYPICAL PETROLEUM SYSTEMS

Giovani Matte Cioccari^{*a,b}, Ana Maria Pimentel Mizusaki^a, Sidney Lima Gonçalo^c, Dermeval Aparecido do Carmo^d

^aPost-Graduate Program in Geosciences. Geosciences Institute, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil – E-mail: ana.mizusaki@ufrgs.br

^bEngineering Center, UFPEL, Praça Domingos Rodrigues, nº 02, Porto, CEP 96010-440, Pelotas, RS, Brazil - E-mail: giovani.cioccari@ufpel.edu.br

^cChemistry Department, UFPI. Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, s/n, Iningá, CEP 64049-550, Teresina, PI, Brazil. E-mail: sidney@ufpi.edu.br

^dGeoscience Institute, UnB, Asa Norte, CEP 70910-900, Brasília, DF, Brazil. E-mail: derme@unb.br

*correspondence author

ABSTRACT

The thermal effect caused by magmatic events in sedimentary rocks is a widely discussed subject, particularly the influence of the contact aureole, considered as an atypical process of generation of hydrocarbons. The Irati Formation (Permian, Paraná Basin, Brazil) which has excellent source rock potential presents intrusions of sills of basic composition with different thickness, cropping out mainly in quarries. The main objective of this work is the determination of the contact aureole generated by emplacements in the Irati integrating both organic and inorganic geochemistry, as well as petrographic analyses. It is observed that the concentration of the major, trace and rare earth do not vary significantly, which suggests the absence of fluids percolation from sill, and heat dissipation only by conduction. The TOC, HI and S2 values reduce toward the proximity of the sill, indicating gradual increase of maturation, as observed also in the organic matter and biomarkers. Apparently, the vitrinite reflectance does not respond adequately to the thermal effect imposed, presenting suppressed values, with the SCI being the best organic parameter for the description of the thermal evolution. The results indicate a trend of increase of the thermal maturation in the organic matter in relation to the proximity of the sill. The stages of thermal evolution demonstrate that the overmature zone ranges from the contact with the sill to approximately 5.2 and 7.4 m and the oil window of 7.4 m up to 10.2 m. The results suggest that the contact aureole has approximately 1.5 times the sill thickness.

Key-Words: Contact Aureole, Atypical Petroleum Systems, Irati Formation, Paleozoic Basin, Intrusion Sill

1. INTRODUCTION

Magmatism occurs in different periods of the sedimentary basins evolution, especially in those with hydrocarbons. The knowledge of the magmatic rocks at different stages of the petrolierous systems is essential because they lead to structural and stratigraphic changes in the basins and, consequently, take part in the creation of both traps and reservoirs. Moreover, the low values of permo-porosity associated to magmatic rocks constitute caprocks and barriers for hydrocarbon migration.

However, a very important role is the generation of hydrocarbons by thermal effects of igneous emplacements in source rocks, denominated atypical generation (Magoon and Dow, 1994). The igneous emplacements modify the source rocks both in organic and inorganic parameters, in an interval denominated contact aureole.

Several studies have been carried out with the objective of identify oil and gas of thermal effect origin from igneous emplacements in enclosing rocks rich in organic matter (Zhu *et al.*, 2007; Aarnes *et al.*, 2011; Alalade and Tyson, 2013; Rateau *et al.*, 2013; Agirrezabala *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015; Svensen *et al.*, 2017; Sydnes *et al.*, 2018). In Brazil the importance of magmatic events for atypical generation must also be assessed, since the interior basins, though immature by sediment filling, can also generate significant volumes of oil associated to magmatic events (Araújo *et al.*, 2000).

The Paraná Basin is analyzed under this point of view due to the occurrence of source rocks affected by igneous emplacements. The Irati Formation (Permian), which is a potential oil source, is composed by shales rich in immature organic matter due to the burial in most part of the basin (Burjak, 1984; Santos Neto, 1993; Araújo, 2001). Moreover, it is affected by emplacement associated to the magmatism of the Serra Geral Formation, and the identification of a possible atypical generation process is still under discussion (Araújo *et al.*, 2000).

Studies have been carried out to assess the influence of the igneous emplacements in the source rock shales of the Irati Formation, however many aspects of the thermal effect on the enclosing rock are still poorly understood especially in relation to the integration of organic and inorganic parameters.

Previous studies on this formation have shown the thermal influence of igneous emplacements, based on organic geochemistry (Quadros, 1976; Cerqueira and Santos Neto, 1986; Santos Neto and Cerqueira, 1990; Araújo *et al.*, 2008; Souza *et al.*, 2008), transformation of clay minerals (Anjos *et al.*, 2010) and inorganic geochemistry (Santos *et al.*,

2009). Therefore, the innovative aspect of this work is the interpretation of the contact aureole resulting from magmatic emplacements in source rocks of the Irati Formation, in an approach that will allow to identify atypical generation processes that combine both organic and inorganic parameters. This will improve the understanding of this unit and the identification of areas with greater production potential, which can be applied to other sedimentary basins, especially Paleozoic ones.

2. GEOLOGICAL SETTING

The Paraná Basin lies in the central portion of the South American Platform (Fig. 1) and evolved during the Paleozoic and Mesozoic, being characterized by a thick package of volcano-sedimentary rocks. According to Milani (1997), six depositional sequences are identified in the Paraná Basin: Rio Ivaí (Ordovician–Silurian), Paraná (Devonian), Gondwana I (Carboniferous–Permian), Gondwana II (Triassic), Gondwana III (Jurassic–Cretaceous) and Bauru (Cretaceous) with thickness of about 7,000 m in the depocenter.

INSERT FIGURE 1

FIGURE 1 Map showing the Paraná Basin and its main sequences, the location of the quarries, well and outcrops studied (modified from Milani, 1997).

The Irati Formation (Fig. 2) lies in the Gondwana I Sequence, which is part of the Passa Dois Group (Permian), and spreads throughout the basin. The age of this unit was initially considered Late Permian, based on palynological data (Daemon *et al.*, 1970; Milani *et al.*, 1994). Zircons obtained from associated volcanic ashes, however, revealed an Early Permian age (Santos *et al.*, 2006).

INSERT FIGURE 2

FIGURE 2 Partial stratigraphic column of the Paraná Basin with the studied sequences (modified from Milani *et al.*, 2007a).

The Irati Formation was probably deposited in a huge epicontinental sea, but this proposal is still controversial since there are evidences of continental deposition in a lagoon or gulf with significant salinity variation (Barboza and Gomes, 1958; Mello *et al.*, 1993, Araújo, 2001). This unit was subdivided by Barboza and Gomes (1958) into Taquaral and Assistência Members. The Taquaral Member corresponds to the basal section, and it is composed by pelites with low organic content. The Assistência Member is a rhythmic succession of shales with high organic content, carbonates, chert nodules and bitumen.

The organic parameters of the shales of the Assistência Member indicate TOC between 8 and 13 wt%, S₂ around 30 kg HC/ton rock and with hydrogen index between 500 and 1,100 mg HC/g TOC, which confirm excellent source rock potential for this unit (Pádua, 1968;

Santos Neto, 1993; Mello *et al.*, 1993; Milani and Zalán, 1999; Araújo, 2001). The organic matter is composed basically by palynomorphs and amorphous organic matter with high fluorescence intensity, classified as kerogen I/II (Silva and Cornford, 1985; Araújo, 2001). These values are recorded predominantly in the shales of the eastern part of the basin in layers with more than 30 m thick (Santos Neto and Cerqueira, 1990).

The Irati Formation is immature in all parts of the basin, when considered only the burial criteria (Milani *et al.*, 2007b). The hydrocarbons related to this unit, especially those described in the basin edges, originated from the thermal effect caused by Cretaceous igneous emplacements sills, which are considered as the only mechanism of hydrocarbon generation in the Paraná Basin (Quadros, 1976; Burjak, 1984; Santos Neto, 1993; Araújo *et al.*, 2000; Araújo, 2001).

The igneous emplacements are associated with the Serra Geral Formation of the Gondwana III Sequence (Milani *et al.*, 2007a), which have tabular geometry and may reach 1,700 m thickness in the depocenter of the basin (Zalán *et al.*, 1991). It is a Cretaceous magmatism that occurs as an accumulation of spills from acidic to basic composition (Peate *et al.*, 1992; Nardy *et al.*, 2008), associating intrusive bodies as sills and dikes, especially in the Irati Formation (Fig. 2).

Oils generated in the Irati Formation have been identified in several parts of the basin (São Paulo State), such as in the sandstones of the Piramboia Formation in the region of Serra da Fartura and filling fractures and porosities in the carbonate rocks of the Irati Formation itself in the region of Domo de Pitanga, and in the sandstones of the Rio Bonito Formation. Oil and gas generation based on the pyrolysis of the shales of Irati Formation in an industrial scale is performed by Petrobras (Brazilian Oil Company) in São Mateus do Sul (Paraná State). The process is called Petrosix, where the fragmented rock suffer a pyrolysis process under 500 °C, converting the organic matter (kerogen) into oil and gas.

3. STUDY AREA

Quarries in the Irati Formation are suitable areas for this kind of study. The outcropping section presents sedimentary rocks, sills and oil exudations which allow the sampling with both lateral and vertical control (Fig. 3), and the identification of the contact aureole.

INSERT FIGURE 3

FIGURE 3 General aspect of the sill and sedimentary rocks of the Perolândia quarry (PRL) and they respective columnar profile with the sampling points.

The area chosen for this study is the north-northeast edge of the Paraná Basin where the Perolândia (PRL) and Assistência (ASS) quarries present the aforementioned characteristics (Fig. 3 and 4). The PRL quarry is located in the northeast of Perolândia municipality (Goiás State) and the ASS quarry, in the south of Rio Claro municipality (São Paulo State) with extraction of limestone for agriculture use and clays for the ceramic industry.

In the PRL mining, with height between 15 to 25 m, predominate expositions of the Assistência Member alternating centimetric layers of shales, marls and carbonates intruded by a sill of approximately 4.0 m thick (Fig. 3). In the ASS the mining packages of shales, marls and carbonates are intruded by an igneous sill of 0.7 m thick (Fig. 4).

For correlation purposes in the ASS quarry, information from the Stavias quarry (STV) have also been used, with a thick igneous intrusion delimited by seismic (Dourado *et al.*, 2013) and from a water well denominated Assistência, drilled by the Brazilian Geological Survey (CPRM). The STV outcrop has a sill with estimated thickness of 100 m and is placed near the ASS quarry. The Assistência well drilled near the ASS quarry presents data of depth, thickness and lithology of the formations, indicating the occurrence of an igneous sill of 122 m thickness with the top at 36 m depth.

INSERT FIGURE 4

FIGURE 4 General aspect of the sill and sedimentary rocks of the Assistência quarry (ASS) and they respective columnar profile with the sampling points.

4. MATERIALS AND METHODS

4.1 – Columnar profile

Profiles of the outcropping section have been elaborated for the PRL and ASS quarries based on the macroscopic description of the units, their respective thickness and sedimentary structures observed in the 1:100 scale (Fig. 4). The lithologic descriptions carried out during fieldwork are based on the texture, macroscopic structures and the use of HCl for carbonate identification.

4.2 – Sampling and sample preparation

In PRL quarry, 14 samples SCb were collected in the sedimentary sequence below the sill and in ASS quarry, 20 samples identified as PTC (Figs. 3 and 4). All the sampling follow a regular interval around 0.30 m in a vertical profile. In both quarries were also collected one sample of the sill intrusion. Afterwards, the samples have been photographed and described in macroscopic scales for the choice of the most suitable for geochemical and petrographic analyses.

The sedimentary rock samples were ground, sieved and quartering. Plugs were prepared for petrographic analyses with the fraction between 0.25 and 0.80 mm. The remaining of the sample was then ground into 200 mesh for inorganic and organic geochemical analyses. Petrographic slides were prepared with the sill samples. For analyses comparison, it was collected a sample from the Irati Formation in the south-central portion of the basin with no evidence of thermal influence of sills.

4.3–Organic Analyses

The samples were prepared for petrographic characterization and the analyses carried out at Laboratório de Rochas Geradoras e de Carvão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Mean random vitrinite reflectance (%R_v random) and bitumen measurements were carried out using a Leitz MPV3-SP microscope; 50/0.85 oil immersion objective.

For determination of the spores color index (SCI), the mineral fraction of the samples was dissolved in both HCl 37 % and HF 40 %, and the dense mineral fraction separated from the organic fraction by centrifugation in ZnCl₂ solution with density of 1.9 g/cm³, linear and crescent scales of 1 to 10, subdivided in intervals of 0.5 according to the maturation increase (Tyson, 1995; Traverse, 1988), at the Laboratório de Microfósseis do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

The kerogen measurement of the source rock was carried out through the TOC analyses in a LECO SC-444 with infrared detector and combustion at 1,300 °C at the Stractchem Services Laboratory. The assessment of the generation potential and thermal maturation of the source rock was obtained with the pyrolyser Rock-Eval 6 pyrolyser (Vinci Technologies) equipped with a flame ionization detector following heat isotherms between 150 and 650 °C at the Stractchem Services.

The organic extractions and analyses of the aliphatic fractions were done at the Laboratório de Geoquímica Orgânica da Universidade Federal do Piauí. The bitumen and oil was extracted from pulverized sample by Soxhlet extraction with dichloromethane for 48 h. After extraction, the bitumen was transferred to a rotary vacuum evaporator for solvent removal. Saturate, aromatic and NSO (resins and asphaltenes) fractions from both bitumen and expelled oil were separated in a Medium Pressure Liquid Chromatograph, equipped with a HPLC pump and SiO₂ column. The solvents used for separation of the fractions were *n*-hexane for the aliphatic fraction, *n*-hexane/toluene (60/40) for the aromatic fraction, and toluene/methanol (60/40) for the heterocomponents (NSO).

Aliphatic fraction of bitumen and whole expelled oil were run on a Hewlett-Packard 5890A gas chromatograph with a flame ionization detector. Samples were injected in the

splitless mode with hydrogen as carrier gas. The oven was programmed for an initial temperature of 55 °C for 2 min., followed by heating rates of 30 °C/min (55–190 °C), 1.5 °C/min (190–250 °C) and 2.0 °C/min to a final temperature of 300 °C. GC–MS analyses were carried out on aliphatic fractions from bitumen and expelled oils. The fractions were run on a gas chromatography Hewlett–Packard model 5890/II with a high-resolution capillary column model and JW Scientific DB-5 (30 m x 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 µm), connected to a HP-5870MSD mass spectrometer operating at 70 eV and selected-ion-monitoring (SIM). The SIM saturate analyses focused primarily on *m/z* 217 (steranes) and *m/z* 191 (terpanes).

4.4 – Inorganic Analyses

The analyses by X ray diffraction, both in total rock and in the fine fraction (FF< 2 µm), were developed at the Laboratório de Sedimentologia e Petrologia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. For the preparation of the X ray diffraction analyses, 5 g of pulverized samples are diluted in 50 ml of distilled water and with the use of a centrifuge the fraction smaller than 2 µm was separated. This fraction was put into two glass slides and dried under natural conditions. One slide is denominated regular and the other one inserted in a drier with ethylene glycol ($\text{CH}_2\text{OHOH}_2\text{OH}$). The drier was put in an oven at 60 °C for 8 h, resulting in a glycolate sample. After the diffraction analysis of the second slide, it was submitted for two hours at 500 °C, resulting in a calcined slide. The analysis of the diffractograms of regular material, the glycolate and the calcined identified the clay minerals present in the sample.

The geochemical analyses were performed at Acme Analytical Laboratories Ltd. (Canada) in ICP-OES (ThermoJarrell-Ash ENVIRO II Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) for large elements and by ICP-MS (Perkin Elmer SCIEX ELAN6000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) for trace elements. The detection thresholds for the large elements were around 0.01 % in mass, and 2.0 ppm for the Sc. The loss on incineration (LOI) was defined by the mass after calcination of the samples at 1,050 °C for two hours.

5. RESULTS

The columnar profiles (Figs. 3 and 4) show a rhythmic intercalation of centimetric layers of marl and carbonates, occasionally dolomitized, with nodules and rare layers of chert and shales, intruded by igneous sills. The sedimentary sequence is homogeneous with marls bearing macroscopic characteristic similar to the shales, being the difference among them observed only by the use of HCl.

The analysis of the fine fraction of the samples influenced by the sill indicated the presence of quartz, talc, illite and saponite, rare calcite, dolomite and traces of amesite, hexahydrite, gypsum and melanterite. Kunrath (2016) based both on petrographic analyses and X ray diffraction identified diopside, brucite, serpentine and talc in the ASS quarry, characterizing three zones of contact metamorphism as follows: pyroxene zone, serpentine zone and talc zone. The mineralogical composition of the samples without any intrusive thermal influence presents kaolinite, saponite and illite as main components, and chlorite and quartz as secondary ones.

The sills are tabular, with thickness between 0.7 and 4.0 m and with lateral continuity. The contact with the enclosing rock is conspicuous, without interaction features, though horizontal fractures without filling are common. They are rocks poorly altered and with hypidiomorphic fabric, occasionally subophitic in the Assistência quarry grading to pegmatoid, ophitic and subophitic textures in the sill of the Perolândia quarry. The mineralogy is composed predominantly by plagioclase (labradorite), augite and volcanic glass. As small components, olivine, titanite and magnetite, that is, they are diabase both in mineralogic and textural aspects.

The results of the chemical analyses of the samples from the sills and from the enclosing sediments are presented in the table 1 and figures 5 and 6. The sills present a small variation in the composition of the large elements with SiO_2 amount varying from 48.3 and 52.2 wt% and total alkalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) between 3.51 and 3.86 wt% which in the diagram TAS (Le Bas *et al.*, 1986) indicate the basalt field (Fig. 5), as previous analyses have demonstrated. The values of TiO_2 are higher than 2.0 wt% which, according to Bellieni *et al.* (1984) identify high TiO_2 and correlation with the north portion of the Serra Geral Formation.

INSERT FIGURE 5

FIGURE 5 TAS diagram (modified from Le Bas *et al.*, 1986) showing the chemical classification of the sills. For comparison, filled circles: sills (Machado *et al.*, 2005; Renner *et al.*, 2011) and empty circles: Serra Geral Formation flows, Paraná Basin (Machado *et al.*, 2005).

INSERT FIGURE 6

FIGURE 6 (a) The average trace elements of the basic sills and sedimentary rocks in the Perolândia and Assistência quarries, and (b) the average rare earth elements patterns of the basic sill and sediments from the Irati Formation in the Perolândia (PRL) and Assistência (ASS) quarries.

The concentrations of other major, trace and rare earths elements, are comparable with the values observed in the igneous sills of the Paraná Basin (Peate *et al.*, 1992; Machado *et al.*, 2005; Nardy *et al.*, 2008; Renner *et al.*, 2011).

In the sedimentary rocks the amount of SiO₂ varies from 45.3 to 63.0 % wt, with low Al₂O₃ (1.3 to 5.8 wt%) and CaO+MgO between 12.7 and 37.1 wt%, except in the sample PCT-20 with 51.6 wt% of CaO+MgO (Tab. 1). In relation to the concentrations of Al₂O₃, Ca₂O, MgO and MnO of the enclosing rocks, the amounts are variable and tend to the reduction of the concentrations of Al₂O₃, Ca₂O, MgO and MnO in the samples near the sill in the PRL quarry, and in the ASS quarry it is observed an increasing trend in the concentrations (Tab. 1).

TABLE 1 Major, trace and rare earth elements data from basic sills and sedimentary rocks (inorganic parameters) from the Assistência Member, in the Perolândia and Assistência quarries.

INSERT TABLE 1

The concentrations of the trace elements show agreement with the average distribution for the shales according to Taylor and McLennan (1985). However, the samples from both quarries present concentrations lower than the average for Ni, V, Rb, Nb, Hf and Th, and moderately above the average for the Pb (Tab. 1 and Fig. 6a).

The rare earth elements (REEs), according to chondrite-normalized patterns (Sun and McDonough, 1989), are presented in the table 1 and figure 6b. The sills show high concentrations of REEs (Σ REEs of 610.7 and 760 ppm) compared to average crustal values (Σ REEs = 143 ppm - Taylor and McLennan, 1985) and enrichment in lower rare earth elements (LREE).

The REEs of the sedimentary rocks present higher concentrations in the marls in relation to carbonates, especially in the samples SCb-14, PTC-06 and PTC-08. The sum of the concentrations vary between 65.1 and 424.7 ppm and the values are higher than those obtained by Santos *et al.* (2009) for the PRL quarry, and closer to the average for the shales (Taylor and McLennan, 1985). The average concentrations of the REE of the sediments were compared to the average concentrations for the shales, presenting a similar pattern with the LREEs and higher concentrations for the HREEs, demonstrating enrichment in LREEs compared to HREEs (Tab. 1 and Fig. 6b). The anomalies of Ce and Eu are slightly negative (Fig.6b) and observed in all sedimentary samples.

The petrography in the ASS samples indicate that the particulated organic matter is composed by phytoclasts and palynomorphs, both non-structured, and amorphous organic matter (AOM) with absence of fluorescence. The amorphous organic matter occurs as lumps with internal cavities and color varying from brownish to black in the samples close to the sill.

In the PRL samples the particulated organic content is also composed by phytoclasts, palynomorphs and AOM. In the samples near the contact with the sill it presents color varying from brownish to black. The amorphous organic matter is a secondary element presenting thick opaque lumps without fluorescence, independent of the distance of the sill. In the samples more distant of the sill, the particulated organic matter presents brownish color, evidencing the contact aureole imposed by the sill of the enclosing rock.

The total organic carbon (TOC) and Rock-Eval pyrolysis results of the sedimentary samples are given in table 2 and plotted in figure 7. The TOC values in the ASS samples are relatively constant and extremely low (<0.3 wt%), independently of the distance of the sill. For this reason, the pyrolysis Rock-Eval is justified only in the samples where the amount of TOC was >0.3 wt% (according to Peters and Cassa (1994) - Tab. 2), resulting in anomalous values, turning difficult the interpretation of the maturation and potential of generation.

TABLE 2 Organic geochemistry composition, biomarkers and maturity parameters from the Irati Formation, in the Perolândia and Assistência quarries.

INSERT TABLE 2

INSERT FIGURE 7

FIGURE 7 Chromatographic profile (*TIC*), mass chromatograms (*m/z* 191) and (*m/z* 217) showing the distribution of aliphatic hydrocarbons, terpanes and steranes, respectively, in the samples from the Perolândia quarry. See the table 3 for identification of the peaks.

TABLE 3 Peaks signature (Fig. 7) of the aliphatic hydrocarbons (*TIC*), terpanes (*m/z* 191) and steranes (*m/z* 217) identified in samples of the Perolândia quarry.

INSERT TABLE 3

The results of TOC reduce in the proximity of the sill in the PRL quarry, reaching the minimum value of 0.59 wt% when near to the contact. The results of the pyrolysis Rock-Eval present values of hydrocarbon, therefore, values of free hydrocarbons (S1) between 0.03 and

5.49 mg HC/g rock and potential generator of hydrocarbons (S2) between 0.03 and 12.45 mg HC/g of rock.

The hydrogen index (HI) presents extremely low values in the samples from both quarries, varying between 5 and 392 mg HC/g of TOC.

The PRL quarry shows a trend of TOC, S2 and IH values constant in relation to the distance of the sill, although present values extremely low in the samples closer to the sill (Tab. 2 and Fig. 7). The maximum temperatures of pyrolysis (Tmax) vary from 300 to 607 °C (Tab. 2), without correlation with values of the standards established by Espitalié *et al.* (1986) for determination of thermal maturation.

The determination of the thermal maturation through the vitrinite reflectance measurement was carried out in polished sections (plugs). In the samples of the ASS quarry organic particles of vitrinite were absent, which did not allowed the analyses. On the other hand, they were present in the samples of the PRL quarry, that permitted the vitrinite reflectance measurement (Rv) in this occurrence. The presence of bitumen also allowed the quantification of its reflectance (Rb), which is usually recalculated for the vitrinite equivalent reflectance (Rv_{eqv}) according to Schoenherr *et al.* (2007).

The values of $Rv\%$ and $Rv_{eqv}\%$ (Tab. 2) are higher in the proximity of the sill, and reduce when increase the distance from it. Therefore, in the samples 0.2 m (SCb-01) from the contact, the value is 3.06 % Rv and in the farther, the values are around 0.7 % Rv .

Another important parameter of maturation is the index of spores color (SCI), with values between 2 and 10 (Tab. 2) in the PRL quarry. In the proximity of the sill values between 9 and 10 have been recorded, decreasing gradually according to the distance from the contact, reaching the value of 2 in the farthest sample. Polens and spores were not recovered in the ASS quarry probably due to the higher thermal evolution.

Besides the petrographic parameters of maturation, geochemical parameters supply significant information on the thermal effect of the sill in the organic content of the source rock. The extractable organic matter (EOMs) in the samples from the PRL quarry vary from 0.2 to 15.4 mg/g of rock and in the samples of the ASS quarry they vary from 0.01 to 0.47 mg/g of rock, with peak of 3.56 mg/g of rock in the sample PTC-05. The dominant fraction in the EOMs of samples from the PRL quarry are the aromatic hydrocarbons (PAHs) and resin/asphaltenes (NSOs compounds), constituted between 70 and 90 % of the EOMs. The aliphatic hydrocarbon fraction (ALHs) corresponds to 10 to 30 % of the EOMs composition (Tab. 2) exception of the samples SCb-04 which is composed by 41.4 % of ALHs.

The profiles of the total aliphatic fractions (TIC) of the samples from the PRL quarry are presented in the figure 7 and the results show low proportion of *n*-alkanes compared to regular alicyclic isoprenoids, especially the pristane and phytane. The most abundant *n*-alkanes in the chromatographic profile are in the *n*-C₂₀ to *n*-C₃₀ band, showing well developed ramp due to the presence of an unresolved complex mixture (UCM) and values of carbon preference index (CPI) > 1.0. The chromatographic profile of the sample SCb-02 (Fig. 7) present high amount of the unsaturate aliphatic fraction (unresolved complex mixtures) represented not only by the ramp, but also by the low abundance of the saturated aliphatic fraction.

The samples SCb-07, SCb-11 and SCb-14 have a similar behavior in the chromatographic profile. However in the *n*-C₂₇ and *n*-C₃₀ band the samples SCb-07 and SCb-14 present a relative abundance of hopanes, demonstrating the accumulation of peaks in this part of the profile. The terpanes distribution in the aliphatic fraction of the samples is indicated by the chromatograms of masse of the figure 7 (*m/z* 191) and table 3. The chromatographic profiles of masses are homogeneous for the terpanes showing the presence of tetracyclic terpanes in C₂₄, gammacerane, C₂₉ and C₃₀ moretanes, C₂₅ norhopane, homohopanes and homomoretanes of C₃₁ to C₃₅, only with variations in their concentrations. The isomers of homopanes of C₃₁ to C₃₅ are the most abundant in the samples that are more distant from the igneous emplacement, being the homomorethane C₃₂ isomers predominant over the remaining ones, possibly due to thermal influence.

The Ts/Tm and Ts/Ts+Tm ratio that are maturation parameters in the analyzed biomarkers vary from 0.64 to 9.07 and 0.69 to 0.90, respectively. The hopane/sterane ratios vary from 1.12 and 3.01.

The sample SCb-02 is relatively enriched with hopanes C₂₉ and C₃₀ compared to the other substances, high abundance of tricyclic terpanes of C₂₁ to C₂₆, higher abundance of tetracyclic terpanes in C₂₄ compared to the pentacyclic terpanes when in the remaining samples, inverted Ts and Tm and absence of the complete profile of homomoretanes of C₃₁ to C₃₅ (Fig. 7).

The distribution of steranes of the aliphatic fraction of the samples are presented by the mass chromatograms in the figure 7 (*m/z* 217) and table 3. In general terms, the steranes are present in low abundance, characterized by the baseline noise, especially in the samples SCb-02 e SCb-11. The C₂₇ steranes predominate over the C₂₉ ones, presenting C₂₇/C₂₉ ratio between 0.93 and 1.59. The ratio that represent the thermal maturation C₂₇20S/C₂₇20S+C₂₇20R, C₂₉20S/C₂₉20S+C₂₉20R and C_{29αββ}/C_{29αββ}+C_{ααα} vary between 0.14 and 0.33, between 0.07 and 0.35 and between 0.0 and 0.14, respectively (Tab. 2).

The thermal evolution based on molecular parameters are presented in the figure 8, where the Pr/Ph ratio have values lower than 0.6, while the Pr/*n*-C₁₇ and Ph/*n*-C₁₈ ratio present values varying between 0.49 and 1.88 and between 1.41 and 6.93, respectively. The *plot* of the Pr/*n*-C₁₇ and Ph/*n*-C₁₈ ratio (Fig. 8) demonstrate a homogeneous distribution and a suggestive alignment of values, in agreement with the distance between the samples and the contact with the sill.

INSERT FIGURE 8

FIGURE 8 Diagram indicating the increase of the thermal evolution caused by the igneous intrusion in the samples of the Assistência Member of the Irati Formation in the quarry Perolândia, based in biomarkers and *n*-alkanes. Pr/*n*-C₁₇:2,6,10,14-Tetramethylpentadecane/normalalkane C₁₇; Ph/*n*-C₁₈:2,6,10,14 Tetramethylhexadecane/normal alkane C₁₈; Ts/Ts + Tm: C₂₇ 18α(H),21β(H)-22,29,30-Trisnorneohopane/C₂₇ 18α(H),21β(H)-22,29,30-Trisnorneohopane+C₂₇ 17α(H),21β(H)-22,29,30-Trisnorhopane; C₂₉αββ/C₂₉αββ+C₂₉ααα:C₂₉5α,14β,17β(20R+20S)/C₂₉5α,14β,17β(20R+20S)+C₂₉5α,14α,17α,(20R+20S); C₂₉20S/C₂₉20S+C₂₉20R:C₂₉5α,14α,17α(H)(20S)/C₂₉5α,14α,17α(H)(20R)+C₂₉5α,14α,17α(H)(20S); C₃₂S/C₃₂S+C₃₂R:C₃₂17α,21β-bishomohopane(22S)/C₃₂17α,21β-bishomohopane(22S)+C₃₂17α,21β-bishomohopane(22R); SCI: Spore Coloration Index.

6. DISCUSSION

The contact metamorphism resulting from the heat dispersal of the sill can promote lithologic and textural changes in sedimentary enclosing rocks, creating a new mineral paragenesis or new textures related to the metamorphism. The enclosing of the sills in the ASS and PRL quarries usually do not present visible macroscopic changes. The exception is in the ASS quarry where the carbonates in the contact with the sill present beige color gradating toward green. Kunrath (2016) associates the green color to a process of serpentinization resulting from the contact metamorphism.

The existence of considerable amount of oil and bitumen filling the fractures and pores in carbonates and also impregnated in outcrops walls (Fig. 9), suggests the occurrence of atypical generation of hydrocarbon by the heat dispersal in the sills.

The enclosing rocks are of fine granulometry, rich in organic matter and with incipient foliation and, therefore, described, initially as shales. Notwithstanding, when the chemical composition is taken into account, most of the samples (Tab. 1), has low content of Al₂O₃ and SiO₂ and significant contribution of CaO+MgO, a composition that holds some discrepancy compared to typical shales (Taylor and McLennan, 1985). This indicates that these samples, due to their chemical composition, should be classified as marls instead. Moreover, the results

obtained with the granulometric analysis shows that the samples are composed basically by quartz in the fine sand fraction and silt as main component, and clay minerals as secondary components, being the results similar to the X-ray diffraction.

INSERT FIGURE 9

FIGURE 9 Evidences of atypical generation in the Assistência and Perolândia quarries identified by (a) oil impregnated in the quarry walls; (b) oil filling the carbonate rock pores (Kunrath, 2016); (c) and (d) oil in fractures (photos by the author).

Samples with CaO amount higher than 40 % were denominated carbonates and those with high amount of MgO are dolomites. The Al/Si ratio for samples of the PRL and ASS quarries is very low (0.02-0.26 wt%) suggesting that the SiO₂ has another source besides the clay minerals, and can be associated either to the quartz or the chert of samples. The chert present in significant amount in the samples of the Irati Formation has been described since the first studies in the Paraná Basin (Washburne, 1939; Amaral, 1967). Calça *et al.* (2012) connects the chert to the silicon permineralization in the early diagenetic stages due to the bioprecipitation of silicon.

The Al₂O₃ amount is linked to the trioctahedral smectite named saponite which has more aluminium in relation to other clay minerals and is generally considered as a result of the reaction between detrital minerals and solutions rich in Si and Mg (Jones and Galan, 1988). The low content of Al₂O₃ in the samples from both quarries is only considered as consequence of the presence of saponite, refuting an origin linked to igneous intrusions, since all the sedimentary sequence has low content of aluminous clay minerals. Similar results were obtained by Anjos *et al.* (2008, 2010).

The high concentrations of MgO obtained in the chemical analyses reflect the mineralogy composed by the association between smectite, talc, dolomite and traces of epsomite, hexahydrite, melanterite, typical of precipitation under high salinity, reducing environment, alkaline pH and high environmental temperatures. The presence of dolomites results from the deposition of carbonates that, associated to the percolation of Mg²⁺ ions from the sea water substitute in part the Ca by Mg, prompting the dolomitization (Amaral, 1975).

The concentration of MgO in the marls might be the result of the remobilization of this element from the dolomitic rocks by the action of percolating fluids (H₂O, CH₄ and CO₂) originated from thermal effect of the igneous intrusion. These fluids in high temperature and pressure that percolate by lithologies, removing the Mg from the dolomites to the marls, creating magnesian minerals as suggested by Amaral (1975). The origin of these fluids is

associated to the action of the thermal effect of the sill, breaking chemical structures of hydrated minerals and cracking the organic content of the rock, generating H₂O and CH₄, CO₂, respectively (Aarnes *et al.*, 2010, 2011).

The Fe₂O₃ has major contribution in the samples of the ASS quarry (Tab. 1), although the concentrations in both quarries are lower than the descriptions for typical shales (6.5-7.4 wt% according to Taylor and McLennan, 1985). The presence of Fe₂O₃ in the samples was associated mainly to clay minerals and pyrite, and secondarily to the melanterite which constitute the sedimentary rocks.

The Eu and Ce show slight negative anomaly in the samples of sedimentary rocks of the ASS and PRL quarries (Fig. 6b). In marine environments the negative anomaly of Ce might be linked to the oxidative elimination by bacterial action during the warmest periods of the year (Moffett, 1990, 1994) or the presence of MnO₂ in the environment (De Carlo *et al.*, 1998). Negative anomalies of Eu in the samples are also observed and are possibly linked to source area of siliciclastic sediments originated from both mafic and ultramafic rocks. Similar results were observed by Anjos *et al.* (2010).

In the marls the results of trace elements and Σ REEs show a trend of increase according to the distance from the intrusions, which suggests remobilization of trace elements and REE from the sedimentary rocks closer to the sill. However, the results demonstrate a depositional environment with more saline waters, since in both quarries there is a reduction in the thickness of the marl layers and increase in the carbonate ones toward the top of the formation. The low concentrations of REE observed in the sample PTC-20 is the result of the decomposition of carbonate rock. Taylor and McLeman (1985) show that rocks and carbonate minerals present low concentrations of REE and negative anomalies of Ce, and a similar pattern has been observed in both quarries.

The Sr/Ba ratio of the samples is between 1.81 and 4.21, therefore higher than 1, indicates lithologies precipitated in high salinity lacustrine environment or marine one.

The presence of talc in the samples of the PRL and ASS quarries and its crystallinity increase toward the contact with the sill suggests that the enclosing rock suffered thermal effect (Anjos *et al.*, 2010; Kunrath, 2016). In environments with high concentration of silicon and magnesium, high salinity and alkaline pH, occurs magnesian silica gel (Rodrigues and Quadros, 1976; Santos Neto, 1993; Mello *et al.*, 1993; Amaral, 1975). In the Irati Formation the diagenetic alterations of the magnesian silica gel can result from the intrusion heat, generating talc as a product.

The concentration of the major elements, traces and rare earths of the samples of the PRL and ASS quarries present small changes in their concentrations, except the Mg, which probably is related to the reworking of this element from the dolomitic rocks to siliciclastic ones. The remobilization can be the result of the action of fluids (H_2O , CH_4 e CO_2) from the mineral dehydration and cracking of the organic matter by the thermal effect.

The original organic composition of the Irati Formation is amorphous organic matter of algal origin, decomposed by bacteria with strong fluorescence (Silva and Cornford, 1985; Santos Neto, 1993, Araújo, 2001). The low amount of organic matter associated to the absence of fluorescence in the samples of the ASS quarry results from the thermal effect caused by the intrusion, showing advanced stage of thermal evolution independently of the distance of the intrusive sill, similarly to the results of Souza *et al.* (2008).

In the PRL quarry, the petrographic analyses show the residual organic matter with inner cavities filled with bitumen and pyrobitumen. The pyrobitumen is abundant in the samples closer to the igneous sill, while the bitumen predominates in the farthest ones. The increase in the volume of bitumen present in the farthest samples promotes the interaction between the bitumen particles, creating straight contacts. The increase in the volume of bitumen and the presence of straight contact between the particles were interpreted as indicators of the thermal effect caused by the intrusion of the sill.

Besides the cavities filled by bitumen and pyrobitumen, there is strong green and yellow fluorescence associated to the resin of the material of the polished section, that demonstrates the presence of oil in the mineral matrix of the samples. The green and yellow color suggests that the resin used for the slides preparation was impregnated by oil, possibly due to the huge amount of oil present during the sample preparation.

The ASS and PRL quarries present TOC content considerably low (Tab. 2 and Fig. 10). The Irati Formation (Assistência Member) in the north of the basin presents usually values between 1.0 and 13.0 wt% (Santos Neto, 1993; Araújo, 2001; Souza *et al.*, 2008), with peaks of up to 30.0 wt% (Pádula, 1968). The significant reduction in the TOC content of the analyzed samples is associated to the thermal impact caused by the intrusion, which promotes the generation of hydrocarbons and CO_2 by the thermal cracking of the organic matter, reducing the values of TOC, especially in the ASS quarry.

INSERT FIGURE 10

FIGURE 10 Organic geochemical data and maturation evaluation below sill intrusion in Irati Formation (Assistência Member) in the Perolândia quarry.

The hydrogen index values (HI) are relatively low in the PRL quarry and reduce even more in the ASS quarry ASS (Fig. 10 and Tab. 2). In the ASS quarry it was not possible determinate the source rock potential and the thermal maturation through the data obtained by Rock-Eval due to the narrow values of TOC except in the samples PTC-17 and PTC-20 due to its organic composition. The S1, S2 and EOMs content in the samples closer to the sill suggest the generation and expulsion of hydrocarbons in all samples of the studied interval. Agirrezabala *et al.* (2014) observed that the TOC, HI, S1 and S2 in shale samples affected by the igneous intrusion are extremely low. A similar pattern has been observed in the present study.

The Tmax is a geochemical parameter for measurement of maturation in source rocks (Espitalié *et al.*, 1986; Tissot and Welte, 1984) and reflects the intervals of source rock in the immature zone (between 400 and 435 °C), mature zone (435 to 465 °C) and overmature (>465 °C). In the samples it is observed an anomalous trend in this parameter (Tab. 2), with very low (<400 °C) and very high (>500 °C) values. This indicates, possibly, the strong depletion of the source rock potential of the rock (S2) caused by the thermal effect of the intrusion, influencing the reliable determination of Tmax values from the data of pyrolysis through the S2 peak. These results are similar to the obtained by Souza *et al.* (2008) in this same locality.

In the ASS quarry, the extremely low values of TOC, HI, S1 and S2 obtained in the farthest samples of the sill (~8.0 m, Fig. 4) suggest severe depletion caused by the thermal influence. However, these results are not in accordance with a possible contact aureole originated by an igneous emplacement with 0.7 m thick. The results of thermal maturation obtained in the ASS quarry suggest the existence of a thick sill in subsurface in the study area. Data of the core Assistência drilled near the study area indicate a sill in subsurface with approximately 122 m thick, buried at 36 m. Near to the study area there is also exploration of basalt in the Stavias quarry, with outcropping thickness of about 80 m. According to the geological evidences from the Stavias quarry and the Assistência color, and correlation with the study area (Fig. 11), it is possible to suppose that they are a single huge igneous body with wide lateral continuity present in the study area. It has, possibly, dissipated intense heat to the source rock of the Irati Formation in the study area.

INSERT FIGURE 11

FIGURE 11 Possible correlation between the (a) Assistência well; (b) Assistência quarry; (c) Stavias quarry.

Vitrinite have not been recorded in the samples of the ASS quarry and, consequently the reflectance could not be measured. In the PRL quarry, the value of 3.06 % Rv of the sample SCb-01 collected 0.2 m from the contact is considered low for the proximity of the sill, while values around 0.7 % Rv in the farthest samples of the sill suggest maturation above the expected levels for this interval. Similar patterns were observed by Souza *et al.* (2008) in the Irati Formation and by Othman *et al.* (2001) in the Goonbri Formation (Gunnedah Basin, Australia).

The percolation of fluids due to the pressure increase associated to the fluids heating (H_2O , CH_4 and CO_2) present in the pores of the enclosing rocks can be cause of the low $Rv\%$ values, causing the absorption by the vitrinite of fluids thermically created under high pressures, with several structural reorganization such as the reduction or aromaticity, reducing the transformation of vitrinite, and inhibiting their structural reorganization and stabilizing the reflectance values. In the farthest samples with values higher than the expected, the percolation of hot fluids can accelerate the structural reorganization of the vitrinite or cause changes in the van der Waals forces or in the hydrogen bonds between the molecules (Waples, 1984), increasing the vitrinite at low thermal evolution.

Low values of vitrinite reflectance (also called retardation) observed in geologic systems with presence of igneous emplacement can have several origins. The most common is related to the perhydric or suppressed vitrinite (Durand *et al.*, 1985; Raymond and Murchison, 1991; Mukhopadhyay, 1994; Othman *et al.*, 2001; Borrego *et al.*, 2006), however it can result from the fast warming, as occurs in igneous intrusions (Simoneit *et al.*, 1981; Peters *et al.*, 1991; George, 2002; Zhu *et al.*, 2007). Another option is related to several structural reorganizations through the cracking of aromatic structures of vitrinite by reactions between the organic matter and the carbon monoxide created in the contact with the intrusion (Baker *et al.*, 1998; Hubred, 2006), or by the pressure which influences the organic matter maturation by its influence on the thermal properties of the source rock (McTavish, 1998; Huinjun *et al.*, 2004).

Different from the values of vitrinite reflectance, the SCI values have good correlation with the maturation imposed by the sill in the Irati Formation as observed by Souza *et al.* (2008). Near to the sill, the values are relatively high and decrease homogeneously along all the sampled profile (Fig. 10). For Permian sedimentary rocks the passage from the immature to the mature zone is defined by SCI values of 3.0 to 3.5, and from the mature to the overmature, between 8.5 and 9.0 (Barnard *et al.*, 1981). Even though the SCI values obtained in this study is consistent with the thermal effect of the intrusive in palynomorphs, the results do not have

good correlation with maturation parameters obtained by the other techniques used. Possibly the main cause is the circulation of fluids created by the thermal effect of the igneous intrusion.

The absence of organic extract (EOMs) in the ASS quarry is indicative of a very high thermal evolution, which suggests that the kerogen was under strong thermal influence of the sill, generating gaseous hydrocarbons which afterwards migrated from the source/reservoir rock. The samples of the quarry PRL have variable EOMs content and do not present a reduction trend toward the sill. Studies carried out in the Basque-Cantabrian Basin (Spain) demonstrate that the EOMs diminish toward the igneous intrusion (Agizerrabala *et al.*, 2014). However, the kerogen is strongly altered by the reduced presence of amorphous organic matter and absence of fluorescence. The stages of thermal evolution observed in the kerogen cannot be compared to the results obtained in the EOMs. Similar results observed by Souza *et al.* (2008) for samples of the Irati Formation, indicate the occurrence of migration in the reservoir/source rock during the thermal maturation.

In the chromatographic profiles of the samples of the quarry PRL, the *n*-alkanes more abundant are in the band of *n*-C₂₀ to *n*-C₃₀, with a well developed ramp by the presence of an unsolved complex mixture resulting from the accumulation of hydrocarbons with double and triple bounds (Fig. 7) and CPI results CPI<1 (Tab. 2), characterizing high thermal suffered by the organic content present. Some studies demonstrate that the predominance of *n*-alkanes of low molecular mass, with maximum between *n*-C₁₀ and *n*-C₁₂ in chromatographic profiles are characteristic of high thermal evolution (Schiener and Perregard, 1981; Clayton and Bostick, 1986; George, 1992), although these characteristic are not observed in the samples of the PRL quarry.

All the samples analyzed present more phytane than pristane, low proportions of tricyclic terpanes, high relative proportion of gammacerane and the isoprenoid regular *i*-C₂₅ indicating conditions of high salinity of the depositional environment. The presence of tetracyclic terpanes in C₂₄, though in low proportions, suggest contribution of continental organic matter. The distribution of the homopanes of C₃₂ to C₃₅ indicates deposition of organic matter in a marine environment highly reductor, according to Trendel *et al.* (1982), Santos Neto (1993), Mello *et al.* (1993) and Araújo (2001).

Low values of the Pr/Ph ratio (Tab. 1) were observed in the samples of the Perolândia quarry (< 0.6), and a similar pattern was described by George (1992) and Othman *et al.* (2001) in source rocks intruded by igneous sill. The Pr/Ph ratio usually increases with the maturity (Powell and McKirdy, 1975) and can be related to the pristane formation induced by

maturity (Püttmann and Ekerdt, 1989; Requejo, 1994). In hydrous pyrolysis experiments carried out on shales of the Irati Formation (Franco *et al.*, 2010), the Pr/Ph ratio of the samples without thermal influence is close to 1.5 and, with the increase in the thermal evolution it reaches approximately 2.0. Although the conditions of high salinity of the depositional environment of the Irati Formation reflect the interaction of the precursor organisms of the phytol with the environment (Santos Neto, 1993; Mello *et al.*, 1993), probably the low values obtained in the shales of the quarry PRL, are directly related to the fast heating caused by the sill. Simoneit *et al.* (1981) suggest that the Pr/Ph ratio tend to zero towards the sill contact and the enclosing host rock, that is, reduces according to the increase of the thermal effect similar to the pattern obtained in this work.

The Ts/(Ts+Tm) ratio is a source-dependent maturity parameter (Seifert and Moldowan, 1978; Moldowan *et al.*, 1986) and of the maturity increase in samples with similarity of organic facies (Peters *et al.*, 2005). In relation to the source, high ratios of the analyzed samples are typical of bitumen obtained in shales deposited in hypersaline paleoenvironment (Fan Pu *et al.*, 1987; Rullkötter and Marzi, 1988) and can increase in marine depositional environments with very low Eh (Moldowan *et al.*, 1986). Under the maturity perspective, Raymond and Murchison (1992) believe that the Ts/(Ts+Tm) ratio is a weak indicator of maturity in source shales heated by igneous intrusions. Franco *et al.* (2010) demonstrated the Ts/(Ts+Tm) ratio for the Irati Formation tend to diminish according to the gradual increase of the thermal evolution. In samples of the Irati Formation in the PRL quarry, the high Ts/(Ts+Tm) ratio can be related to the hypersaline anoxic marine restrict depositional environment and not related to thermal effect of the sill.

The PRL quarry samples present low relative proportions of tricyclic terpanes, as previously registered by Santos Neto (1993) for the Irati Formation. This pattern suggests that the organic matter is associated to a depositional environment not favorable to the development of a type of a specific type of bacteria that present these substances in their lipidic membrane (Ourisson *et al.*, 1982; Santos Neto, 1993). The presence of tricyclic terpanes is particularly useful for the identification of mature samples (George, 1992; Othman *et al.*, 2001), since they are highly resistant to thermal maturation compared to the homohopanes (Aquino Neto *et al.*, 1983) and are generated from the kerogen in high thermal maturity independent of the organic origin (Ourisson *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1989; Peters *et al.*, 1990; Peters and Moldowan, 1993). The predominance of tricyclic in the sample SCb-02 and the low relative abundance of the remaining substances suggest that the samples

experienced high thermal evolution, as indicated by its close proximity with the emplacement, corroborating the other results obtained.

Immature samples of the Irati Formation present predominance of steranes C₂₉ over C₂₇, and after the maturation in different phases of the thermal evolution demonstrate inversion, with predominance of steranes C₂₇ over the C₂₉, both in the oil and in the bitumen (Franco *et al.*, 2010). Similar results are found in the chromatographic profiles of the steranes masses in the analyzed samples, with predominance of C₂₇ substances compared to the C₂₉ ones (Fig. 7), which suggests that samples undergone high thermal evolution. The significant decrease in the relative abundance of pentacyclic terpanes in relation to tricyclic and tetracyclic terpanes, the isomers 17 β (H), 21 α (H) and the homopanes (C₃₁ and C₃₂) demonstrate a progressive reduction in relation to the isomers 17 α (H), 21 β (H), Tm reducing relatively in relation to the Ts, until these isomers reach similar abundances and typical of the steady increase of the thermal evolution of the organic content of the samples.

The isomers 20S/(20S+20R) ratio in C₂₉ steranes is usually compared with the maturity of the kerogen (Seifert and Moldowan, 1978; Marzi and Rullkötter, 1992). The samples of the PRL quarry presented reversion in the ratio of these isomers (Tab. 2), results similar to the observed in the pyrolysis of the organic matter (Lewan *et al.*, 1986; Rullkötter and Marzi, 1989; Abbott *et al.*, 1990; Peters *et al.*, 1990), although Moldowan *et al.* (1986) argues that the anomalous values in this ratio have origin in the variation of the organic facies. The reversion in the index of this molecular parameter with the increase in the maturity (Fig. 7 and 8) is interpreted as result of the relative stability of the isomers under different temperatures and warming (Raymond and Murchison, 1992; George, 1992), that is the index of the biomarkers did not reach the equilibrium in high taxes of heating, even when the samples reached levels of thermal evolution where this pattern is expected, which is, therefore, a plausible explanation for the preferential destruction of the isomer 20S in high stages of thermal evolution.

Some molecular parameters of maturation tend to diminish their ratios with high thermal evolution caused by the igneous intrusion, as is the case of the C₂₉ $\alpha\beta\beta$ /C₂₉ $\alpha\beta\beta$ +C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ and C₂₉20S/C₂₉20S+C₂₉20R ratio. The figure 8b presents the plotting C₂₉20S/C₂₉20S+C₂₉20R *versus* Ts/Ts+Tm, showing the concentration of both ratio in a specific point of the graphic except in the sample SCb-02. A similar pattern is observed in the figures 8c and 8d, demonstrating that the thermal evolution influenced deeply the biomarkers, turning the obtained ratio not significant for the determination of the thermal evolution of the source rock.

The figures 8e and 8f present a plotting of the SCI *versus* Ts/(Ts+Tm) and C₂₉20S/(C₂₉20S+ C₂₉20R). The thermal evolution presents a linear distribution, evidencing the degree of thermal maturation of the samples. The anomalous behavior of most of the molecular parameters of maturation in the samples SCb-01 and SCb-02, demonstrates that they do not respond adequately for samples with high stages of thermal evolution, as indicated by the inversion of values in this conditions.

The results obtained in the samples of the ASS quarry demonstrate high thermal evolution, placing all the studied interval in the over-mature phase of the hydrocarbon generation, showing the influence of a sill with higher thickness, as demonstrated in the figure 11.

In the PRL quarry, the results indicate a trend of gradual increase of maturation according to the thermal effect of the igneous sill, determining with precision the stages of thermal evolution experienced by the kerogen. The over-mature zone spreads along the contact of the enclosing sedimentary rock with the intrusive igneous up to approximately 5.2 m of distance, the gas generation window between 5.2 and 7.4 m and the oil generation window of 7.4 m up to approximately 10.2 m (Fig. 10), being the upper interval at this distance immature.

Among the inorganic parameters, the talc is a tracker of the thermal effect undergone by the enclosing sedimentary, showing the increase of the crystallinity according to the proximity of the igneous sill, although it does not demonstrate with due precision the phases of thermal evolution suffered by the enclosing rock. The reduction in the contents of TOC, EOMs and HI and the progressive increase of the SCI with the thermal evolution in consequence of the proximity of the igneous sill demonstrates that the contact aureole has approximately 1.5 times (or 150%) the thickness of the intrusive sill.

5. CONCLUSIONS

- (i) The results of the geochemical and petrographic analyses in the PRL and ASS quarries indicate absence of interaction or assimilation of fluids from the igneous emplacement percolating through the sedimentary rocks;
- (ii) The concentration of the trace and rare earths of the PRL and ASS samples apparently has not suffered significant changes in their concentrations, demonstrating that there has not been interaction between these elements with the percolating fluids, and their variation was only associated to the lithologic composition of the rocks;
- (iii) The fluids as H₂O, CH₄ and CO₂ formed in the enclosing rocks of the Irati Formation, percolate and mobilize the Mg of the dolomites to the marls, explaining the high content of MgO in the marls;

- (iv) The occurrence and increase of crystallinity of the talc due to the proximity of the igneous sill suggests the metamorphic origin as the result of the heat dispersed by the sill;
- (v) The reflectance of vitrinite in the PRL quarry in relation to the distance of the intrusion presented values lower than expected for samples nearer, and higher in farthest samples, possibly these values are related to the percolation of fluids in the enclosing rock;
- (vi) The biomarkers used as parameters of maturation in the studied samples did not presented satisfactory results, since they suffer the influence of the igneous emplacement, limited to end of the oil generation window. They are inefficient to determine the maturation, even in the samples near the emplacement, which suggests that the ratio of the biomarkers are possibly influenced by the primary migration of hydrocarbons, being poor indicators of maturity in rocks heated by igneous emplacements;
- (vii) Among the petrographic and geochemical parameters of thermal maturation adopted, the index of coloration of spores presented the best result, reinforcing it as the most suitable parameter of thermic maturation for localities with thermal effect caused by igneous emplacements in the Irati Formation;
- (viii) The thermal effect caused by intrusive igneous sill did not affected the sedimentary rock and their organic content in more than 1.5 times (or 150%) the thickness of the emplacement.

ACKOWLEDGMENTS

The authors acknowledge CNPq (National Council for Scientific and Technological Development, Brazil) by a personal research (GP483331/2013) and the CAPES. This study is part of the PhD thesis of the first author. The authors thank also Marleny González (UFRGS) by the reflectance analyses of vitrinite and bitumen, Lorena Tuane Gomes de Almeida (UFPI) for the biomarkers analyses and Lívia Rodrigues (Unb) by the measurements of the Spore Coloration Index.

REFERENCES

- Aarnes, I., Svensen, H., Connolly, J.A.D., & Podladchikov, Y.Y. (2010).** How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(24), 7179–7195. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.011>
- Aarnes, I., Svensen, H., Polteau, S., & Planke, S. (2011).** Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chemical Geology*, 281, 181–194. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.011>
- Abbott, G.D., Wang, G.Y., Eglinton, T.I., Home, A.K., & Petch, G.S. (1990).** The kinetics of sterane biological marker release and degradation processes during the hydrous pyrolysis of vitrinite kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2451-2461. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90232-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90232-A)

- Agizzerabala, L.M., Permanyer, A., Suárez-Ruiz, I., & Dorronsoro, C. (2014).** Contact metamorphism of organic-rich mudstones and carbon release around a magmatic sill in the Basque-Cantabrian Basin, western Pyrenees. *Organic Geochemistry*, 69, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.01.014>
- Alalade, B., & Tyson, R. V. (2013).** Influence of igneous intrusions on thermal maturity of Late Cretaceous shales in the Tuma well, Chad Basin, NE Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 77, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2012.09.006>
- Amaral, S.E. (1967).** *Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo.* (Doctoral Thesis, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. São Paulo, Brazil). (in Portuguese with English abstract)
- Amaral, S.E. (1975).** Sobre os dolomitos e o processo de dedolomitização na Formação Irati (Permiano) do Estado de São Paulo. *Boletim IG*, 6, 21-35. (in Portuguese with English abstract). Retrieved from <http://ppgeo.igc.usp.br/index.php/bigusp/article/view/2069/1831>
- Anjos, C.W.D., Meunier, A., Guimarães, E.M., & Albani, A. (2010).** Saponite-rich black shales and nontronite beds of the Permian Irati Formation: Sediment sources and thermal metamorphism (Paraná Basin, Brazil). *Clay and Clay Mineral*, 58(5), 606-626. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580503>
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., & Albrecht, P. (1983).** Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: BJORØY M. (ed.). *Advances in Organic Geochemistry*. pp. 659-667.
- Araújo, L.M., Trigüis, J.A., Cerqueira, J.R., & Freitas, C.S. (2000).** The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello M.R., & Kats B.J., (eds.), *Petroleum system of South Atlantic margins. AAPG Memoir*, 73. pp. 377-402.
- Araújo, L. M. (2001).** *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências deposicionais Irati.* (Doctoral Thesis, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre. Brazil. (in Portuguese with English abstract).
- Barbosa, O., & Gomes, F.A. (1958).** *Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo.* Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, N° 171,D Departamento Nacional de Produção Mineral.
- Barnard, P.C., Collins, A.C.; & Cooper, B.S. (1981).** Generation of Hydrocarbons – Time, Temperature and Source Rock Quality. In: Brooks, J., (Ed.). *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. Academic Press, London.
- Barker, C.E., Boney, Y., & Lewan, M.D. (1998).** Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 37, 73–111. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00018-4)
- Bellieni, G., Comin-Chiaromonti, P., Marques, L. S., Melfi, A. J., Piccirillo, A. J. R., & Roisemberg, A. (1984).** High-and-low-TiO₂ flood basalts from the Paraná Plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 150(3), 273-306.
- Borrego, A.G., Araújo, C.V., Balke, A., Cardott, B., Cook, A.C., David, P., Flores, D., Hámor-Vidó, M., Hiltmann, W., Kalkreuth, W., Koch, J., Kommeren, C.J., Kusc, J., Ligouis, B., Marques, M., Mendonça Filho, J.G., Misz, M., Oliveira, L., Pickel, W., Reimer, K., Ranasinghe, P., Suárez-Ruiz, I., & Vieth, A. (2006).** Influence of particle and surface quality on the vitrinite reflectance of dispersed organic matter: Comparative exercise using data from the qualifying system for reflectance analysis working group of ICCP. *International Journal of Coal Geology*, 68, 151–170. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.02.002>

- Burjak, M.I.A. (1984).** *Caracterização da Matéria Orgânica Dispersa nos Sedimentitos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná.* (Doctoral Thesis, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre, Brazil. (in Portuguese with English abstract).
- Calça, C.P., & Fairchild, T.R. (2012).** Petrographic approach to the study of organic microfossils from the Irati Subgroup (Permian, Paraná Basin, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 35, 51-61. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.10.005>
- Clayton, J. L., & Bostick, N. H. (1986).** Temperature effects on kerogen and on molecular and isotopic composition of organic matter in Pierre Shale near an igneous dike. *Organic Geochemistry*, 10, 135-143. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90017-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90017-3)
- Daemon, R. F., & Quadros, L.P. (1970, september).** *Bioestratigrafia do Neo-Paleozoico da Bacia do Paraná.* XXIV Congresso Brasileiro de Geologia. Brasília/DF. (in Portuguese).
- Dourado, J.C.; Moreira, C.A.; Malagutti Filho, M.; & Fernandes, M.A. (2013).** Sísmica de Refração no Domo de Pitanga, Rio Claro (SP). *Revista de Geociências da UNESP*, 32(4), 640-649. (in Portuguese with English abstract). Retrieved from <http://ppegeo.igc.usp.br/index.php/GEOSP/article/view/7278/6722>
- Durand, B.; Alpern, B.; Pittion, J.L.; & Pradier, B. (1986).** Reflectance of vitrinite as control of thermal history of sediments. In: Burrus, J., (Ed). *Thermal Modeling in Sedimentary Basins*. First Exploration Research Conference Carcans, France. pp. 441-474.
- Espitalié, J. (1986).** Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter. Comparation with vitrinite reflectance. In: Burrus, J., (Ed). *Thermal Modeling in Sedimentary Basins*. First Exploration Research Conference Carcans, France. pp. 475-496.
- Fan, P., King, J. D., & Claypool, G. E. (1987).** Characteristics of biomarker compounds in Chinese crude oils. In: Kumar, R. K., Dwivedi, P., Banerjie, V., & Gupta, V., (eds.). *Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region*. Balkema, Rotterdam, pp. 197–202.
- Franco, N.V.R., Kalkreuth, W., & Peralba, M.C.R. (2010).** Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. *Fuel*, 89(8), 1863–1871. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.018>
- Gao, X., Wang, P., Li, D., Peng, Q., Wang, C., & Ma, H. (2012).** Petrologic characteristics and genesis of dolostone from the Campanian of the SK-I well core in the Songliao Basin, China. *Geoscience Frontiers*, 3(5), 669-680. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2011.12.014>
- George, S.G. (1992).** Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Organic Geochemistry*, 18(5), 705-723. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90097-H](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90097-H)
- Hubred, J.H. (2006).** *Thermal Effects of Basaltic Sill Emplacement in Source Rocks on Maturation and Hydrocarbon Generation.* (Doctoral Thesis, Department of Geosciences, University of Oslo, Oslo, Norway). Retrieved from <https://www.duo.uio.no/handle/10852/12406>
- Huijuna, L., Tairana, W., Zongjinb, M., & Wencai, Z. (2004).** Pressure retardation of organic maturation in clastic reservoirs: a case study from the Banqiao Sag, Eastern China. *Marine and Petroleum Geology*, 21, 1083–1093. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.07.005>
- Jones, B.F., Galan, E. (1988).** Sepiolite and palygorskite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 19(1), 631-674.
- Kunrath, R.F. (2016).** *Químioestratigrafia dos Carbonatos da Formação Irati no Leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná.* (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), Porto Alegre, Brazil. (in Portuguese with English abstract). Retrieved from <http://hdl.handle.net/10183/150926>

- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., & Zannettin, B. (1986).** A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27, 745-750. <https://doi.org/10.1093/petrology/27.3.745>
- Lewan, M.D., Bjørøi, M., & Dolcater, D.L. (1986).** Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1977-1981. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90253-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90253-X)
- Machado, B., Nardy, A.J.R., Melo, R.P., Oliveira M.A.F., & Squisato, E. (2005).** As Rochas Intrusivas da Formação Serra Geral na Porção Leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo: Aspectos Petrográficos e Geoquímicos – Resultados Preliminares. *Revista de Geociências da UNESP*, 24(1), 5-17. (in Portuguese with English abstract). Retrieved from <http://ppegeo.igc.usp.br/index.php/GEOESP/article/view/9736>
- Magoon, L. B.; & Dow, W.G. (1994).** The Petroleum System. In: Magoon B.L., Dow, G.W., (eds.), The petroleum system: from source to trap. *AAPG Memoir*, 60, Tulsa, OK, United States. pp. 3-24.
- Marzi, R., & Rullkotler, J. (1992).** Qualitative and quantitative evolution and kinetics of biological marker transformations-laboratory experiments and application to the Michigan Basin. In: Moldowan, J. M., Albrecht, P., & Philp, R.P., (eds). *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, Englewood Cliffs, New Jersey. Prentice Hall.
- McTavish, R.A. (1998).** The Role of Overpressure in the Retardation of Organic Matter Maturation. *Journal of Petroleum Geology*, 21(2), 153-186. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1998.tb00652.x>
- Mello, M.R., Koutsoukos, E.A.M., Santos Neto, E.V., & Telles Jr, A.C.S. (1993).** Geochemical and Micropaleontological Characterization of Lacustrine and Marine Hypersaline Environments from Brazilian. In: Katz, B.J., & Pratt, L., (eds). Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework. *AAPG Studies in Geology*, #37. pp. 17-34.
- Milani, E. J., França, A. B., & Schneider, R. L. (1994).** Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 1(8), 69-82. (in Portuguese).
- Milani. E.J. (1997).** *Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu Relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Ocidental*. (Doctoral Thesis, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre. Brazil. (in Portuguese with English abstract).
- Milani, E., & Zalán, P.V. (1999).** An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, 22 (3), 199-205.
- Milani. E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A., & França, A.B. (2007a).** Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2), 265-287. (in Portuguese).
- Milani. E.J., França, A.B.; & Medeiros, R.A. (2007b).** Roteiros Geológicos - Rochas geradoras e rochas reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(1), 135-162. (in Portuguese).
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., & Schoell, M. (1986).** Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, 10, 915-926. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80029-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80029-8)
- Mukhopadhyay, P. K. (1994).** Petrographic and Molecular Characterization and its Applications to Basin Modeling. In: Mukhopadhyay, P.K., & Dow, W.G., (eds). Vitrinite reflectance as a maturity parameter: applications and limitations. *ACS Symposium Series*, Chicago, Illinois, United States. pp. 1-24.
- Nardy, A.J.R., Machado, F.B., & Oliveira, M.A.F. (2008).** As rochas vulcânicas mesozoicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(1), 178-195. (in Portuguese with English abstract). Retrieved from <http://ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/7576>

- Othman, R., Arouri, K. R., Ward, C. R., & McKirdy, D. M. (2001).** Oil generation by igneous intrusions in the northern Gunnedah Basin, Australia. *Organic Geochemistry*, 32, 1219–1232. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00089-4)
- Ourisson, G., Albrecht, P., & Rohmer, M. (1982).** Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to prokaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences*, 7(7), 236–239. [https://doi.org/10.1016/0968-0004\(82\)90028-7](https://doi.org/10.1016/0968-0004(82)90028-7)
- Pádula, V. T. (1968).** Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. *Boletim Técnico da Petrobras*, 11(3), 407-430. (in Portuguese).
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., & Mantovani, M.S.M. (1992).** Chemical stratigraphy of the Paranaíba lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin Volcanology*, 55, 119-139. <https://doi.org/10.1007/BF00301125>
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., & Sundararaman, P. (1990).** Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous Members. *Organic Geochemistry*, 15, 249–265. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90003-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90003-I)
- Peters, K.E., Walters, C. C., & Moldowan, J. M. (2005).** *The Biomarker Guide* (2nd ed.). Cambridge, UK. Cambridge University Press.
- Peters, K.E., & Moldowan, J.M. (1993).** *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. (1st ed.). New York. Prentice Hall.
- Peters, K. E., & Cassa, M. R. (1994).** Applied source rock geochemistry. In: Magoon B.L., & Dow, G.W., (eds.), The petroleum system: from source to trap. *AAPG Memoir*, 60, Tulsa, OK, United States. pp. 93–120.
- Powell T. G., & McKirdy D. M. (1975).** Geologic factors controlling crude oil composition in Australia and Papua New Guinea. *AAPG Bulletin*, 59, 1176-1197.
- Püttmann, W., & Eckardt, C.B. (1989).** Influence of an intrusion on the extent of isomerism in acyclic isoprenoids in the Permian Kupferschiefer of the Lower Rhine Basin, N.W. Germany. *Organic Geochemistry*, 14(6), 651-658. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90044-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90044-2)
- Rateau, R., Schofield, N., & Smith, M. (2013).** The potential role of igneous intrusions on hydrocarbon migration, West of Shetland. *Petroleum Geoscience*, 19, 259–272. <https://doi.org/10.1144/petgeo2012-035>
- Raymond, A.C., & Murchison, D.G. (1991).** Influence of exinitic macerals on the reflectance of vitrinite on Carboniferous sediments of the Midland Valley of Scotland. *Fuel*, 70, 155-161. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90146-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90146-2)
- Raymond, A.C., & Murchison, D.G. (1992).** Effect of igneous activity on molecular-maturation indices in different types of organic matter. *Organic Geochemistry*, 18(5), 725-735. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90098-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90098-I)
- Requejo, A.G. (1994).** Maturation of petroleum source rocks-II. Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation. *Organic Geochemistry*, 21(1), 91-105. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90089-2)
- Renner, L.C., Hartmann, L.A., Wildner, W., Massonne, J.H., & Theye, T.,(2011).** A micro-analytical approach to partition coefficients in plagioclase and clinopyroxene of basaltic sills in Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 41(2), 263-289. Retrieved from <http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/7830>
- Rodrigues, R.; & Quadros, L.P. (1976, november)** *Mineralogia de argilas e teor de Boro das formações paleozoicas da Bacia do Paraná*. XXIV Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia. Brasília/DF. (in Portuguese).
- Rüllkötter, J., & Marzi, R. (1988).** Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. In Mattavelli, L., & Novelli, L., (eds). Advances

- in Organic Geochemistry. *Organic Geochemistry* 13, pp. 639-645.
[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90084-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90084-8)
- Quadros, L. P. (1976).** Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*. 19(3), 139-155. (in Portuguese).
- Santos, R. V., Souza, P. A., Alvarenga, C. J. S., Dantas, E. L., Pimentel, M. M., Oliveira, C. G., & Araújo, L. M. (2006).** Shrimp U-Pb Zircon Dating and Palynology of Bentonic Layers from Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, 9, 456-463. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2005.12.001>
- Santos, R. V., Dantas, E. L., Oliveira, C. G., Alvarenga, C. J. S., Anjos, C. W. D., Guimarães, E. D., & Oliveira, F. B. (2009).** Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, 28, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.12.002>
- Santos Neto, E. V., & Cerqueira, J. R. (1990, october).** *Avaliação Geoquímica da Bacia do Paraná*. IV Congresso Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro/RJ. (in Portuguese).
- Santos Neto, E. V. (1993).** *Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Deposicional da Sequência Carbonato-Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná.* (Master Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro. Brazil. (in Portuguese with English abstract).
- Schiener, E. J., & Perregard, J. (1981).** Thermal maturation of organic matter by a thick basaltic sill in Upper Cretaceous shales, Svartenhuk Halvø, Central West Greenland. *Grønlands Geol. Undersøgelse Rapp.*, 102, 5-16.
- Schoenherr, J., Littke, R., Urai, J.L., Kukla, P.A., & Rawahi, Z. (2007).** Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. *Organic Geochemistry*, 38, 1293–1318. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.03.010>
- Seifert, W.K., & Moldowan, M. (1978).** Applications of steranes, terpanes and monoaromatics the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77-95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3)
- Simoneit, B.R.T., Brenner, S., Peters, K.E. & Kaplan, I.R. (1981).** Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic - II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1581-1602. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90287-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90287-8)
- Silva, Z.C.C., & Cornford, C. (1985).** The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. *Organic Geochemistry*, 8(6), 399-411. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(85\)90018-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(85)90018-X)
- Souza, I. V. A. F.; Mendonça Filho, J. G.; & Menezes, T. R. (2008).** Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2-supl), 138-148. (in Portuguese with English abstract). Retrieved from <http://ppgeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/8168>
- Svensen, H. H.; Iyer, K.; Schmid, D.W.; & Mazzini, A. (2017).** Modelling of gas generation following emplacement of an igneous sill below Lusi, East Java, Indonesia. *Marine and Petroleum Geology*. In press. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.07.007>
- Syndes, M., Fjeldskaar, W., Løtveita, I.F., Grunnaelite, I., & Cardozo, N. (2018).** The importance of sill thickness and timing of sill emplacement on hydrocarbon maturation. *Marine and Petroleum Geology*, 89(2), 500-514. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.10.017>

- Sun, S.S., & McDonough, W.F. (1989).** Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A. D., & Norry, M. J., (eds). *Magmatism in the Ocean Basins, Geological Society Special Publication*, 42, London, pp. 313-345.
- Taylor, S.R., & McLennan, S.M. (1985).** *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Palo Alto, CA. Blackwell Scientific Pub.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984).** *Petroleum Formation and Occurrence*. (2nd ed.). Heidelberg, Springer-Verlag.
- Traverse, A. (1988).** *Paleopalynology*. (1st ed.). London. Unwin Hyman.
- Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., & Albrecht, P. (1982).** Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C_{24} - C_{27}) in sediments and petroleums. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. **0**, 304-306.
- Tyson, R.V. (1995).** *Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies*. (1st ed.). London. Chapman and Hall.
- Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Nichols, P.D., Rogers, G.I., & Garland, C.D. (1989).** Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 128(3), 219-240. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(89\)90029-4](https://doi.org/10.1016/0022-0981(89)90029-4)
- Waples, D.W. (1984).** Thermal Models for Oil Generation. In: Brooks, J., & Welte, D. (eds). *Advances in Petroleum Geochemistry 1. Academic Press* (London). pp. 7-67.
- Washburne, C. W. (1939).** *Geologia do Petróleo do Estado de São Paulo*. Ministério da Agricultura. Relatório N° 24. Rio de Janeiro. Departamento Nacional de Produção Mineral.
- Zalán, P.V., Wolff, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Santos Neto, E.V., Cerqueira, J.R., & Marques, A. (1991).** The Paraná Basin, Brazil. In: Leighton, M.W.; Kolata, D.R.; Oltz, D.F.; & Eidel, J.J. (eds). *Interior Cratonic Basins. AAPG Memoir*, 51, pp. 681-708.
- Zhang, X., Cheng, Y., Wang, L., & Zhao, W. (2015).** Research on the controlling effects of a layered sill with different thicknesses on the underlying coal seam gas occurrence. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22, 406-414. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.12.019>
- Zhu, D., Jin, Z., Hu, W., Song, Y., & Gao, X. (2007).** Effect of igneous activity on hydrocarbon source rocks in Jiyang sub-basin, eastern China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 59, 309–320. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2007.05.002>

TABLE 1. Major, trace and rare earth elements data from basic sills and sedimentary rocks (inorganic parameters) from the Assistência Member, in the Perolândia and Assistência quarries.

QUARRY	SAMPLE	Lithology	Distance from Sill (m)	Major Ele						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O %	
PEROLÂNDIA	SCb	15	Diabase	Sill	52.2	13.18	3.37	4.49	8.23	2.41
		3	Limestone	1.68	36.04	2.18	0.12	19.62	13.23	0.05
		4	Marl	2.55	51.49	1.6	0.08	18.39	4.81	0.05
		6	Marl	3.43	63.04	1.3	0.06	20.67	1.54	0.08
		10	Marl	4.56	55.88	2.83	0.14	20.44	0.27	0.05
		11	Marl	5.58	53.15	4.08	0.12	24.85	1.12	0.06
		14	Marl	8.41	53.96	2.89	0.15	21.43	0.12	0.05
ASSISTÊNCIA	PTC	1	Diabase	Sill	48.32	12.49	15.84	4.96	9.15	2.3
		2	Marl	0.05	45.11	2.04	2.7	18.23	18.78	0.24
		6	Marl	1.19	53.12	5.81	6.34	18.79	1.74	0.7
		8	Marl	2.16	56.87	5.18	5.58	16.65	2.16	0.58
		20	Limestone	7.18	7.89	0.25	1.23	7.31	44.31	0.02

TABLE 1. continued

nents	Trace Elements																
	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	LOI	Co	Ni	V	Sr	Rb	Ba	Pb	Zr	Yb	Nb	Hf
1.45	3.37	0.41	0.22	<0.01	0.4	38.6	53.0	401.0	532.0	30.6	465.0	8.0	267.0	3.2	21.2	6.72	4.5
0.15	0.12	0.07	0.29	<0.01	25.6	10.5	9.0	5.0	424.0	8.3	35.0	8.0	28.0	0.5	3.07	1.09	2.6
0.14	0.08	0.04	0.18	<0.01	17.8	7.1	8.0	5.0	216.0	7.8	19.0	8.0	28.0	0.5	2.16	0.92	1.9
0.09	0.06	0.05	0.06	<0.01	9.1	9.4	5.0	5.0	159.0	5.3	15.0	8.0	55.0	0.5	5.84	1.51	1.7
0.24	0.14	0.06	0.08	<0.01	14.8	15.8	8.0	5.0	299.0	12.7	74.0	8.0	63.0	0.9	3.52	1.69	2.8
0.12	0.12	0.08	0.05	<0.01	13.2	8.3	5.0	5.0	868.0	5.6	112.0	8.0	50.0	0.6	3.04	1.57	3.7
0.25	0.15	0.05	0.1	<0.01	15.0	16.4	10.0	5.0	270.0	13.9	72.0	8.0	57.0	1.1	3.39	1.51	2.9
1.21	3.27	0.36	0.22	<0.01	1.5	44.3	26.5	542.0	552.0	24.3	440.0	0.8	198.4	2.65	20.0	5.5	3.0
0.2	0.09	0.09	0.42	<0.02	11.7	5.9	3.3	38.0	790.2	8.1	160.0	1.4	40.7	1.19	2.4	0.9	1.5
0.91	0.3	0.08	0.17	<0.03	11.6	18.7	10.4	88.0	689.4	40.2	216.0	46.6	93.9	1.52	6.9	2.6	5.9
0.75	0.25	0.12	0.16	<0.04	11.3	16.7	9.1	64.0	730.9	31.6	273.0	29.6	89.6	1.65	6.1	2.3	5.6
0.01	0.02	0.05	0.99	<0.05	37.6	13.30	2.90	22.00	1559.7	0.50	70.00	1.60	4.90	0.34	0.70	0.10	0.40

TABLE 1. continued

U	Rare Earth Elements															Σ LREE
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
ppm																
0.79	140.9	114.2	98.95	89.94	62.09	47.24	37.45	32.29	30.55	25.09	24.11	18.43	18.82	16.93	553.4	
1.25	45.15	21.24	16.74	13.70	7.84	1.14	5.25	4.55	4.45	3.89	3.93	2.75	2.94	3.15	108.8	
1.48	47.68	20.10	15.16	12.85	7.84	3.62	4.78	4.81	4.29	3.89	4.05	3.53	2.94	3.15	107.2	
1.82	46.84	22.88	17.58	14.78	8.50	3.45	5.37	5.08	4.29	3.53	3.63	3.53	2.94	3.15	114.0	
2.33	56.54	32.52	26.74	22.70	13.73	6.21	8.98	7.75	7.24	6.18	6.65	5.10	5.29	5.12	158.4	
1.6	50.21	31.21	24.95	19.91	11.11	5.34	6.59	5.61	5.00	4.24	4.47	3.14	3.53	3.54	142.7	
2.74	67.09	36.76	30.21	26.12	16.34	7.24	10.63	9.89	8.78	7.60	7.92	6.27	6.47	6.30	183.8	
0.7	113.9	91.50	80.32	71.52	45.95	38.79	28.20	28.61	23.31	20.14	18.67	18.04	15.59	16.14	442.0	
4.5	49.79	28.76	24.84	22.27	13.66	8.28	8.75	9.09	7.60	7.07	7.98	6.67	7.00	8.27	147.6	
8.0	99.16	62.09	53.79	45.82	28.10	11.90	15.41	16.58	12.32	11.84	10.94	10.98	8.94	9.45	300.9	
8.3	107.6	68.79	59.26	46.90	28.17	12.41	16.82	16.58	14.17	11.84	11.24	10.59	9.71	10.63	323.1	
0.70	21.52	9.15	7.05	5.78	2.48	2.24	2.16	2.14	2.24	2.12	1.87	1.96	2.00	2.36	48.2	

TABLE 1. continued

Σ HREE	Σ REE	Σ LREE/ Σ HREE
ppm		
206.7	760.0	2.68
30.9	139.7	3.52
31.4	138.7	3.41
31.5	145.5	3.62
52.3	210.7	3.03
36.1	178.9	3.95
63.9	247.6	2.88
168.7	610.7	2.62
62.4	210.0	2.36
96.5	397.3	3.12
101.6	424.7	3.18
16.9	65.1	2.86

TABLE 2. Organic geochemistry composition, biomarkers and maturity parameters from the Irati Formation, in the Perolândia and Assistência quarries.

QUARRY	SAMPLE	Lithology	Distance from Sill (m)	Bulk and Maturation											
				TOC %wt	S1 mg HC/g rock	S2 mg HC/g rock	S3 mg CO ₂ /g rock	Tmax (°C)	HI (mgHC/g TOC)	OI (mgCO ₂ /g TOC)	R _v	R _{vequiv*}	SCI	R _{vequiv#}	
PEROLÂNDIA	SCb	1	Marl	0.20	0.59	0.03	0.03	0.22	607	5	37	3.06	-	10	1.70
		2	Marl	1.00	0.95	0.07	0.22	0.19	403	23	20	-	2.31	9.0	1.35
		3	Limestone	1.68	1.66	3.15	5.55	0.29	356	334	17	-	-	5.5	0.68
		4	Marl	2.55	2.97	3.27	5.97	0.32	336	201	11	-	-	6.0	0.75
		5	Marl	2.93	2.51	2.95	4.52	0.24	325	180	10	-	1.85	5.0	0.60
		6	Marl	3.43	1.49	2.98	4.19	0.12	332	281	8	-	-	4.5	0.57
		7	Marl	3.49	3.18	5.49	12.45	0.24	355	392	8	2.37	-	4.0	0.53
		8	Marl	3.99	0.78	1.33	2.00	0.16	328	257	21	-	1.51	3.5	0.48
		9	Marl	4.14	2.22	3.67	4.54	0.25	318	205	11	-	-	3.5	0.48
		10	Marl	4.56	1.85	2.14	2.72	0.42	302	147	23	-	-	3.0	0.45
		11	Marl	5.58	0.92	1.04	1.97	0.18	329	213	20	1.23	-	3.5	0.48
		12	Marl	6.72	2.80	4.19	6.06	0.28	303	216	10	0.70	-	2.5	0.45
		13	Marl	7.21	1.47	2.54	2.99	0.25	302	203	17	-	-	2.5	0.42
		14	Marl	8.41	1.80	2.28	2.54	0.50	300	141	28	0.72	0.90	2.0	0.40
ASSISTÊNCIA	PTC	2	Marl	0.05	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		5	Marl	0.79	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		6	Marl	1.19	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		8	Marl	2.16	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		17	Shale	5.59	0.56	0.10	0.10	0.18	325	18	32	-	-	-	-
		20	Limestone	7.18	0.41	0.48	0.72	0.42	331	233	136	-	-	-	-

* Vitrinite reflectance equivalent from bitumen based in Schoenherr (2007): R_{vequiv}=(R_v+0.2443)/1.0495

Vitrinite reflectance equivalent from SCI based in Barnard et al. (1981)

TABLE 2. continued

Extractable Organic Matter mg/g	Organics Parameters and Biomarkers Ratios												
	Saturate Hydrocarbons	Aromatics Hydrocarbons	Polar Hydrocarbons	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	Ts/(Ts+Tm)	Hop/Ster	C ₂₅ S/(C ₂₅ S+C ₂₆ R)	C ₂₅ /C ₂₆	Steranes	C ₂₅ 20S/(20S+20R)	C ₂₅ 20S/(20S+20R)
2.4	24.1	72.4	3.4	0.55	0.92	1.41	0.71	1.97	0.39	1.42	0.20	0.07	0.00
15.1	12.7	58.2	29.1	0.55	1.26	2.01	0.39	3.01	0.55	1.58	0.33	0.35	0.00
8.1	27.8	32.5	39.7	0.47	1.88	5.58	0.90	1.21	0.51	0.98	0.24	0.34	0.05
5.1	42.4	35.0	22.7	0.51	1.50	5.44	0.87	1.72	0.42	1.23	0.23	0.28	0.05
0.3	26.7	48.3	25.0	0.49	0.98	4.83	0.84	1.53	0.41	0.82	0.21	0.32	0.07
11.7	22.0	43.2	34.8	0.50	0.91	3.59	0.69	3.01	0.45	0.93	0.22	0.32	0.13
9.2	21.7	46.8	31.5	0.51	1.29	6.93	0.80	1.47	0.38	1.36	0.18	0.33	0.08
15.4	22.8	41.7	35.5	0.53	0.49	2.04	0.78	2.04	0.37	1.59	0.24	0.27	0.04
9.0	24.5	35.7	39.8	0.56	1.14	4.49	0.76	1.38	0.38	1.35	0.17	0.30	0.12
11.3	27.4	44.5	28.1	0.54	1.16	4.43	0.78	1.12	0.48	1.34	0.19	0.29	0.09
0.2	22.7	39.8	37.5	0.50	0.86	2.16	0.76	1.21	0.32	1.34	0.19	0.27	0.13
5.5	25.2	38.3	36.6	0.33	0.95	6.38	0.72	1.49	0.32	1.55	0.15	0.29	0.07
4.3	18.2	48.6	33.2	0.54	1.57	5.15	0.85	1.71	0.41	1.33	0.20	0.27	0.09
8.0	16.7	26.5	56.8	0.53	0.49	2.04	0.78	1.50	0.37	1.36	0.14	0.34	0.14
0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLE 3. Peaks signature (Fig. 7) of the aliphatic hydrocarbons (TIC), terpanes (*m/z* 191) and steranes (*m/z* 217) identified in samples of the Perolândia quarry.

PEAK N°	COMPOUND	Molecular Formula	Molecular Weight
<i>Aliphatic Hydrocarbons (TIC)</i>			
Pr	2,6,10,14-Tetramethylpentadecane (pristane)	C ₁₉ H ₄₀	268
Ph	2,6,10,14-Tetramethylhexadecane (phytane)	C ₂₀ H ₄₂	282
i-C₂₅	C ₂₅ Regular Isoprenoid	C ₂₅ H ₅₂	352
i-C₃₀	C ₃₀ Regular Isoprenoid	C ₃₀ H ₆₂	422
<i>Terpanes (m/z 191)</i>			
1	C ₁₉ Tricyclic Terpane	C ₁₉ H ₃₄	262
2	C ₂₀ Tricyclic Terpane	C ₂₀ H ₃₆	276
3	C ₂₁ Tricyclic Terpane	C ₂₁ H ₃₈	290
4	C ₂₃ Tricyclic Terpane	C ₂₃ H ₄₂	318
5	C ₂₄ Tricyclic Terpane	C ₂₄ H ₄₄	332
6	C ₂₄ Tetracyclic Terpane	C ₂₄ H ₄₂	330
7	C ₂₈ Tricyclic Terpane	C ₂₈ H ₅₂	388

8	C ₂₉ Tricyclic Terpane	C ₂₉ H ₅₄	402
9	C ₂₇ -18 α (H)-22, 29,30-Trisnorneohopane (Ts)	C ₂₇ H ₄₆	370
10	C ₂₇ - 17 α (H)-22, 29, 30-Trisnorhopane (Tm)	C ₂₇ H ₄₆	370
11	C ₂₉ - 17 α ,21 β -25-Norhopane	C ₂₉ H ₅₀	398
12	C ₂₉ - α , β -30-Norhopane	C ₂₉ H ₅₀	398
13	C ₂₉ - 18 α 30-Norneohopane (29Ts)	C ₂₉ H ₅₀	398
14	C ₂₉ - 17 β (H), 21 α (H)-30-Normoretane	C ₂₉ H ₅₀	398
15	C ₃₀ - α β -Hopane	C ₃₀ H ₅₂	412
16	C ₃₀ - 17 β , 21 α -Moretane	C ₃₀ H ₅₂	412
17	C ₃₁ - 17 α , 21 β -Homohopane 22S	C ₃₁ H ₅₄	426
18	C ₃₁ - 17 α , 21 β -Homohopane 22R		
19	Gammacerane	C ₃₀ H ₅₂	397
20	C ₃₁ - α β -Homomoretane (22S+22R)	C ₃₁ H ₅₄	426
21	C ₃₂ - 17 α , 21 β -Bishomohopane 22S	C ₃₂ H ₅₆	440
22	C ₃₂ - 17 α , 21 β -Bishomohopane 22R	C ₃₂ H ₅₆	440
23	C ₃₂ - 17 β , 21 α -Bishomomoretane 22S	C ₃₂ H ₅₆	440
24	C ₃₂ - 17 β , 21 α -Bishomomoretane 22R	C ₃₃ H ₅₈	454
25	C ₃₃ - 17 α , 21 β -Trishomohopane 22S	C ₃₃ H ₅₈	454
26	C ₃₃ - 17 α , 21 β -Trishomohopane 22R	C ₃₃ H ₅₈	454
27	C ₃₃ - 17 β , 21 α -Trishomomoretane 22S	C ₃₄ H ₆₀	468
	C ₃₃ - 17 β , 21 α -Trishomomoretane 22R	C ₃₄ H ₆₀	468
	C ₃₄ - 17 β , 21 α -Tetraquishomohopane 22S	C ₃₄ H ₆₀	468
	C ₃₄ - 17 β , 21 α -Tetraquishomohopane 22R	C ₃₄ H ₆₀	468
	C ₃₄ - 17 β , 21 α -Tetraquishomomoretane 22S	C ₃₄ H ₆₀	468
	C ₃₄ - 17 β , 21 α -Tetraquishomomoretane 22R	C ₃₄ H ₆₀	468
	C ₃₅ - 17 α , 21 β -Pentaquishomohopane 22S	C ₃₅ H ₆₂	482
	C ₃₅ - 17 α , 21 β -Pentaquishomohopane 22R	C ₃₅ H ₆₂	482
	C ₃₅ - 17 β , 21 α -Pentaquishomomoretane 22S	C ₃₅ H ₆₂	482
	C ₃₅ - 17 β , 21 α -Pentaquishomomoretane 22R	C ₃₅ H ₆₂	482

Steranes (m/z 217)

30	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-Pregnane	C ₂₁ H ₃₆	288
31	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-Homopregnane	C ₂₂ H ₃₈	302
32	13 β ,17 α (H)-Diacholestane 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
33	13 β ,17 α (H)-Diacholestane 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
34	13 α ,17 β (H)-Diacholestane 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
35	13 α ,17 β (H)-Diacholestane 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
36	13 α ,17 β (H)-Diaergostane	C ₂₈ H ₅₀	386
37	5 α ,14 α ,17 α (H)-Cholestane 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
38	13 α ,17 β (H)-Diaergostane 20R	C ₂₈ H ₅₀	386
39	5 α ,14 α ,17 α (H)-Cholestane 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
40	13 α ,17 β (H)-Diastigmastane 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
41	5 α ,14 α ,17 α (H)-Stigmastane 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
42	5 α ,14 α ,17 α (H)-Ergostane 20S	C ₂₈ H ₅₀	386
43	5 α ,14 α ,17 α (H)-Stigmastane 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
44	5 α ,14 β ,17 β (H)-Stigmastane (20R+20S)	C ₂₉ H ₅₂	400
45	5 α ,14 α ,17 α (H)-Stigmastane 20R	C ₂₉ H ₅₂	400

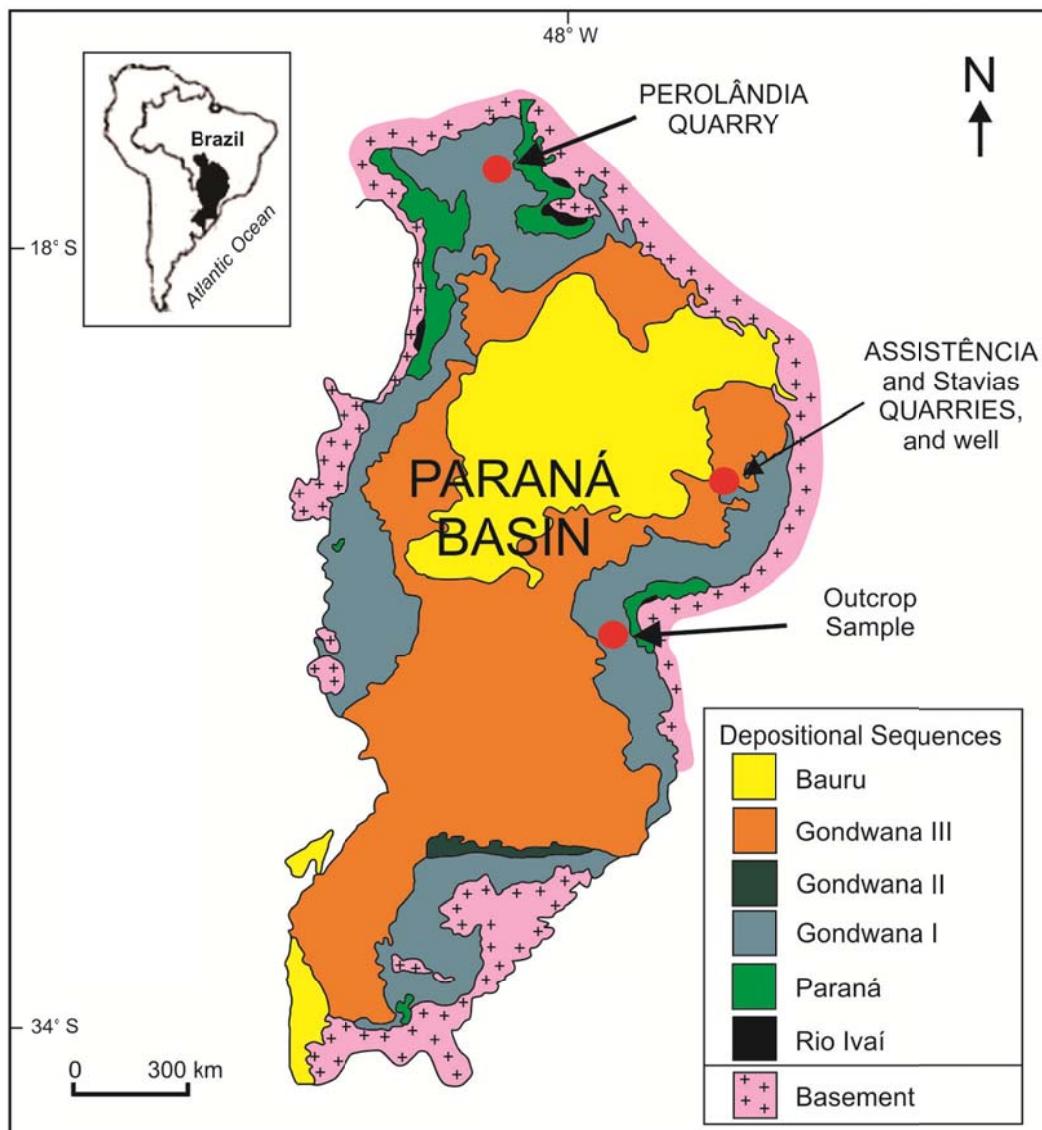


Figure 1

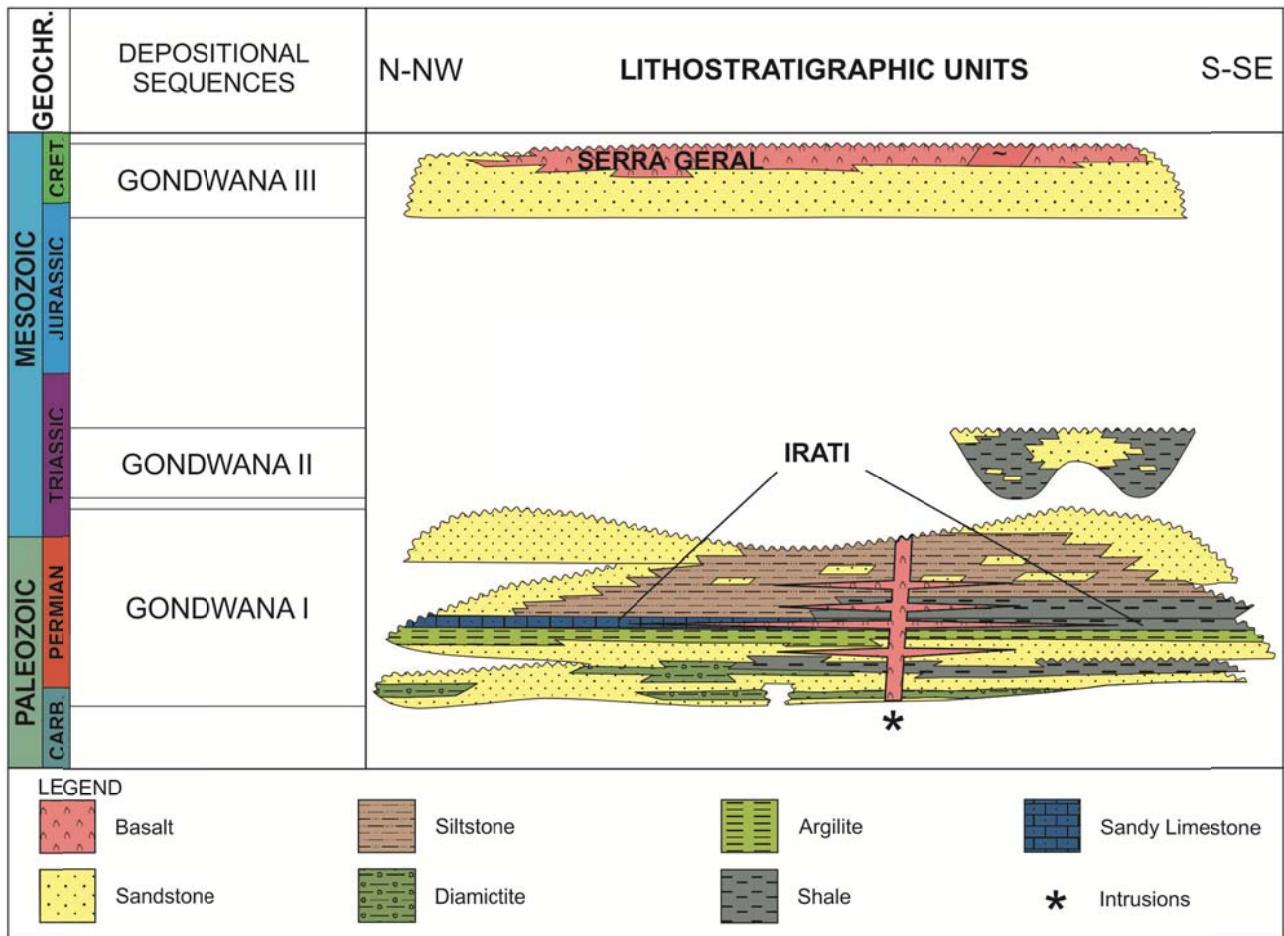


Figure 2

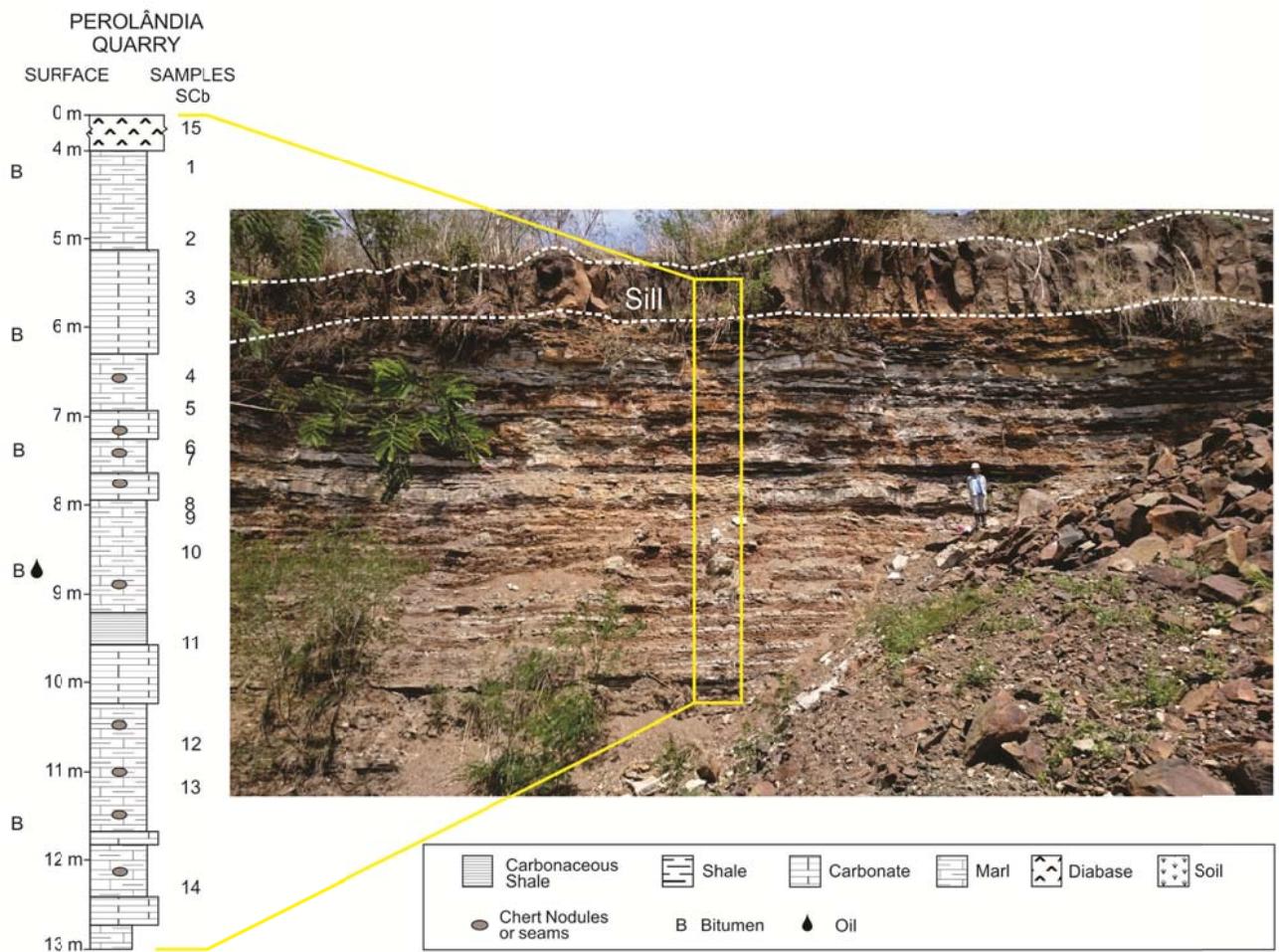


Figure 3

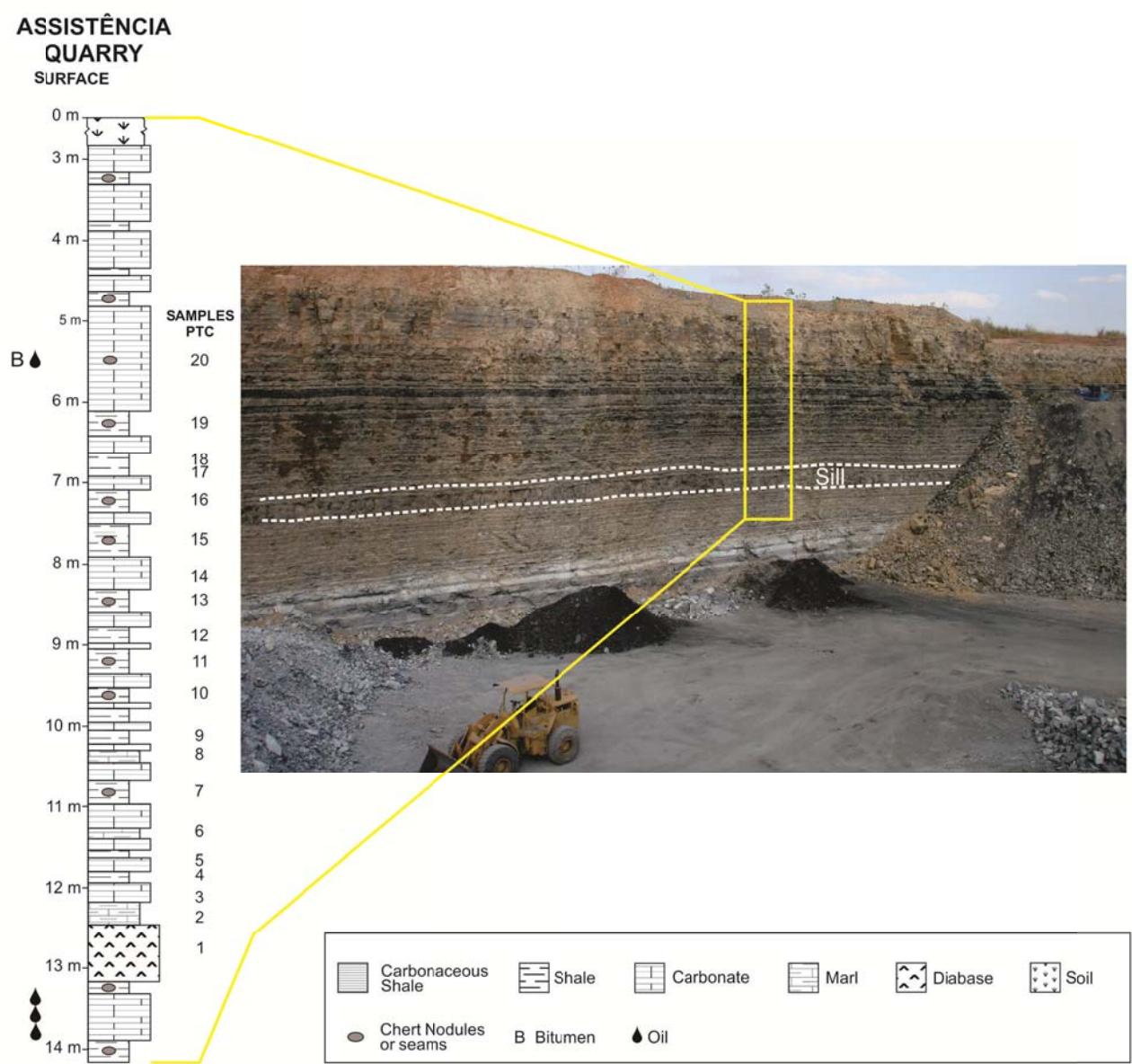
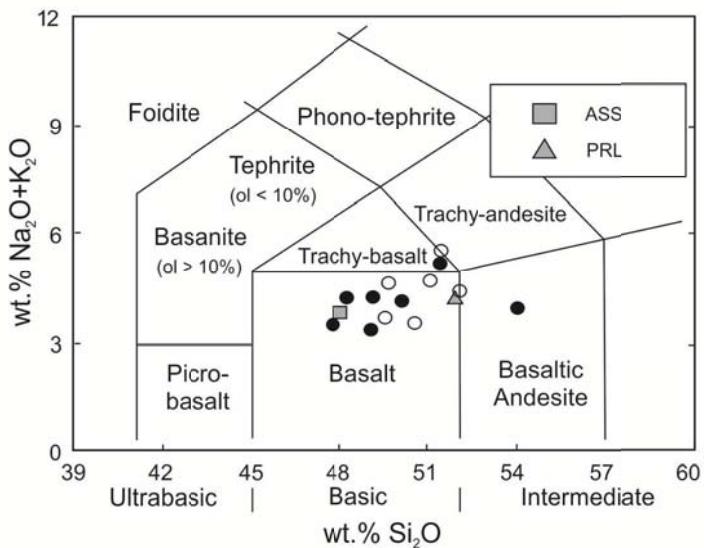
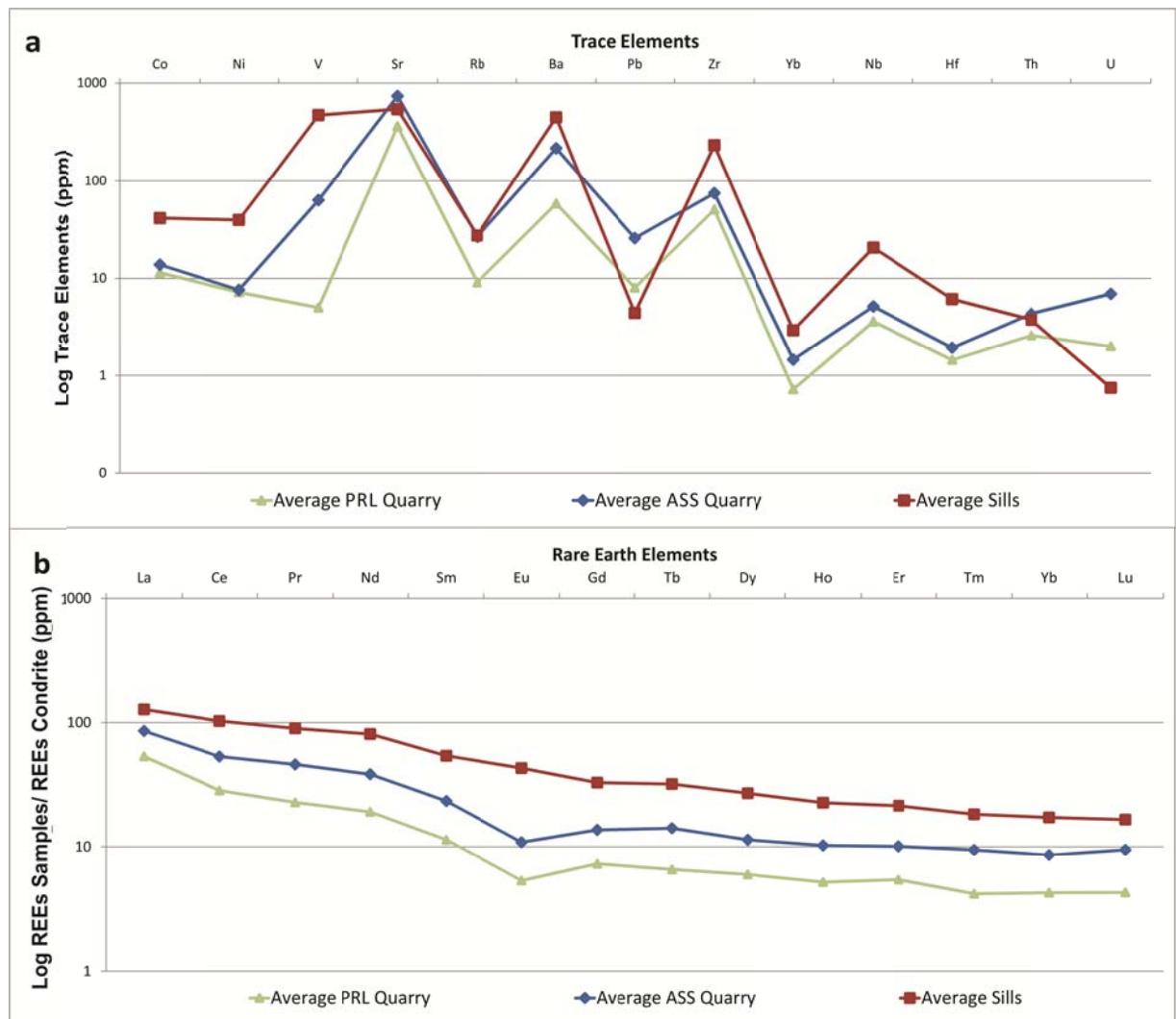


Figure 4

**Figure 5****Figure 6**

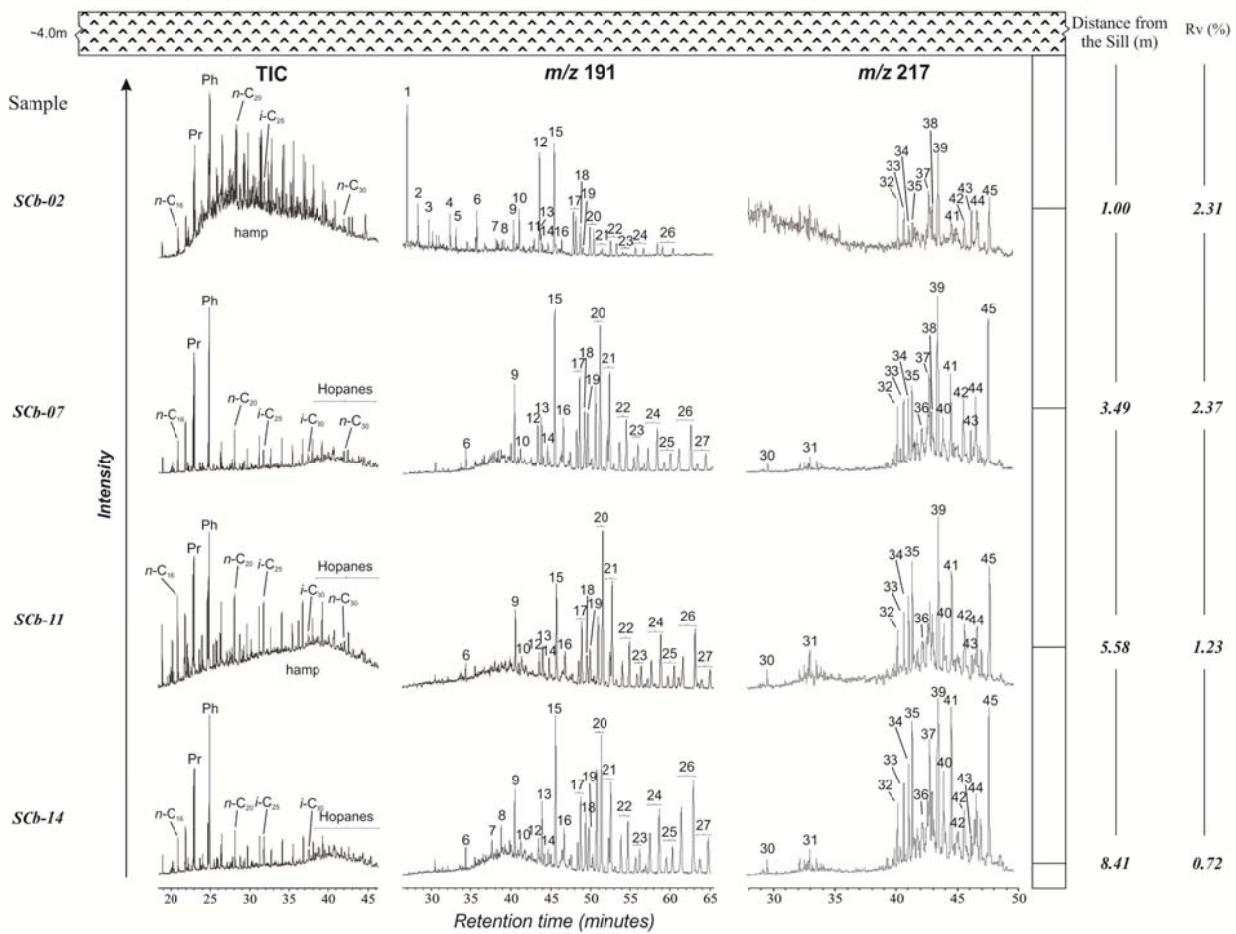


Figure 7

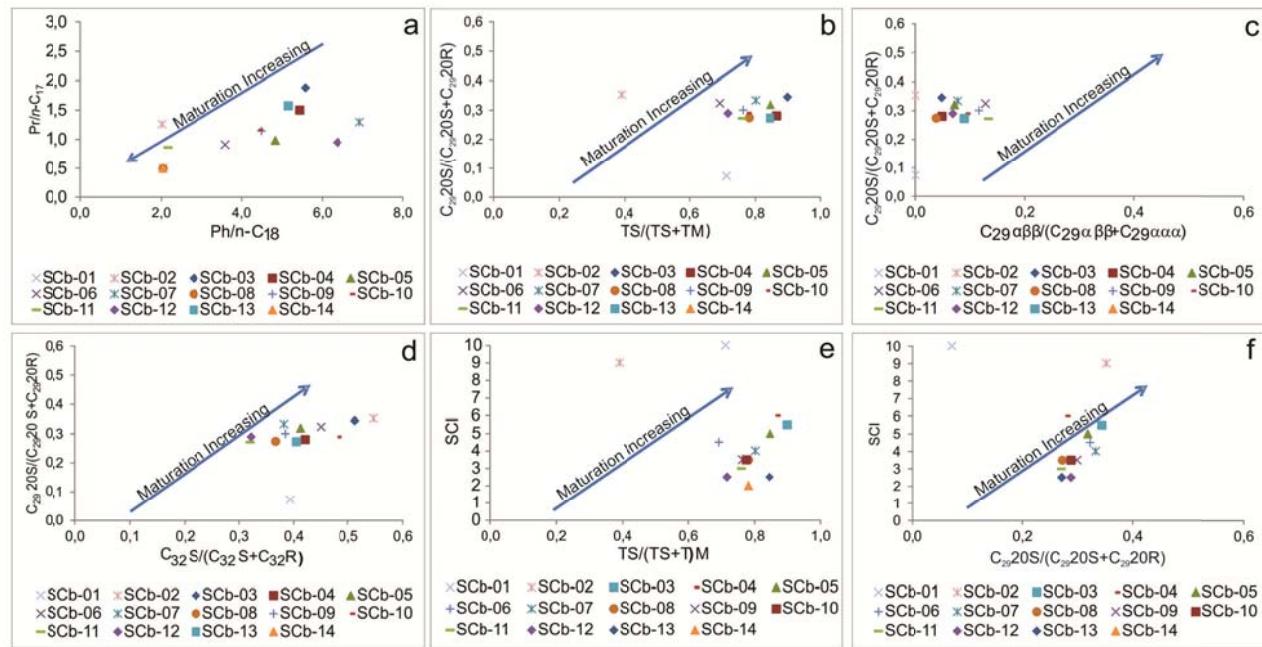
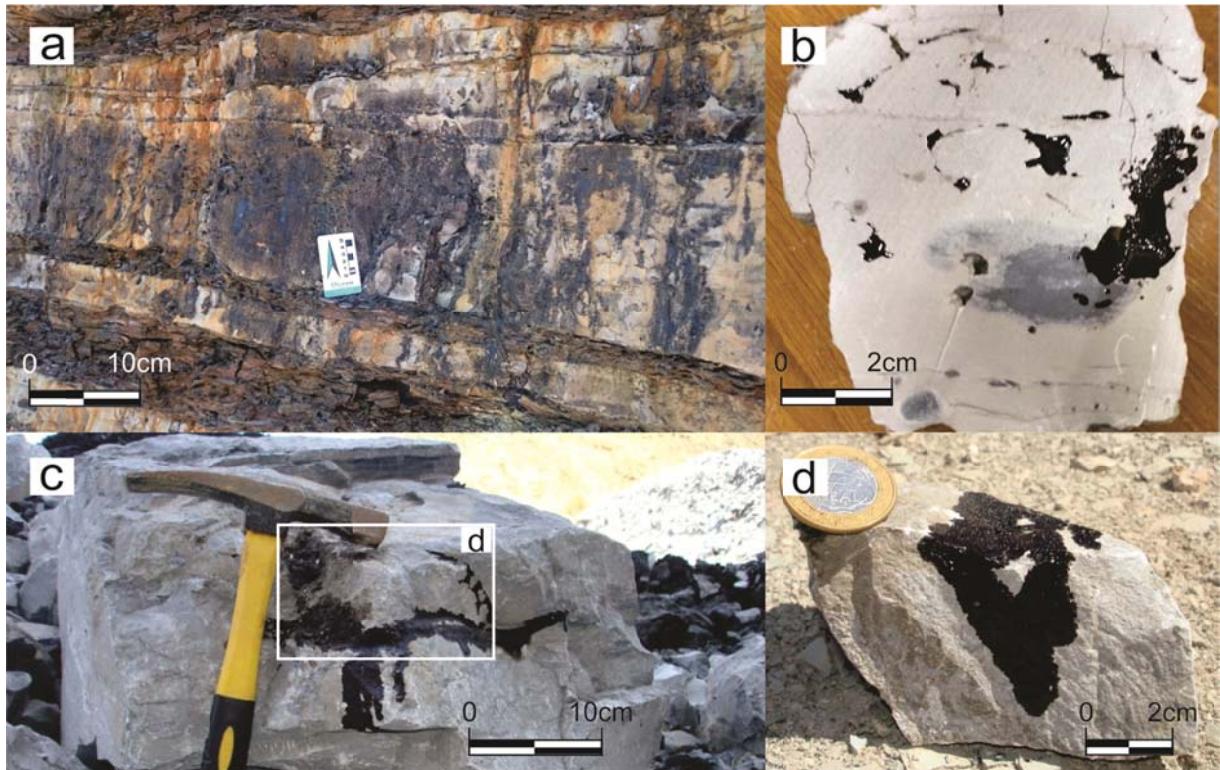
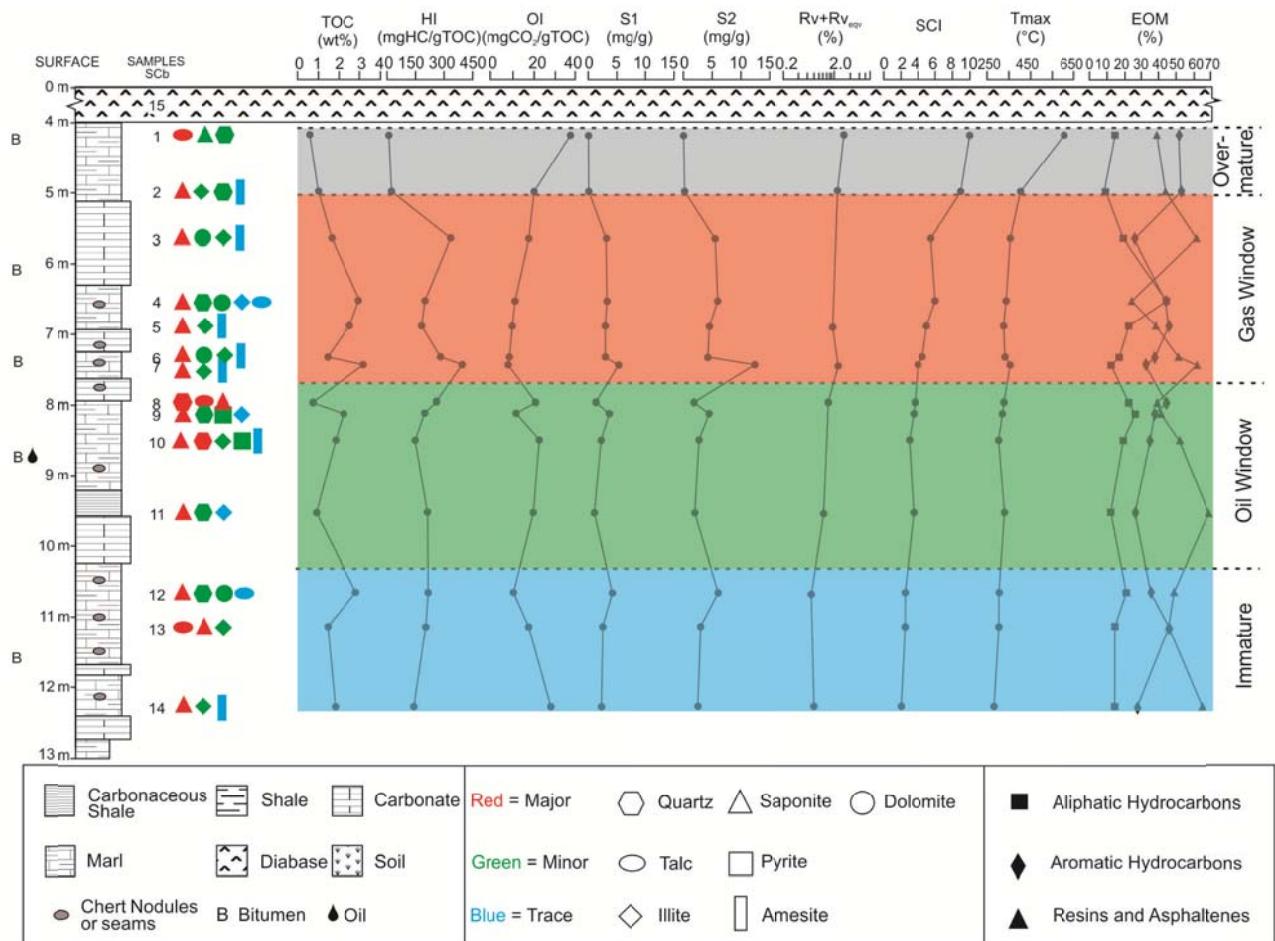


Figure 8

**Figure 9****Figure 10**

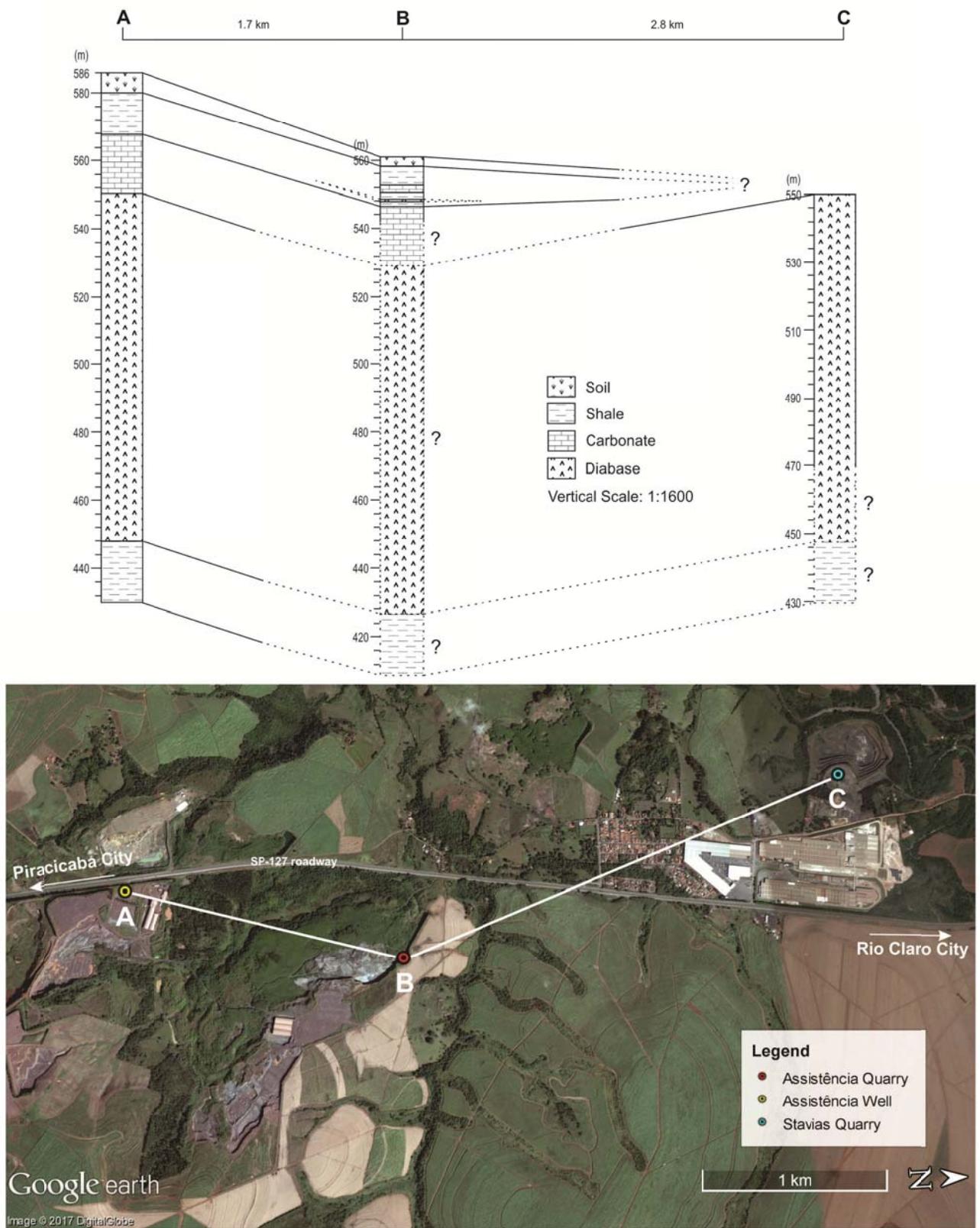


Figure 11

6.4 Carta de Submissão e Manuscrito Submetido à revista *Journal of Petroleum Geology*

6.4.1 Carta de Submissão à revista *Journal of Petroleum Geology*

Journal of Petroleum Geology - Manuscript ID JPG-OA-2018-0038 [email ref: SE-6-a]

Journal of Petroleum Geology

04/04/2018, 22:45

gcioccari@hotmail.com; danielg@if.ufrgs.br; ana.mizusaki@ufrgs.br

04-Apr-2018

Dear Prof. Cioccari:

Your manuscript entitled "A NUMERIC SIMULATION FOR CONTACT AUREOLE ESTIMATION IN A PERMIAN PETROLEUM SYSTEM OF THE PARANÁ BASIN, BRAZIL" by Cioccari, Giovani; Gamermann, Daniel; Mizusaki, Ana Maria, has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in Journal of Petroleum Geology.

Co-authors: Please contact the Editorial Office as soon as possible if you disagree with being listed as a co-author for this manuscript.

Your manuscript ID is JPG-OA-2018-0038.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to Manuscript Central at <https://mc.manuscriptcentral.com/jpg> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc.manuscriptcentral.com/jpg>.

Thank you for submitting your manuscript to Journal of Petroleum Geology.

Sincerely,
Journal of Petroleum Geology Editorial Office

6.4.2 Manuscrito Submetido à revista *Journal of Petroleum Geology*

A NUMERIC SIMULATION FOR CONTACT AUREOLE ESTIMATION IN A PERMIAN PETROLEUM SYSTEM OF THE PARANÁ BASIN, BRAZIL

Giovani Matte Cioccari^{*a,b}, Daniel Gamermann^c, Ana Maria Pimentel Mizusaki^a

^aPrograma de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^bCentro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Praça Domingos Rodrigues, nº 02, Porto, CEP 96010-440, Pelotas, RS, Brazil - e-mail: giovani.cioccari@ufpel.edu.br

^cInstituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil - e-mail: danielg@if.ufrgs.br

*Corresponding author

ABSTRACT

The numerical simulation of atypical petroleum systems which take into account the thermal effect of igneous intrusions in host rocks is an indispensable tool for the contact aureole characterization. The objective of this article is to present a numerical simulation for the contact aureole of a 4 m thick sill intruded in the host rock of the Assistência Member (Iratí Formation, Paraná Basin). Moreover, it aimed also to understand how the petrophysical and thermophysical parameters of the host rock (i.e. thermal conductivity, specific heat and porosity of the host rock, as well as the sill intrusion temperature) influenced the temperature peak (T_{peak}) of the host rock. For the numerical simulations, an one-dimensional equation of heat conduction considering mechanisms of magmatic intrusion, pore-water evaporation, and mineral devolatilization of the host rock in its temperature peak (T_{peak}) has been used. The results based on the T_{peak} of the host rock demonstrated that the finite time intrusion mechanism, taking into account the pore-water evaporation and the mineral devolatilization calibrate satisfactorily the vitrinite reflectance data of the samples. Based on the host rock parameters the results indicate that the porosity, the specific heat and the thermal conductivity of the host rock and the sill intrusion temperature exert maximum effect on the T_{peak} of the host rock of 6.7 °C, 14°C, 27 °C and 94 °C, respectively. Numerical simulations comparing both the thermophysical and petrophysical parameters adopted in this and other paper,

indicated that the values used in this study calibrate the maturation parameters (vitrinite reflectance) of the host rock, while the values of literature overestimated the T_{peak} of the host rock. The results indicate that the thermal conductivity of the host rock and sill intrusion temperature influence significantly the T_{peak} prediction. We recommend the inclusion of two terms in the equation of one-dimensional heat conduction of the host rock which consider the heat loss caused by the thermal cracking of the kerogen and by the convective cells.

Key-Words: Heat Dispersion Modeling, Contact Metamorphism, Irati Formation, Paraná Basin, Sills.

INTRODUCTION

In sedimentary basins, oil systems involve the genetic relation between a pod of active source rock and the petroleum accumulated, including thoroughly the elements and geologic processes essential to this accumulation (Magoon and Dow, 1994; Milani *et al.*, 2000). The temperature increase is the main agent, since it causes the thermal cracking of the organic matter and, consequently, the oil generation. In the typical generation, the temperature increase resulting from the burial is a necessary step toward the attainment of the main interval of hydrocarbon generation (temperature between 60 and 210 °C) and it is directly related to the geothermal gradient of the basin (Tissot and Welte, 1984).

The atypical generation, however, depends on a local source of heat, usually associated to intrusions of magmatic bodies that increase the host rock temperature (Magoon and Dow, 1994; Schutter, 2003). The thermal effect is indicated by the presence of a contact aureole whose diameter depends on the thermophysical and petrophysical characteristics of the sill (thermal conductivity, specific heat, intrusion temperature and latent heat of magma crystallization) and of the host rock (thermal conductivity, specific heat and porosity) (George, 1992; Othman *et al.*, 2001; Gurba and Weber, 2001; Aarnes *et al.*, 2011; Alalade and Tyson, 2013; Aghaei *et al.*, 2015; Arora *et al.*, 2017).

The extension of the contact aureole is identified through organic and inorganic geochemical parameters. The most usual organic maturation parameters for the identification of the thermal evolution stage are the vitrinite reflectance, the spore colloration index, the biomarkers ratio and the organic matter fluorescence spectrum, which demonstrate the thermal cracking of the kerogen. The inorganic parameters are identified through both chemical and mineralogical changes observable in petrography and mineral geochemistry.

Studies on the range of the contact aureole, caused by the intrusion heating associated to the emplacements in the organic content of the host rocks are numerous, yet inconclusive. Nevertheless, they mostly consider that this effect is limited to the proximity of intrusive igneous bodies (Quadros, 1976, 1982; Quadros and Santos, 1980; Leythaeuser *et al.*, 1980; Rodrigues and Quadros, 1982; Clayton and Bostick, 1986; Ujiié, 1986; Rodrigues, 1995; Galushkin, 1997; Othman *et al.*, 2001; Gurba and Weber, 2001; Zhu *et al.*, 2007; Etuk *et al.*, 2008; Souza *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Aarnes *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2012a; Alalade and Tyson, 2013; Aghaei *et al.*, 2015). The actual identification of the aureole in a source rock is particularly important for the characterization of the thermal evolution of the organic matter and quantification of the total oil generated.

In the sill, the magmatic intrusion mechanisms type (instantaneous or finite time), the magma temperature, the composition and degree of the magma crystallization, the size and geometry of the emplacement, the thermal conductivity and the specific heat, are important characteristics. In the host rock, on the other hand, the thermal conductivity, the specific heat, the porosity and processes of pore-water evaporation and mineral devolatilization are the most significant (Peacock, 1990; Galushkin, 1997). Due to the variability of these parameters, the numeric simulation constitutes a useful applied tool for identification of the temperature peak (T_{peak}) of the host rock (Barker and Pawlewicz, 1994; Baker *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2012a; Peace *et al.*, 2015) and the contact aureole.

The objective of this work is a numeric simulation for identification and estimative of the contact aureole originated by igneous emplacements in the lithologies of the Assistência Member, Irati Formation, Paraná Basin, in Goiás State. Parameters of organic geochemistry, porosity influence, thermal conductivity, specific heat of the host rock and intrusion temperature in the heat dispersal are observed. The results obtained would permit the prediction of the maximum temperatures gradients reached in each interval of the host rock with the detachment from the sill, allowing the identification of overmature, mature (oil and gas windows) and immature rocks.

GEOLOGICAL SETTING

The Paraná Basin occupies the middle-south of Brazil, north of Uruguay, northeast of Argentina and east of Paraguay. It is filled by a Paleozoic–Mesozoic volcanic-sedimentary package about 7,000 m thick at the depocenter. Milani (1997) registered six depositional sequences in this volcano-sedimentary filling (Fig. 1): Rio Ivaí (Ordovician–Silurian), Paraná (Devonian), Gondwana I (Carboniferous–Permian), Gondwana II (Triassic), Gondwana III (Jurassic–Cretaceous) and Bauru (Cretaceous).

INSERT FIGURE 1

The Gondwana I Sequence has the highest hydrocarbon source potential of the basin, represented by the Irati Formation (Upper Permian). It constitutes a rhythmic intercalation of shale layers, bituminous shales, siltstones and carbonates, with maximum thickness around 150 m (Araújo, 2001). The depositional environment is still under discussion, since there are evidences either for a continental lagoon or a gulf (Amaral, 1967; Burjak, 1984; Santos Neto, 1993; Silva and Cornford, 1985) as well as an epicontinental sea (Mello *et al.*, 1993; Araújo, 2001), although always with significant salinity changes. It is divided in the Taquaral Member (basal), of siliciclastic rocks, and Assistência Member (upper), where carbonatic rocks are predominant (Barboza and Gomes, 1958).

The Assistência Member is considered as a potential source and the total organic carbon values (TOC) are between 0.5 and 13 wt% (Espitalié *et al.*, 1983), with average of 4.5 wt% (Santos Neto and Cerqueira, 1990; Araújo *et al.*, 2000) and rare values reaching 30 wt% (Pádula, 1968). The kerogen is composed basically by amorphous organic matter and palynomorphs, with hydrogen index between 500 and 1,100 mg HC/g TOC classified, therefore, as type I (high potential oil prone) (Silva and Cornford, 1985, Mendonça Filho, 1994; Araújo, 2001).

In the Gondwana III Sequence, the Serra Geral Formation registers a Cretaceous magmatic event related with the Gondwana breakup. It is represented by flows, several sills and intrusive dikes in many stratigraphic intervals of the basin. Of relevant importance for this study are the emplacements of the Irati Formation associated to an atypical process of generation (Burjak, 1984; Mendonça Filho, 1994; Araújo *et al.*, 2000). In general terms, they are basic emplacements whose maximum thickness is higher than 200 m (Quadros, 1976; Santos Neto, 1993; Araújo *et al.*, 2000) and crystallization temperatures between 932 and 1,266 °C (Petersohn *et al.*, 2007; Córdova-González *et al.*, 2016).

The thermal effect caused by the intrusions in the Irati Formation is the main mechanism responsible by the hydrocarbon generation in the Paraná Basin (Espitalié *et al.*, 1983; Santos Neto and Cerqueira, 1990; Araújo *et al.*, 2000), while the burial seems to represent a secondary influence in the maturation of source shales, reaching the generation window of oil/gas in the basin depocenter (Araújo and Trigüis, 1996 *apud* Milani *et al.*, 2007b). Notwithstanding, commercial reservoirs of hydrocarbon in the Irati Formation have not been found so far.

STUDY AREA

The Assistência Member of the Irati Formation is the most suitable unit for the numeric simulation of emplacement contact aureole identification. In the north edge of the Paraná

Basin, where the igneous emplacements and the embedding sedimentary of the Assistência Member are mostly found, the Perolândia Quarry (PRL) was chosen for study. The quarrying front at the analysis period was between 15 and 20 m height, with centimetric layers of carbonaceous shales, marls and carbonates intruded by a 4.0 thick sill (Figs. 1 and 2).

INSERT FIGURE 2

Both rock samples and the sill from the Assistência Member have been collected for organic and inorganic geochemical analyses which compose the bulk of data for the development of the numerical simulation, mainly in relation to the thermal calibration. Other information necessary to the simulation was obtained from the literature.

HEAT TRANSFER MECHANISMS AND NUMERICAL SOLUTION PARAMETERS

During its cooling process, a magmatic intrusion releases heat to the host rock. Heat is the transfer of thermal energy between bodies with different temperature. The heat flux runs from the higher temperature bodies toward the low temperature ones. In sedimentary basins, it always depends on the space and time and occurs by conduction, convection and radiation (Kreith and Manglik, 2016) (Fig. 3).

INSERT FIGURE 3

Conduction is the transfer mechanism of heat predominant in sedimentary basins (Larche, 1990) and occurs through the contact between the sill and the host rock, depending on the thermal conductivity and specific heat of the rocks involved (Yalçın *et al.*, 1997) (Fig. 3A). The heat transfer by convection between the sill and the host rock is the flux of heated fluids migrating through the porosity of the host rock (Fig. 3B). The heat transfer by radiation occurs by propagation of the electromagnetic radiation between the sill and the host rock, without influence of any material (fluids or rocks), but heat transferred by radiation is important only for temperatures higher than 500°C (McDonald, 1959; Yalçın *et al.*, 1997) and, therefore, not significant in sedimentary basins. Thus, in the case of igneous intrusions

one usually considers that it occurs only by conduction, since the heat transferred by convection and radiation is not significant (Aarnes *et al.*, 2011)

To understand the heat transfer by conduction is necessary to define the thermophysical and petrophysical properties of the sedimentary rocks of the basin, taking into account variation of space (depth/burial) and time. Spatial variations are directly related with properties such as porosity and temperature of the host rock. Temporal variations are related to changes in these properties related to subsidence of the basin and, consequently, with the burial and compaction of rocks. The devolatization and pore-water evaporation reactions of the host rocks should be considered inasmuch as they involve heat loss. Yet Galushkin (1997) and Makhous and Galushkin (2005) argue that devolatization reactions do not contribute substantially to the aureole formation, it is observed that part of the heat transferred from the sill to the host rock is absorbed by the water in the rock pores, the resulting water evaporation or hydrothermal activity. These are processes that influence considerably the contact aureole formation (Peters *et al.*, 1978; Danaley, 1982; Danaley and Pollard, 1982; Barker *et al.*, 1998).

METHODS

Temperatures (Rv% e SCI)

Firstly, parameters for thermal calibration of the numerical simulation were established during the sample collections (Fig. 2) and analyzed for the determination of the vitrinite reflectance ($Rv\%$) and the spores colloration index (SCI) in the organic matter. A $Rv\%$ and the SCI are important geothermometers that record the T_{peaks} imposed in different intervals of the host rock according to the distance from the igneous sill. The numerical solution creates a T_{peak} in the contact of the host rock with the igneous sill may reach the half (Baker *et al.*, 1998) or two thirds (Jaeger, 1968) of the magma's temperature.

The $R\nu\%$ as maturation parameter permits to gauge the maximum degree of heating using the calibration of the T_{peak} , because it represents an absolute thermal maturation parameter, which registers temperatures near to 400 °C (Baker and Pawlewicz, 1994). The SCI values have limitations for determination of the maximum temperature, since the maximum temperature recorded by palynomorphs are not higher than 200 °C - 250 °C (Marshall, 1991; Yule *et al.*, 1998; Makled and Tahoun, 2015). However, they indicate with accuracy the oil generation window (90-170°C) and the begining of the gas window (170 °C - 250 °C).

The values obtained (Fig. 2) have been converted into temperatures related to the vitrinite reflectance ($R\nu\%$) using the equation: $T(^{\circ}C) = [\ln(R\nu\%) + 1,68]/0,0124$ (Barker and Pawlewicz, 1994) and to the SCI based in Barnard *et al.* (1981).

The numerical simulation in this study was carried out using the equations of heat conduction from the sill to the host rock, taking into account some criteria, which will be detailed below.

Heat Conduction Model

The models of heat conduction have been satisfactorily used for reconstruction of the thermal history of sedimentary basins, including local perturbations such as igneous intrusions (Peters *et al.*, 1978; Galushkin, 1997; Makhous *et al.*, 1997; Makhous and Galushkin, 2005; Stewart *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2007, 2010, 2012a, 2012b, 2013; Wang 2012, 2013; Peace *et al.*, 2015).

The method used for the numerical solution of the equations is by finite differences and the numerical solution of the heat transference equation was implemented in the C programming language, compiled with MinGW and executed with the graphic interface free software DEV-C++.

The equations 1 and 2 by Galushkin (1997), Makhous and Galushkin (2005) and Wang *et al.* (2012a) that describe the unidimensional thermal diffusion ruled by temperature changes

(T) in the time (t) and the space (Z) were used for the development of the numerical simulation herein proposed. In the equations, the pore-water evaporation and devolatilization have been considered as factor of heat loss by the host rock and expressed according equations of the host rock volume in the time:

For the magmatic emplacement (Wang *et al.*, 2012a):

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(K_{magma} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = \rho_{magma} \frac{H}{T_{c2} - T_{c1}} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{magma} C_{magma} T)}{\partial t} \quad (1)$$

For the host rock (Wang *et al.*, 2012a):

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(K_{host} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{host} C_{host} T) + A_1 + A_2 \quad (2)$$

where:

$A_1 = \left(\frac{L_d \rho_{mt} (1-\theta)}{T_{d2} - T_{d1}} \right) \frac{\partial T}{\partial t}$ represents the latent heat consumed during the reactions of mineral devolatilization (dehydration – H₂O – and decarbonation – CO₂ – of minerals) of the host rock;

$A_2 = \left(\frac{L_v \rho_w \theta}{T_{v2} - T_{v1}} \right) \frac{\partial T}{\partial t}$ represents the reactions of pore-water evaporation.

Symbolic details, meanings, thermophysical and petrophysical parameters used in the numerical simulation are presented in the table 1.

Galushkin (1997) argues that the devolatilization reactions and the pore-water evaporation exert direct influence on the thermal properties of the host rocks and are thermo-dependent during the numerical simulation. The total thermal conductivity (K_{host}), the specific heat (C_{host}) and the density (ρ_{host}) of the host rocks are taken into account during the numerical simulation of the pore-water evaporation in the models by Jaeger (1959); Makhous *et al.* (1997); Makhous and Galushkin (2005); Dutrow *et al.* (2001); Wang *et al.* (2007) and should be calculated as follows,

$$\rho_{host} = \rho_{mt} (1 - \emptyset) + \rho_w \emptyset \quad T \leq T_{boil} \quad (4)$$

$$= \rho_{mt} (1 - \emptyset) \quad T > T_{boil} \quad (5)$$

$$K_{host} = K_{mt} (1 - \emptyset) + K_w \emptyset \quad T \leq T_{boil} \quad (6)$$

$$= K_{mt} (1 - TOC) \quad T > T_{boil} \quad (7)$$

$$C_{host} = C_{mt}(1 - \emptyset) + C_w \emptyset \quad T \leq T_{boil} \quad (8)$$

$$= C_{mt} (1 - \emptyset) \quad T > T_{boil} \quad (9)$$

Where:

ρ_{host} is the density of the host rock; ρ_{mt} is the density of the mineral matrix; ρ_w is the water density; K_{host} is the thermal conductivity of the host rock; K_{mt} is the thermal conductivity of the mineral matrix; K_w is the thermal conductivity of the water; C_{host} is the specific heat of the host rock; C_{mt} is the specific heat of the mineral matrix; C_w is the specific heat of the water; \emptyset is the porosity.

INSERT TABLE 1

Model Assumptions

The numerical simulation was simplified and carried out with some assumptions relative to both physical and geological parameters, such as: (1) the only form of heat transfer considered in the model is conduction; (2) the geometry and position of the emplacements are regular, similar to a sill or dike; (3) the only heat sources considered are the temperature of the magma and the host rock during the intrusion; (4) the heat loss due to volatilization is not significant; (5) the lithology of the host rock is assumed as homogeneous; (6) the geothermal paleogradient of the basin was constant along the process.

Initial and Boundary Conditions

The position of the aureole of contact originated by the thermal intrusion is expressed as the ratio between the distance from the edge of the sill (X) by the sill thickness (D) according to Baker *et al.* (1998). The edges of the model were placed 5 times the distance from the emplacement edge (X), limited by the emplacement thickness (D), i.e. X/D=5. The boundaries (model boundary 1 on top and model boundary 2 on base - Fig. 4) expressed in the

X/D format are identical to those used by Galushkin (1997), Baker *et al.* (1998) and Wang *et al.* (2012a), being the host rock temperature stable in the limits of the model (model boundary 1 and model boundary 2) during the sill cooling (Fig. 4).

INSERT FIGURE 4

The thermal parameters relative to basic sills change little in terms of temperature being used for the numerical modeling: the thermal conductivity in $1.86 \pm 0.10 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Hurter and Pollack, 1996); the specific heat in $1,200 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Turner *et al.*, 1996); the density of $2,870 \text{ kg m}^{-3}$ (Hantschel *et al.*, 2009).

The first two values are relative to the basalts of the Serra Geral Formation (Paraná Basin).

The sill crystallization occurs in a temperature interval characterized by the *solidus* temperature (T_s) and *liquidus* temperature (T_l) which have empirical dependence with the MgO concentration in the rock (wt%), and for Sinton and Detrick (1992) are:

$$T_s = 18.3MgO + 907(\text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (10)$$

$$T_l = 19.1MgO + 1054(\text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (11)$$

The sill in analysis presents an average concentration of MgO of 4.49 wt% and the temperature intervals of magma crystallization T_s (Eq. 10) and T_l (Eq. 11) calculated in $989.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1,139.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. The intrusion temperature will be considered as $1,100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a value intermediate for the sill crystallization temperatures in the Serra Geral Formation which have been calculated between $932 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1,266 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Petersohn *et al.*, 2007; Córdova-González *et al.*, 2016).

For the parameter magma crystallization latent heat it will be adopted the value 376 KJ Kg^{-1} according to Galushkin (1997).

The host rock in the study area is composed by carbonaceous shales intercalations (5%), marls (65%) and carbonates (35%) (Fig. 2). For the simplification of the thermal model, it is necessary the use of a mixture of lithologies, i.e. a mixture of the thermal properties of the

lithologies according to their occurrence proportion in the study area, turning their occurrence homogeneous.

The thermophysical and petrophysical properties of the mixture of the layer have been calculated according to Deming and Chapman (1989); Ungerer *et al.* (1990); Makhous *et al.* (1997); Waples and Waples (2004a,b) as follows:

$$\rho_{mt} = \rho_{mt1}F_1 + \rho_{mt2}F_2 + \cdots + \rho_{mtn}F_n \quad (12)$$

$$K_{mt} = K_{mt1}F_1 + K_{mt2}F_2 + \cdots + K_{mtn}F_n \quad (13)$$

$$C_{mt} = C_{mt1}F_1 + C_{mt2}F_2 + \cdots + C_{mtn}F_n \quad (14)$$

$$\emptyset_{mt} = \emptyset_{mt1}F_1 + \emptyset_{mt2}F_2 + \cdots + \emptyset_{mtn}F_n \quad (15)$$

Where:

F is the lithology fraction;

ρ_{mt} is the lithology density;

K_{mt} is the thermal conductivity of the lithology;

C_{mt} is the specific heat of the lithology;

\emptyset_{mt} is the porosity of the lithology,

results in the table 1.

The values of the thermal parameters used in this study (Tab. 1) also take into account the lithological mixture.

Therefore, for the thermal conductivity, the value used was $3.0 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $1.6 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ and $2.4 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ for the carbonates, the carbonaceous shales and the marls (Hantschel *et al.*, 2009; Guimarães *et al.*, 2013), respectively. The average thermal conductivity for the lithologic mixture used in the numerical simulation is $2.13 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, near to the value of $2.20 \pm 0.34 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ obtained by Hurter and Pollack (1996).

The specific heat of $630 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ for carbonaceous shales, $850 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ for marls and $650 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ for carbonates (Waples and Waples, 2004a,b; Hantschel *et al.*, 2009; Guimarães *et al.*, 2013) results in an average of $719 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ for the lithology.

The density of $2,010 \text{ kg m}^{-3}$ of carbonaceous shales, of $2,740 \text{ kg m}^{-3}$ for marls and $2,320 \text{ kg m}^{-3}$ for carbonates (Waples and Waples, 2004a,b; Hantschel *et al.*, 2009; Guimarães *et al.*, 2013), being the average value of approximately $2,452 \text{ kg m}^{-3}$.

The average latent heat for devolatilization reactions in the matrix of the host rock is 170 kJ kg^{-1} (Galushkin, 1997; Wang *et al.*, 2012a), and the reactions are restrict to temperature intervals between 350 and 650°C (Hanson and Barton, 1989).

The physical properties of the pure water (without solutes dissolved) have been obtained from the National Institute of Standards and Technology of the United States of America under pression of 10.13 MPa (Araújo *et al.*, 2000) and temperatures of $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponding to $1,000 \text{ m}$ of burial. The boiling point of the pore water of the host rock is $312 \text{ }^{\circ}\text{C}$, assuming that the evaporation occurs in the temperature interval of $309.5 \text{ }^{\circ}\text{C} - 314.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and with latent evaporation heat of pore water value of $4,159 \text{ kJ kg}^{-1}$ (Wang *et al.*, 2012a) and density of 993 kg m^{-3} .

The finite time parameters of the intrusion mechanism of magma intrusion follows Galushkin (1997) and Makhous and Galushkin (2005) for igneous intrusions. In this study, the temperature in the sill axis increases from $T_{magma0} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $T_{magma1} = 1,100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tab. 1) in 2.4 h and the total time of sill formation is approximately 5.1 h .

Intrusion Mechanism

The basic intrusion in the Perolândia Quarry has a tabular geometry without other features or structures (Parize and Friès, 2003; Hansen and Cartwright, 2003; Magee *et al.*, 2016). For a numerical simulation of heat transfer from the sill to the host rock, the instantaneous and

finite-time mechanisms of magmatic emplacements are used (Galushkin, 1997; Makhous and Galushkin, 2005).

In the instantaneous intrusion mechanism, the magma is intruded and cools instantaneously in the host rock, under constant temperature T_{magma1} at t_0 . Nevertheless, Galushkin (1997), Makhous and Galushkin (2005) and Wang *et al.* (2012a) sustain that the intrusion mechanism overestimates the thermal influence of a sill, increasing significantly the contact aureole in the host rock, in spite of the heat loss associated to the pore-water evaporation and mineral devolatilization.

However, the time necessary for the formation of the emplacement in a host rock may influence considerably the size of the contact aureole and the thermal evolution of the organic matter in the host rock (Delaney, 1982; Delaney and Pollard, 1982). Therefore, for the numerical simulation of the heat change between the sill and the host rock, the sill formation might be described as a sequence of magmatic bodies accumulation in two thin layers of magma (Δz) of the sill formation axis during a short time interval (Δt). For the heat dispersal calculation, during the evolution and accretion of the magma, the sill intruded previously and the host rock are put away from the intrusion axis (Fig. 4). Similarly to the temperatures calculated in their knots (Galushkin, 1997; Makhous and Galushkin, 2005), this model of numerical simulation is known as finite time of intrusion mechanism or finite time of intrusion formation.

RESULTS AND DISCUSSION

The predictions of the T_{peaks} seek the best thermal adjustment to represent the heat transference between a 4.0 m thick sill and in sedimentary host rock taking into consideration:

Maximum burial depth, temperature and porosity of the host rock

The T_{peaks} values obtained based on the SCI (between 50 °C and 223 °C – Fig. 2b) are significantly lower than the T_{peaks} (between 200 °C and 500 °C) used for the calibration of thermal models by Santos *et al.* (2009) and Wang *et al.* (2012a) in similar contexts.

In the host samples considered immatures, there are SCI values close to 2.0 with maximum burial temperatures of 50 °C (Barnard *et al.*, 1981) (Fig. 2b). The value is lower than 80 °C suggested by Silva and Cornford (1985) and Araújo *et al.* (2000) for the Irati Formation (Permian of the Paraná Basin).

Considering the maximum burial temperature of 50 °C, surface paleotemperatures of 20 °C during the Permian (Hantschel *et al.*, 2009; Scotese, 2016) and the geothermal gradient of 30 °C/km (Silva and Cornford, 1985), it is supposed a maximum burial of 1.0 km for the host rock.

The porosity for the lithology mixture was estimated using the equation and the lithological parameters proposed by Sclater and Christie (1980) and Nielsen *et al.* (2015), as follows:

$$\phi_{(z)} = \phi_o \exp(-z/L) \quad (16)$$

where:

ϕ_o is the porosity in surface; z is the burial depth; L is the porosity decay length.

The porosity for each lithology of the host rock was calculated, as well as the average porosity according to the lithologies proportion, estimated in 30.9%.

Magma intrusion mechanism effect in the T_{peak} of the host rock

The numerical simulations use the following intrusion mechanisms: instantaneous and finite, with or without pore-water evaporation effects and mineral devolatilization of the host rock (Tab. 2), taking into account the latent heat of magma crystallization of the models, similarly to the proposal by Wang *et al.* (2012a) in the same study area.

INSERT TABLE 2

The comparison between the four cases shows the thermal effect of the intrusion mechanism in the T_{peak} prediction with reconstruction of the heat based in the proposed models (Tab. 2 and Fig. 5). It is observed that the instantaneous mechanism of magma intrusion, in spite of the pore-water evaporation reactions and mineral devolatilization, overestimates the heat supplied by the sill to the host rock, without the calibration of the organic parameters obtained (Fig. 5). The temperature difference in the contact between the sill and the host rock reaches 203 °C compared to the Cases 3 and 4, lowering to 64 °C at 4.0 m from the contact and to 39 °C at 8.0 m from the contact (Fig. 5a).

INSERT FIGURE 5

The finite time magma intrusion mechanism, considering the pore-water evaporation reactions and mineral devolatilization (Case 4) is the best model for calibration of the T_{peaks} compared to temperatures obtained through the vitrinite reflectance ($Rv\%$) in the samples of the Perolândia Quarry (Fig. 5a,b).

Souza *et al.* (2008) demonstrate that the SCI is the most reliable maturation parameter to assess the thermal effect of the sill on the host rock (Assistência Member, Irati Formation). However, the results obtained suggest that the SCI converted into temperature and used as a maturation parameter is inefficient in the present study. The T_{peaks} obtained in the four cases modelled do not calibrate the temperature data based in the SCI and overestimate them (Fig. 5). The inefficiency should be associated to the transformation of the SCI values into temperature based on Barnard *et al.* (1981). That author considers only the influence of the burial in sedimentary basins and not the thermal effect of the igneous intrusion in the maturation of palynomorphs, as the models of reflectance transformation of vitrinite into temperature (Barker and Pawlewicz, 1994). It is important to observe that, in some basins, the thermal calibration using both the SCI and the $Rv\%$, may present significant differences between the two maturation parameters (Cooper, 1977; Marschall, 1991).

Besides the temperature values subestimated in relation to the SCI, there is a possible delay in the increase of these values which can be connected to factors such as the presence of pressurized fluids in the host rocks (Sengupta, 1974; Yule *et al.*, 1999) or absorption of aliphatic hydrocarbons by the organic particles, interrupting the increase in the H/C relation and the aromatization (Frazer *et al.*, 2014).

The thermal model of the Case 4 (Tab. 2) is the most efficient in the heat dissipation of the sill and takes into consideration the pore-water evaporation reactions and the mineral devolatilization, calibrating properly to the temperature data based in the $Rv\%$. In spite of that, factors such as porosity variation, variations in the thermal conductivity and specific heat of the host rock, as well as of intrusion temperature, are also important agents in the heat dispersal from sill to the host rock, exerting direct influence on the T_{peak} prediction (Jeager, 1959; Galushkin, 1997; Wang *et al.*, 2012a), and will be detailed in the Case 4 (Tab. 2).

In the figure 4a, in the interval 2.5–5.0 m from the emplacement contact, the vitrinite reflectance presents positive anomaly, since the values are higher than the expected. This suggest that locally there has been convection with the fluid circulation in high temperatures and a fast increase in the organic maturity by SCI and $Rv\%$ (samples SCb-01, SCb-02 and SCb-03; Fig. 2b). In this case, the heat is instantaneously transmitted to the host rock near the sill contact, the pore water is fastly heated and generates fluids by thermal cracking of the organic matter in the host rock (Barker *et al.*, 1998; Aarnes *et al.*, 2011). The fluids generated by the heating of the host rock (among them, CH₄, CO₂, H₂O and CO₂) increase the pressure in the pores and the consequent percolation as hydrothermal fluids, thermically influencing farther rocks. The convection percolation of the heated fluids may contribute for local anomalies in the temperatures or, additionally, increase considerably the contact aureole (Barker *et al.*, 1998).

The results demonstrate that the aureole of contact of the host rock of the Perolândia Quarry, using the heat conduction model (equations 1 and 2), is approximately five times thicker than the intrusion (20 m).

Reports on the smalest aureoles of contact indicate that their thickness is around half of the sill thickness (Baker *et al.*, 1977; Simoneit *et al.*, 1978, 1981; Perregaaard and Schiener, 1979; Clayton and Bostick, 1986; Ujiié *et al.*, 1986; Saxby and Stephenson, 1987; George, 1992; Bishop and Abbott, 1993; Barker and Boner, 1995; Finkelman *et al.*, 1998; Meyers and Simoneit, 1999; Dutrow *et al.*, 2001; Polyansky and Reverdatto, 2006; Svensen *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2007; Agirrezabala *et al.*, 2014).

Other authors argue that the distance from the thermal influence is approximately equal to the sill thickness (Jaeger, 1959; Bostick, 1970; Bostick and Pawlewicz, 1984; Sweeney and Burnham, 1990; Bishop and Abbott, 1993; Barker *et al.*, 1998; Gurba and Weber, 2001; Stewart *et al.*, 2005; Cooper *et al.*, 2007; Rodriguez-Monreal *et al.*, 2009; Gröcke *et al.*, 2009).

According to Dow (1977), Rodrigues and Quadros (1982), Gilbert *et al.* (1985), Raymond and Murchson (1988), Galushkin (1997), Barker *et al.* (1998), Othman *et al.* (2001), Suchý *et al.* (2004), Golab *et al.* (2006), Aarnes *et al.* (2011) and Aghaei *et al.* (2015) the thermal influence of an igneous intrusion reaches the host rocks around one to two times the thickness of the igneous body.

Despite the different interpretations on the nature and identification of the contact aureole, most authors agree that it does not exceeds two times the thickness of the igneous intrusion.

In the Paraná Basin, examples on the dimensions of the aureoles of contact in the host rocks of the Irati Formation ranging from half (Anjos, 2008; Anjos and Guimarães, 2008; Souza *et al.*, 2008; González, 2015), one time (Cerqueira and Santos Neto, 1986; Santos Neto and Cerqueira, 1990; Santos Neto, 1993; Sousa *et al.*, 1997; Araújo *et al.*, 2000) and even to

three times the thickness of the sill (Quadros, 1976). There is no record of contact aureoles thicker than three times the intrusion thickness, reinforcing the results of the heat dispersal numerical modeling and indicating that the thermal model overestimates the size of the contact aureole.

The equation for heat dispersal of the host rock assumes that the pore-water evaporation, and mineral devolatilization reactions that support the heat absorption, do not consider the thermal cracking of the organic matter, which possibly can be neglected in the host rocks with low content of total organic carbon (TOC). Notwithstanding, the Iriti Formation (Assistência Member) has average TOC around 16 %, reaching peaks of 30 % (Pádua 1969; Espistalié *et al.*, 1983; Santos Neto, 1993; Araújo *et al.*, 2000; Araújo, 2001) and should not be neglected, being necessary the implementation of a term in the equation considering the heat consumed due to the thermal cracking of the organic matter.

Effect of the porosity, specific heat and thermal conductivity in the host rock at the T_{peak}

The influence of the host rock porosity in the dispersal of the heat from igneous sills and its impact in the T_{peak} has been observed. Aiming at a more realistic numerical simulation, porosities varying from 10 % to 20 % lower and higher have been analyzed compared to the estimated porosity of 30.9% for the host rock.

The figure 6a shows the T_{peaks} for porosities of 24.7 %, 27.8 %, 30.9 %, 34.0 % and 37.1%, which suggests that variations in the predictions are not significant. The results of the figure 5b on porosity variation from 30.9 % to 24.7 % indicate that the porosity effect in the heat dispersal of the host rock has small variations in the T_{peak} predictions have a maximum effect of approximately 6.7 °C.

INSERT FIGURE 6

The specific heat of the rocks can be influenced significantly by the geothermal gradient of the sedimentary basins, as long as the processes of burial and erosion do not take long periods

(Waples and Waples, 2004a,b). The figure 7a shows how the variation of the specific heat of the host rock affects the T_{peak} prediction. The comparison between the specific heat used in this work for the lithology (Assistência Member, Irati Formation - 719 J kg⁻¹°C⁻¹) and the specific heat for shales (830 J kg⁻¹°C⁻¹ - Galushkin, 1997; Barker *et al.*, 1998; Aarnes *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2012a) adopted by Wang *et al.* (2012a) suggest that the change of this parameter does not present significant variations in the heat dispersal, being the maximum effect around 14 °C (Fig. 7b).

INSERT FIGURE 7

The comparison of the thermal conductivity effect in the prediction of the T_{peak} is presented in the figure 8. The results suggest that the thermal conductivity variation of the host rock present significant variations in the heat dispersal (Fig. 8a).

INSERT FIGURE 8

The T_{peak} was predicted based on variations in the thermal conductivity values of the host rock between 2.13 Wm⁻¹°C⁻¹ (present analysis) and 3.0 Wm⁻¹°C⁻¹ adopting values of a similar study (Wang *et al.*, 2012a). The results, using the Case 4, demonstrate that the temperature variation is significant, causing a maximum effect of 27 °C (Fig. 8b).

Effect of the sill temperature in the T_{peak} of the host rock

The comparison of the intrusion temperature effect in the prediction of the T_{peak} is in figure 9 which shows significant influence in the host rock.

The T_{peak} prediction based in the temperature interval 950 °C–1250 °C, calculated for the sills of the Paraná Basin (Petersohn *et al.*, 2007; Córdova-González *et al.*, 2016), demonstrates that the T_{peak} variation is significant, with maximum effect of 94 °C in the contact of the sill with the host rock (Fig. 9b).

INSERT FIGURE 9

Comparison of the prediction models of the host rock T_{peak} under different thermophysical and petrophysical parameters

The model of heat conduction permits the inclusion of several thermophysical and petrophysical parameters both in the sill and in the host rock (Tab. 1). A study of modeling of the intrusion heat dispersal of the T_{peak} in the host rock was carried out by Wang *et al.* (2012a – Tab. 1) with data of the Perolândia Quarry (Assistência Member, Irati Formation), but in a sill intrusion with a 13 m thick. We believe that the simulations presented by Wang *et al.* (2012a) overestimated the T_{peak} s inasmuch as they used only thermophysical and petrophysical parameters of carbonatic rocks, not taking into account the lithological diversity of the study area. For comparison of the results of the present study and Wang *et al.* (2012a) three numerical simulations have been carried out using the 4.0 m thick sill. The simulation 1 used the thermophysical and petrophysical parameters, and the finite time intrusion mechanisms defined for this study (Tab. 1 and 3), the simulation 2 used the thermophysical and petrophysical parameters and the time finite intrusion mechanisms adopted by Wang *et al.* (2012a), and the simulation 3 used the thermophysical and petrophysical parameters of Wang *et al.* (2012a) with modifications in the T_{magma0} , t_{i0} and t_{i1} of the finite time intrusion mechanism adopted in this study (Tab. 3).

The results with the Case 4 and using the parameters of the table 3 are presented in the figure 10. The best adjustment of the T_{peak} with temperature data based on $Rv\%$ is found in the simulation 1, demonstrating that the simulations 2 and 3 strongly overestimate the T_{peak} prediction of the host rock. The temperature difference in the contact between the sill and the host rock reaches 150 °C comparing the simulations 1 and 2, increasing to 175 °C at 4.0 m of the contact and approximately 155 °C at 8.0 m (Fig. 10a).

The effect of these temperature differences with the sill cooling and the thermal dispersal towards the host rock is presented in the figure 10b. Comparing the simulation 1 and 3, after 5

years of cooling and the temperature difference in the contact of the sill with the host rock reaches the T_{peak} , being approximately 286 °C. The comparisons between the simulations suggest the thermophysical and petrophysical parameters adopted by Wang *et al.* (2012a) overestimate considerably the T_{peak} , modifying the thickness of the contact aureole.

INSERT TABLE 3

INSERT FIGURE 10

CONCLUSIONS

The analysis of the T_{peak} , based in the model of heat conduction for the host rock of the Assistência Member intruded by a 4.0 m thick sill of the Paraná Basin, demonstrates:

1. The use of heat dispersal equations indicate that the thermal aureole of the host rock is approximately five times thicker than the intrusion;
2. Comparing the intrusion mechanisms, the finite time one seem to be the most reliable, considering the pore-water evaporation and the devolatilization (Case 4) calibrated with the vitrinite reflectance measured in the host rock of the Perolândia Quarry, turning more realistic the T_{peak} prediction of the host rock;
3. The calibration of the models seems to be more efficient using the $Rv\%$ as organic matter maturation parameter. The SCI does not respond suitably to temperature variations of the host rock thermically influenced by heat dispersal of the igneous sill;
4. The thermophysical and petrophysical parameters more influent on the prediction of the T_{peak} are the thermal conductivity of the host rock and the temperature of the magma intrusion;
5. The T_{peak} analysis obtained in this study suggests that the thermophysical and petrophysical parameters have strong influence in the contact aureole;

6. It is recommended the inclusion of two terms in the unidimensional thermal diffusion equation of the host rock which takes into account the heat loss caused by the thermal cracking of the organic matter and by convection cells.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) by a personal research grant (process GP483331/13) and the CAPES. This study is part of the PhD thesis of the first author.

REFERENCES

- AARNES, I., SVENSEN, H., POLTEAU, S., and PLANKE, S., 2011. Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chemical Geology*, **281**, 181–194.
- AGIZZERABALA, L.M., PERMANYER, A., SUÁREZ-RUIZ, I., and DORRONSORO, C., 2014. Contact metamorphism of organic-rich mudstones and carbon release around a magmatic sill in the Basque-Cantabrian Basin, western Pyrenees. *Organic Geochemistry*, **69**, 26–35.
- AGHAEI, H., GURBA, L.W., WARD, C.R., HALL, M., and MAHMUD, S.A., 2015. Effects of igneous intrusions on thermalmaturity of carbonaceous fluvial sediments: A case study of the Early Cretaceous Strzelecki Group in west Gippsland, Victoria, Australia. *International Journal of Coal Geology*, **152**, 68–77
- ALALADE, B., and TYSON, R. V., 2013. Influence of igneous intrusions on thermal maturity of Late Cretaceous shales in the Tuma well, Chad Basin, NE Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, **77**, 59–66.
- AMARAL, S.E., 1967. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. (In Portuguese whit abstract in English). Doctoral Thesis. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo, 81p.
- ANJOS, C.D.W., 2008. Fatores Condicionantes na Gênese dos Argilominerais dos Folhelhos Negros e Pelitos Associados da Formação Irati no Norte da Bacia do Paraná. (In Portuguese whit abstract

- in English). Doctoral Thesis. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 124 p.
- ANJOS, C.W.D., and GUIMARÃES, E.M. 2008., Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná. (In Portuguese whit abstract in English). *Revista Brasileira de Geociências*, **38** (4), 629-641.
- ANJOS, C.W.D., MEUNIER, A., GUIMARÃES, E.M., and ALBANI, A. 2010. Saponite-rich black shales and nontronite beds of the Permian Irati Formation: Sediment sources and thermal matamorphism (Paraná Basin, Brazil). *Clay and Clay Minerals*, **58** (5), 606-626.
- ARAÚJO, L. M., 2001. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências deposicionais Irati. Doctoral Thesis. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 385 p.
- ARAÚJO, L.M., TRIGÜIS J.A., CERQUEIRA J.R., and FREITAS C.S., 2000. The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. In: MELLO M.R., and KATS B.J. (eds.) Petroleum system of South Atlantic margins. *AAPG Memoir*, **73**, 377-402.
- ARORA, A., DUTTA, S., GOGOI, B., and BANERJEE, S., 2017. The effects of igneous dike intrusion on organic geochemistry of black shale and its implications: Late Jurassic Jhuran Formation, India. *International Journal of Coal Geology*, **17**, 84–99.
- BARBOSA, O., and GOMES, F.A., 1958. Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo. (In Portuguese). *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia*, **171**, 40 p.
- BAKER, E. W., HUANG, W. Y., RANKIN, F. G., CASTANO, J. R., GUINN, J. R, and FUEX, A. N., 1977. Electron Paramagnetic Ressonance Study of Thermal Alteration of Kerogen in Deep Sea Sediments by Basaltic Sill Intrusion. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington, National Science Foundation, XLI, pp. 839-847.
- BARKER, C.E., and PAWLEWICZ, M.J., 1994. Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories and Peak Temperatures - A Comparison of Methods. In: Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter: Applications and Limitations. MUKHOPADHYAY, P., and DOW, W.G. (eds). ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington DC. pp. 216-229.

- BARKER, C.E., and BONE, Y. ,1995. The Minimal Response to Contact Metamorphism by the Devonian Buchan Caves Limestone, Buchan Rift, Victoria, Australia. *Organic Geochemistry*, **22** (1), 151-164.
- BARKER, C.E., BONE, Y., and LEWAN, M.M. 1998. Fluid inclusion and vitrinita-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, **37** (1/2), 73-111.
- BARNARD, P.C., COLLINS, A.C., and COOPER, B.S., 1981. Generation of Hydrocarbons – Time, Temperature and Source Rock Quality. In: BROOKS, J. (Ed). Organic Maturaion Studies and Fossil Fuel Exploration. Academic Press. 441 p.
- BISHOP, A.N., and ABBOTT, G.D., 1993. The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3661-3668.
- BOSTICK, N.H., 1970. Thermal Alteration of Clastic Particles as an Indicator of Contact and Burial Metamorphism in Sedimentary Rocks. *Geoscience and Man*, **3**, 83-92.
- BURJAK, M.I.A., 1984. Caracterização da Matéria Orgânica Dispersa nos Sedimentitos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná. (In Portuguese whit abstract in English).Doctoral Thesis. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 231p.
- CARSLAW, H.S., and JAEGER, J.C., 1959. Conduction of Heat in Solids. Oxford Univ. Press, New York, 510 p.
- CERQUEIRA, J.R., and SANTOS NETO, E.V., 1986. Papel das Intrusões de Diabásio no Processo de Geração de Hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. (In Portuguese whit abstract in English). III Congresso Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro/RJ. TT-73. 16 p.
- CLAYTON, J.L., and BOSTICK, N.H., 1986. Temperature effects on kerogen and on molecular and isotopic composition of organic matter in Pierre Shale near an igneous dike. *Organic Geochemistry*, **10**, 135-143.

- COMBARNOUS, M., 1978. Natural Convection in Porous Media and Geothermal Systems. In: 6th International Heat Transfer Conference. **7-11 August, Toronto, Canada**, Keynote Sessions, pp. **45-59**.
- COOPER, B.S., 1977. Estimation of the maximum temperatures attained in sedimentary rocks. In: HOBSONG, D. (ed.) *Developments in Petroleum Geology 1*, Applied Science Publishers, p. 127-146.
- COOPER, J.R.; CRELLING, J.C. RIMMER, S.M., and WHITTINGTON, A.G., 2007. Coal metamorphism by igneous intrusion in the Raton Basin, CO and NM: Implications for generation of volatiles. *International Journal of Coal Geology*, **71**, 15–27.
- CÓRDOVA-GONZÁLEZ, A., ROISENBERG, A., and KALKREUTH, W., 2016. Influência térmica de intrusões de diabásio nas camadas de carvão e rochas sedimentares encaixantes da jazida Santa Terezinha (Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná), Brasil. (In Portuguese with abstract in English). *Pesquisas em Geociências*, **43** (3), 271-288.
- DELANEY, P.T., 1982. Rapid intrusion of magma into wet rock: groundwater flow due to pore pressure increases. *Geophysical Research*, **87** (B9), 7739-7756.
- DELANEY, P.T., and POLLARD, D.D., 1982. Solidification of basaltic magma during flow in a dike. *American Journal of Science*, **282** (6), 856-885.
- DEMING, D., and CHAPMAN, D. S., 1989. Thermal histories and hydrocarbon generation: example from Utah-Wyoming thrust belt: *AAPG Bulletin*, **73** (12), 1455-1471.
- DOW, W. G., 1977. Kerogen Studies and Geological Interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, **7**, 79-99.
- DUTROW, B.L., TRAVIS, B.J., GABLE, C.W., and HENRY, D.J., 2001. Coupled heat and silica transport associated with dike intrusion into sedimentary rock: Effects on isotherm location and permeability evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (21), 3749–3767.
- ERNESTO, M., RAPOSO, M.I.B., MARQUES, L.S., RENNE, P.R., DIOGO, L.A., and DE MIN, A., 1999. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná magmatic province: tectonic implications. *Journal of Geodynamics*, **28**, 321-340.

- ESPITALIÉ, J., MIZUTA, K., CARVALHO, T.E.M., and TRIGÜIS, J.A., 1983. Oil migration examples in Iriti Formation, Paraná Basin, Brazil. *AAPG Bulletin*, **67** (3), 457.
- ETUK, E.E., UKPABI, N., UKAEGBU, V.U., and AKPABIO, I.O., 2008. Structural Evolution, Magmatism, and Effects of Hydrocarbon Maturation in Lower Benue Trough, Nigeria: A Case Study of Lokpaukwu, Uturu, and Ishiagu. *The Pacific Journal of Science and Technology*, **9** (2), 526-532.
- FINKELMAN, R.B., BOSTICK, N.H., DULONG, F.T., SENFTLE, F.E., and THORPE, A.N., 1998. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado. *International Journal of Coal Geology*, **36**, 223–241.
- FJELDSKAAR, W., HELSET, H. M., JOHANSEN, H., GRUNNALEITE, I., and HORSTAD, I., 2008. Thermal modelling of magmatic intrusions in the Gjallar Ridge, Norwegian Sea: implications for vitrinite reflectance and hydrocarbon maturation. *Basin Research*, **20**, 143–159.
- FRASER, W.T., WATSON, J.S., SEPHTON, M.A., LOMAX, B.H., HARRINGTON, G., GOSLING, W.D., and SELF, S., 2014. Changes in spore chemistry and appearance with increasing maturity, *Review of Palaeobotany and Palynology*, **201**, 41-46.
- GALUSHKIN, Y.I., DUBININ, Y.P., and SHEMENDA, A.I., 1994. Thermal Structure of the Axial Zone in Mid-Oceanic Ridges. Part.1. Formation and Evolution of Axial Magma Chamber. *Physics of the Solid Earth*, **30** (5), 385-393
- GALUSHKIN, Y. I., 1997. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: A possible mechanism of intrusion. *Organic Geochemistry*, **26** (11/12), 645-658.
- GALUSHKIN, Y. I., DUBININ, E. P., and SVESHNIKOV, A.A., 2007. A Nonstationary Model of the Thermal Regime of Axial Zones of Mid-Ocean Ridges: Formation of Crustal and Mantle Magma Chambers. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, **43** (2), 130–147.
- GEORGE, S.G., 1992. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Organic Geochemistry*, **18** (5), 705-723.
- GILBERT, T.D., STEPHENSON, L.C., and PHILP, R.P., 1985. Effect of a dolerite intrusion on triterpane stereochemistry and kerogen in Rundle oil shale, Australia. *Organic Geochemistry*, **8** (2), 163-169.

- GOLAB, A.N., CARR, P.F., and PALAMARA, D.R., 2006. Influence of localised igneous activity on cleat dawsonite formation in Late Permian coal measures, Upper Hunter Valley, Australia. *International Journal of Coal Geology*, **66**, 296–304.
- GONZÁLEZ, A.C.C., 2015. Influencia Térmica de Intrusões de Diabásio nas Camadas de Carvão e Rochas Sedimentares Encaixantes da Jazida de Santa Terezinha, Rio Grande do Sul. (In Portuguese whit abstract in English). Master Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 104 p.
- GRÖCKE, D.R., RIMMER, S.M., YOKSOULIAN, L.E., CAIRNCROSS, B., TSIKOS, H., and VAN HUNEN, J., 2009. No evidence for thermogenic methane release in coal from the Karoo-Ferrar large igneous province. *Earth and Planetary Science Letters*, **277**, 204–212.
- GURBA, L.W., and WEBER, C.R., 2001. Effects of igneous intrusions on coalbed methane potential, Gunnedah Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, **46**, 113–131.
- GUIMARÃES, A.O., VIANA, D.A., CORDEIRO, T.C., SAMPAIO, J.A., SILVA, E.C., TOLEDO, R., RIBEIRO, H.J.P.S., CARRASQUILLA, A.A.G., and VARGAS, H., 2013. On the use of photothermal methods for thermal characterization of sedimentary rocks from the Paraná Basin in Brazil. *Marine and Petroleum Geology*, **43**, 121-126.
- HANSEN, D.M., and CARTWRIGHT, J., 2006. The three-dimensional geometry and growth of forced folds above saucer-shaped igneous sills. *Journal of Structural Geology*, **28**, 1520-1535.
- HANSON, R.B., and BARTON, M.D., 1989. Thermal Development of Low-Pressure Metamorphic Belts: Results From Two-Dimensional Numerical Models. *Journal of Geophysical Research*, **94** (B8), 10,363-10,377.
- HANTSCHEL, T., and KAUERAUF, A.I., 2009. Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 476 p.
- HURTER, S.J., and POLLACK, H.N., 1996. Terrestrial heat flow in the Paranti Basin, southern Brazil. *Journal of Geophysical Research*, **101**(B4), 8659-8671.
- JAEGER, J.C., 1959. Temperatures outside a cooling intrusive sheet. *American Journal of Science*, **257**, 44–54.

- JAEGER, J.C., 1968. Cooling and solidification of igneous rocks. In: HESS, H.H., and POLDERVAART, A., (eds) Basalts. The Poldervaart treatise on rocks of basaltic composition, 2. New York, NY, Interscience Publishers, pp. 503–536.
- KREITH, F., and MANGLIK, R.M., 2016. Principles of heat transfer. Cengage Learning, 8th ed. 784 p.
- LARCHE, I., 1990. Effect of igneous intrusives on sedimentary thermal maturity. In: LARCHE, I. (ed). Basin Analysis – Quantitative Methods. Academic Press, Geology Series, 2, p. 3-41.
- LARCHE, I., and McKENNA, T.E., 1991. Pollen Translucency as a Thermal Maturation Indicator. *Journal of Petroleum Geology*, **14** (1), 19-36.
- LEYTHAEUSER, D., ALTEBÄUMER, F.J., and SCHAEFER, R.G., 1980. Effect of an igneous intrusion on maturation of organic matter in Lower Jurassic Shales from NW-Germany. *Physics and Chemistry of the Earth*, **12**, 133-139.
- MAGEE, C., MUIRHEAD, J. D., KARVELAS, A., HOLFORD, S.P., JACKSON, C.A.L., BASTOW, I.D., SCHOFIELD, N., STEVENSON, C.T.E., MCLEAN, C., MCCARTHY, W., and SHTUKERT, O., 2016. Lateral magma flow in mafic sill complexes. *Geosphere*, **12** (3), 809-841.
- MAGOON, L. B., and DOW, W.G., 1994. The Petroleum System. In: MAGOON, L.B.; and DOW, W.G. (eds.). The Petroleum Systems – From Source to Trap. *AAPG Memoir*, **60**, 3-24.
- MAKLED, W.A., and TAHOUN, S.S., 2015. Digital quantification of the miospore colouration to assess the thermal maturity: Novel RGB-based measuring technique. *Marine and Petroleum Geology*, **67**, 1-15.
- MAKHOUS, M., GALUSHKIN, Y.I., and LOPATIN, N., 1997. Burial History and Kinetic Modeling for Hydrocarbon Generation, Part 1: The GALO Model. *AAPG Bulletin*, **81** (10), 1660-1678.
- MAKHOUS, M., and GALUSHKIN, Y.I., 2005. Basin Analysis and Modeling of Burial, Thermal, and Maturation Histories in Sedimentary Basins. Editions Tecnicip, Paris. 380 p.
- MARSHALL, M., 1991. Quantitative spore colour. *Journal of the Geological Society*, **148**, 223-233.
- MCDONALD, G.F.J., 1959. Calculation on the thermal history of the earth. *Journal of Geophysical Research*, **64** (11), 1967-2000.

- MENDONÇA FILHO, J.G., 1994. Estudo Petrográfico e Organo-Geoquímico de Amostras de Folhelhos de Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no Estado do Rio Grande do Sul. (In Portuguese whit abstract in English). Master Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 203 p.
- MEYERS, P.A., and SIMONEIT, B.R.T., 1999. Effects of extreme heating on the elemental and isotopic compositions of an Upper Cretaceous coal. *Organic Geochemistry*, **30**, 299-305.
- MILANI, E.J., 1997. Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu Relacionamento com a Geodinâmica Fanerozoica do Gondwana Sul-Ocidental. (In Portuguese whit abstract in English). Doctoral Thesis. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 255 p.
- MILANI, E.J., BRANDÃO, J.A.S.L., ZALÁN, P.V., and GAMBOA, L.A.P., 2000. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas. (In Portuguese whit abstract in English). *Brazilian Journal of Geophysics*, **18** (3), 351-396.
- MILANI, E.J., MELO, J.H.G., SOUZA, P.A., FERNANDES, L.A., and FRANÇA, A.B., 2007a. Bacia do Paraná. (In Portuguese). *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15** (2), 265-287.
- MILANI, E.J., FRANÇA, A.B., and MEDEIROS, R.A., 2007b. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. (In Portuguese). *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15** (1), 135-162.
- National Institute of Standards and Technology of the United States of America (<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>) accessing in 01/25/2018 at 4:35 pm.
- NIELSEN, S.B., CLAUSEN, O.R., and MCGREGOR, E., 2015. basin%Ro: A vitrinite reflectance model derived from basin and laboratory data. *Basin Research*. 1–22.
- OTHMAN, R., AROURI, K.R., WARD, C.R., and MCKIRDY, D.M., 2001. Oil generation by igneous intrusions in the northern Gunnedah Basin, Australia. *Organic Geochemistry*, **32**, 1219–1232.
- PÁDULA, V.T., 1968. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do brasil. (In Portuguese). *Boletim Técnico da Petrobras*, **11** (3), 407-430.

- Pádula, V.T., 1969. Oil-Shale of Permian Irati Formation, Brazil. *AAPG Bulletin*, **53** (3), 591-602.
- PARIZA, O., and FRIÈS, G., 2003. The Vocontian Elastic Dykes and Sills: A Geometric Model. In: VAN RENSBERGEN, P.; HILLIS, R.R.; MALTMAN, A.J; and MORLEY, C.K. (Eds). Subsurface Sediment Mobilization. Geological Society, London, Special Publications, 216, p. 51-71.
- PEACE, A., MCCAFFREY, K., IMBER, J., HOBBS, R., VAN HUNEN, J., and GERDES, K., 2015. Quantifying the influence of sill intrusion on the thermal evolution of organic-rich sedimentary rocks in nonvolcanic passive margins: an example from ODP 210-1276, offshore New foundland, Canada. *Basin Research*, **29** (3), 249-265.
- PEACOCK, S.M., 1990. Numerical Simulation of Regional and Contact Metamorphism Using the Macintosh Microcomputer. *Journal of Geological Education*, **38**, 132-137.
- PERREGAARD, J., and SCHIENER, E. J., 1979. Thermal Alteration of Sedimentary Organic Matter by a Basalt Intrusive. *Chemical Geology*, **26**, 331-343.
- PETERS, K.E., SIMONEIT, B.R.T., BRENNER, S., and KAPLAN, I.R., 1978. Vitrinite reflectance-temperature determinations for intruded Cretaceous black shale in the eastern Atlantic. In: OTZ, D. (ed), Symposium in Geochemistry: Low Temperature Metamorphism of Kerogen and Clay Minerals. SEPM Pacific Section, Los Angelos, California, p. 53–58.
- PETERSON, E., VASCONCELLOS, E.M.G., and LOPES, K., 2007. Petrologia de Sills Encaixados nas Formações Irati e Ponta Grossa (Bacia do Paraná) no Estado do Paraná. (In Portuguese whit abstract in English). *Geochimica Brasiliensis*, **21** (1), 58-70.
- POLYANSKY, O.P., and REVERDATTO, V.V., 2006. Contact Metamorphism and Metasomatism near the Talnakh Intrusion: Fluid Convection and Heat Transfer Modeling on the Basis of the Finite-Difference Method. *Doklady Earth Sciences*, 2006, **411a** (9), 1480–1484.
- QUADROS, L.P., 1976. Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná. (In Portuguese). *Boletim de Geociências da Petrobras*, **19** (3), 139-155.
- QUADROS, L.P., and SANTOS, A.S., 1980. Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio sobre o Conteúdo Orgânico das Rochas Sedimentares. (In Portuguese). XXXI Congresso Brasileiro De Geologia. Camboriú, SC. Sociedade Brasileira de Geologia, V. 1, p.410-422.

- QUADROS, L.P., 1982. Avaliação Geoquímica da Bacia do Paraná. (In Portuguese). XXXII Congresso Brasileiro De Geologia. Salvador, SBG, V. 5, p.2349-2356.
- RAYMOND, A.C., and MURCHISON, D.G., 1988. Development of organic maturation in the thermal aureoles of sills and its relation to sediment compaction. *Fuel*, **67**, 1599-1608.
- RODRIGUES, R., and QUADROS, L.P., 1982. Avaliação do Potencial Gerador das Bacias Paleozoicas Brasileiras. (In Portuguese). II Congresso Brasileiro De Petróleo. Instituto Brasileiro do Petróleo. Rio de Janeiro/RJ.
- RODRIGUES, R., 1995. A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba. Doctoral Thesis, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 120p.
- RODRÍGUEZ-MONREAL, F., VILLAR, H.J., BAUDINO, R., DELPINO, D., and ZENCICH, S., 2009. Modeling an Atypical Petroleum System: A Case Study of Hydrcarbon Generation, Migration and Accumulation Related to Igneous Intrusions in the Neuquen Basin, Argentina. *Marine and Petroleum Geology*, **26**, 590-605.
- RODRIGUES, R., and QUADROS, L.P., 1982. Avaliação do Potencial Gerador das Bacias Paleozoicas Brasileiras. (In Portuguese). Anais do II Congresso Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro/RJ. Instituto Brasileiro do Petróleo.
- SANTOS, R.V., SOUZA, P.A., ALVARENGA, C.J.S., DANTAS, E.L., PIMENTEL, M.M., OLIVEIRA, C.G., and ARAÚJO, L.M., 2006. Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, **9**, 456–463.
- SANTOS, R.V., DANTAS, E.L., OLIVEIRA, C.G., ALVARENGA, C.J.S., ANJOS, C.W.D., GUIMARÃES, E.D., and OLIVEIRA, F.B., 2009. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, **28**, 14–24.
- SANTOS NETO, E.V., and CERQUEIRA, J.R., 1990. Avaliação Geoquímica da Bacia do Paraná. (In Portuguese). IV Congresso Brasileiro de Petróleo. Instituto Brasileiro do Petróleo. Rio de Janeiro/RJ. 7 p.

- SANTOS NETO, E.V., 1993. Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Deposicional da Sequência Cabonato-Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná. (In Portuguese whit abstract in English). Master Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 203 p.
- SAXBY, J.D., and STEPHENSON, L.C., 1987. Effect of an Igneous Intrusion on Oil Shale at Rundle (Australia). *Chemical Geology*, **63**, 1-16.
- SCHUTTER, S.R., 2003. Hydrocarbon Ocurrence and Exploration in and Around Igneous Rocks. In: PETFORD, N., and MCCAFFREY, J.W. (eds). Hydrocarbons in Crystalline Rocks. *Geological Society Special Publications*, **214**, p. 7-33.
- SCLATER, J.G., and CHRISTIE, P.A.F., 1980. Continental Stretching: An Exploration of the Post-Mid-Cretaceous Subsidence of the Central North Sea Basin. *Journal of Geophysical Research*, **85** (B7). 37711-3739.
- SCOTSESE, C.R., 2016. Global Climate Change Animation (540Ma to Modern), <https://www.youtube.com/watch?v=DGf5pZMkjA0>. Acessing in 05/18/2017 at 2:35 pm.
- SENGUPTA, S., 1974. The effects of temperature and pressure on *Lycopodium clavatum* spores. In: TISSOT, B., and BIENNER, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, Paris, Editions Technip. p. 305-306.
- SILVA, Z.C.C., and CORNFORD, C., 1985. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Parani Basin, Southern Brazil. *Organic Geochemistry*, **8** (6), 399-411.
- SIMONEIT, B.R.T., BRENNER, S., PETERS, K.E., and KAPLAN, I.R., 1978. Thermal Alteration of Cretaceous Black Shale by Basaltic Intrusions in Eastern Atlantic. *Nature*, **273**, 501–504.
- SIMONEIT, B.R.T., BRENNER, R.S., PETERS, K.E., and KAPLAN, I.R., 1981. Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic - II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 1581-1602.
- SINTON, J.M., and DETRICK, R.S., 1992. Mid-Oceanic Ridge Magma Chambers. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 197–216.

- SOUSA, J.J.F., VUGMAN, N.V., and COSTA NETO, C., 1997. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase Intrusion. *Organic Geochemistry*, **26**(3/4), 183-189.
- SOUZA, P.A., 2006. Late Carboniferous palynostratigraphy of the Itararé Subgroup, northeastern Paraná Basin, Brazil. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **138**, 9-29.
- SOUZA, I.V.A.F., MENDONÇA FILHO, J.G., and MENEZES, T.R., 2008. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. (In Portuguese whit abstract in English). *Revista Brasileira de Geociências*, **38**(2), 138-148.
- STEWART, A.K., MASSEY, M., PADGETT, P.L., RIMMER, S.M., and HOWER, J.C., 2005. Influence of a basic intrusion on the vitrinite reflectance and chemistry of the Springfield (No. 5) coal, Harrisburg, Illinois. *International Journal of Coal Geology*, **63**, 58–67.
- SUCHÝ, V., ŠAFANDA, J., SÝKOROVÁ, I., STEJSKAL, M., MACHOVIČ, V., and MELKA, K., 2004. Contact metamorphism of Silurian black shales by a basalt sill: geological evidence and thermal modeling in the Barrandian Basin. Czech Geological Survey. *Bulletin of Geosciences*, **79** (3), 133–145.
- SVENSEN, H., PLANKE, S., CHEVALLIER, L., MALTHE-SØRENSEN, A., CORFU, F., and JAMTVEIT, B., 2007. Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *Earth and Planetary Science Letters*, **256**, 554–566.
- SWEENEY, J.J., and BURNHAM, A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, **74** (10), 1559-1570.
- TISSOT, B.P., and WELTE, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- TURNER, S., REGELOUS, M., KELLEY, S., HAWKESWORTH, C., and MANTOVANI, M., 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. *Earth Planetary Science Letter*, **121**, 333–348.
- TURNER, S., HAWKESWORT, C., GALLAGHER, K., STEWART, K., PEATE, D., and MANTOVANI, M., 1996. Mantle plumes, flood basalts, and thermal models for melt generation

- beneath continents: Assessment of a conductive heating model and application to the Paraná. *Journal of Geophysical Research*, **101** (B5), 11,503-11,518.
- UJIIÉ, Y., 1986. Contact-metamorphic effect on parameters for kerogen maturation. *Organic Geochemistry*, **9** (6), 375-378.
- UNGERER, P., BURRUS, J., DOLIGEZ, B., CHÉNET, P.Y., and BESSIS, F., 1990. Basin Evaluation by Integrated two-Dimensional Modeling of Heat Transfer, Fluid Flow, Hydrocarbon Generation, and Migration. *AAPG Bulletin*, **74** (3), 309-335.
- WALTHERS, J.V., and ORVILLE, P.M., 1982. Volatile Production and Transport in Regional Metamorphism. *Contributions of Mineralogy and Petrology*, **79**, 252-257.
- WANG, D., LU, X., ZHANG, X., XU, D., HU, W., and WANG, L., 2007. Heat-model analysis of wall rocks below a diabase sill in Huimin Sag, China compared with thermal alteration of mudstone to carbargilite and hornfels and with increase of vitrinite reflectance. *Geophysical Research Letters*, **34**, L16312.
- WANG, D., LU, X., SONG, Y., and QI, T., 2010. Influence of the temperature dependence of thermal parameters of heat conduction models on the reconstruction of thermal history of igneous-intrusion-bearing basins. *Computers and Geosciences*, **36**, 1339–1344.
- WANG, D., SONG, Y., LIU, Y., ZHAO, M., QI, T., and LIU, W., 2012a. The influence of igneous intrusions on the peak temperatures of host rocks: Finite-time emplacement, evaporation, dehydration, and decarbonation. *Computers and Geosciences*, **38**, 99–106.
- WANG, D., ZHAO, M., and QI, T., 2012b. Heat-Transfer-Model Analysis of the Thermal Effect of Intrusive Sills on Organic-Rich Host Rocks in Sedimentary Basins. In: DAR, I.A. (Ed.). *Earth Sciences*, pp. 91-98.
- WANG, D., 2012. Comparable study on the effect of errors and uncertainties of heat transfer models on quantitative evaluation of thermal alteration in contact metamorphic aureoles: Thermophysical parameters, intrusion mechanism, pore-water volatilization and mathematical equations. *International Journal of Coal Geology*, **95**, 12–19.

- WANG, D., and SONG, Y., 2012. Influence of different boiling points of pore water around an igneous sill on the thermal evolution of the contact aureole. *International Journal of Coal Geology*, **104**, 1–8.
- WANG, D., SONG, Y., HUSHAN, X., MA, X., and ZHAO, M., 2013. Numerical modeling of thermal evolution in the contact aureole of a 0.9 m thick dolerite dike in the Jurassic siltstone section from Isle of Skye, STOClan. *Journal of Applied Geophysics*, **89**, 134–140.
- WANG, D., 2013. MagmaHeatNS1D: One-dimensional visualization numerical simulator for computing thermal evolution in a contact metamorphic aureole. *Computers and Geosciences*, **54**, 21–27.
- WAPLES, D.W., and WAPLES, J.S., 2004a. A review and evaluation of specific heat capacities of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part 1: Minerals and nonporous rocks. *Natural Resources Research*, **13**, 97–122.
- WAPLES, D.W., and WAPLES, J. S., 2004b. A review and evaluation of specific heat capacities of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part 2: Fluids and porous rocks. *Natural Resources Research*, **13**, 123–130.
- YALÇIN, M.N., LITTKE, R., and SACHSENHOFER, R.F., 1997. Thermal History of Sedimentary Basins. In: WELTE, D.H., HORSFIELD, B., and BAKER, D.R. (eds). *Petroleum and Basin Evolution – Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling*. New York, Springer-Verlag, pp. 73-167.
- YULE, B., ROBERTS, S., MARSHALL, J.E.A., and MILTON, J.A., 1998. Quantitative spore colour measurement using colour image analysis. *Organic Geochemistry*, **28** (3/4), 139-149.
- YULE, B., CARR, A.D., MARSHALL, J.E.A., and ROBERTS, S., 1999. Spore transmittance (% St): a quantitative method for spore colour analysis. *Organic Geochemistry*, **30**, 567-581.
- ZHU, D., JIN, Z., HU, W., SONG, Y., and GAO, X., 2007. Effect of igneous activity on hydrocarbon source rocks in Jiyang sub-basin, eastern China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **59**, 309–320.

Table 1. Thermophysical and petrophysical parameters used in the numerical simulation of heat dispersal (modified from Wang *et al.*, 2012a).

Symbol	Values	Units	Meaning	Reference
C_{host}		J kg ⁻¹ °C ⁻¹	The total specific heat of the host rocks	
C_{magma}	1200	J kg ⁻¹ °C ⁻¹	Specific heat of the sill	Hantschel <i>et al.</i> (2009)
C_{matrix}	719	J kg ⁻¹ °C ⁻¹	Average specific heat to matrix mixture of the host rocks (marl, carb. shale, and limestone)	This work with reference values in Waples and Waples (2004) and Guimarães <i>et al.</i> (2013)
C_{water}	4159	J kg ⁻¹ °C ⁻¹	Specific heat of water (<i>ca</i> 10.13 MPa)	This work
K_{host}		W m ⁻¹ °C ⁻¹	The total thermal conductivity of the host rocks	
K_{magma}	1.86	W m ⁻¹ °C ⁻¹	Thermal conductivity of sill	This work with reference values in Hurter and Pollack (1996) and Hantschel <i>et al.</i> (2009)
K_{matrix}	2.14	W m ⁻¹ °C ⁻¹	Average thermal conductivity to matrix mixture of the host rocks (marl, carb. shale, and limestone)	This work with reference values in Hurter and Pollack (1996), Hantschel <i>et al.</i> (2009), and Guimarães <i>et al.</i> (2013)
K_{water}	0.65	W m ⁻¹ °C ⁻¹	Thermal conductivity of water (<i>ca</i> 10.13 MPa)	This work
H	335	kJ kg ⁻¹	Latent crystallization heat of melted magma	Galushkin (1997)
L_d	170	kJ kg ⁻¹	The average latent heat of dehydration and devolatilization	Walther and Orville (1982) and Galushkin (1997)
L_v	1414	kJ kg ⁻¹	The latent evaporation heat of pore water (<i>ca</i> 10.13 MPa)	This work
T_{c1}	989.2	°C	The lower limit of the crystallization temperature range of intrusive magma	Galushkin (1997)
T_{c2}	1139.8	°C	The upper limit of the crystallization temperature range of intrusive magma	Galushkin (1997)
T_{d1}	350	°C	The lower limit of the temperature range of devolatilization reactions	Hanson and Barton (1989), Galushkin (1997) and Wang <i>et al.</i> (2012a)
T_{d2}	650	°C	The upper limit of the temperature range of devolatilization reactions	Hanson and Barton (1989), Galushkin (1997) and Wang <i>et al.</i> (2012a)
T_{magma0}	100	°C	Temperature of the sill in cold magmatic rock	Galushkin (1997), Mackous and Galushkin (2005)
T_{magma1}	1100	°C	The intrusion average temperature of melted magma	Petershon <i>et al.</i> (2007) and Córdova-González <i>et al.</i> (2016)
T_{boil}	312	°C	Boiling point of water (<i>ca</i> 10.13 MPa)	This work
T_{v1}	309.5	°C	The lower limit of the temperature range of pore-water evaporation (<i>ca</i> 10.13 MPa)	This work
T_{v2}	314.5	°C	The upper limit of the temperature range of pore-water evaporation (<i>ca</i> 10.13 MPa)	This work
T_{surf}	20	°C	Surface Temperature	Hantschel <i>et al.</i> (2009) and Scotese (2016)
T_{host}	50	°C	Maximum temperature of burial	This work
ρ_{host}		kg m ⁻³	The density of host rocks	
ρ_{magma}	2870	kg m ⁻³	Density of sill	Hantschel <i>et al.</i> (2009)
ρ_{matrix}	2452	kg m ⁻³	Average densities to matrix	This work with reference values

ρ_{water}	993	kg m^{-3}	mixture of the host rocks (marl, carb. shale, and limestone) Density of water (<i>ca</i> 10.13 MPa)	in Hantschel et al. (2009) and Guimarães <i>et al.</i> (2013)
ϕ	0.309		Average porosity to matrix mixture of the host rocks (marl, carb. shale, and limestone)	This work In terms of relation between the burial depth and the porosity based in equations and parameters of the Sclater and Christie (1980) and Nielsen <i>et al.</i> (2015)
ΔZ	0.25	m	Time interval simulation	This work
Δt	0.01	days	Space interval simulation	This work

Table 2. Four cases of thermal modelation in the Perolândia Quarry (basic emplacement in sedimentary host rock), considering the latent heat of magma crystallization in all the cases (modified from Wang *et al.*, 2012a).

Nº. Case	Intrusion mechanism of magma	Pore-water evaporation and devolatilization reactions of host rock
1	Instantaneous	Not considered
2	Instantaneous	Considered
3	Finite time	Not considered
4	Finite time	Considered

Table 3. Comparison of the parameters adopted in the finite time intrusion mechanism of the present work and Wang *et al.* (2012a), both with sill thickness of 4.0 m.

Simulation	T_{magma0} (°C)	T_{magma1} (°C)	t_{i0} (h)	t_{i1} (h)	Termophysical and Petrophysical Parameters
1	100	1100	2.4	5.1	This work (Tab. 1)
2*	300	1100	2.6	6.0	Wang <i>et al.</i> (2012a)
3 [#]	100	1100	2.4	5.1	Wang <i>et al.</i> (2012a)

* - Model simulated according to Wang *et al.* (2012a).

[#] - Model simulated according to thermophysical and petrophysical parameters to Wang *et al.* (2012a) using values of the schell model (T_{magma0}), time of temperature increase of T_{magma0} to T_{magma1} (t_{i0}) and time of emplacement formation (t_{i1}) of the present work.

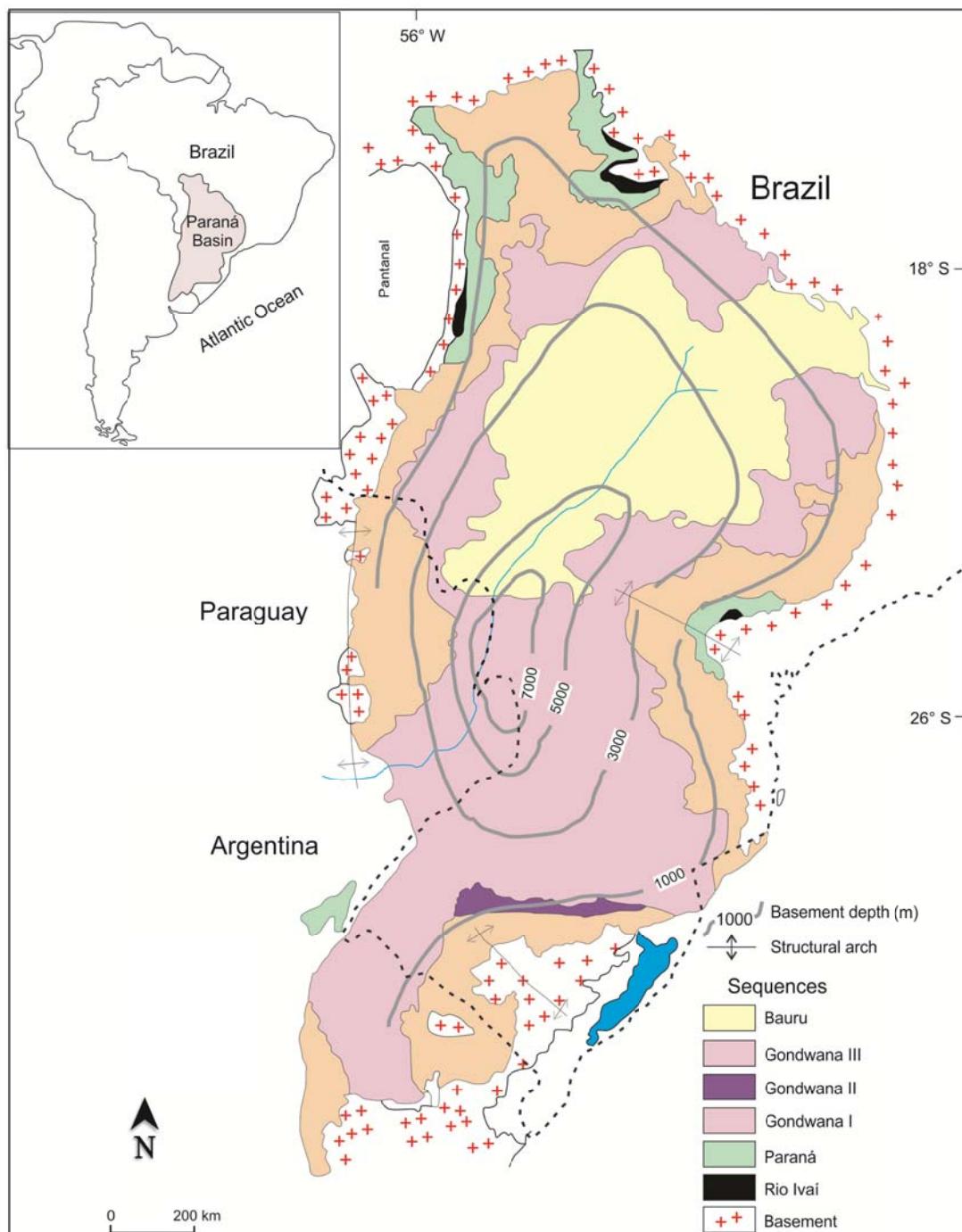


Fig. 1. Location of the Paraná Basin, main depositional sequences and the place of the Perolândia Quarry (modified from Milani *et al.*, 2007).

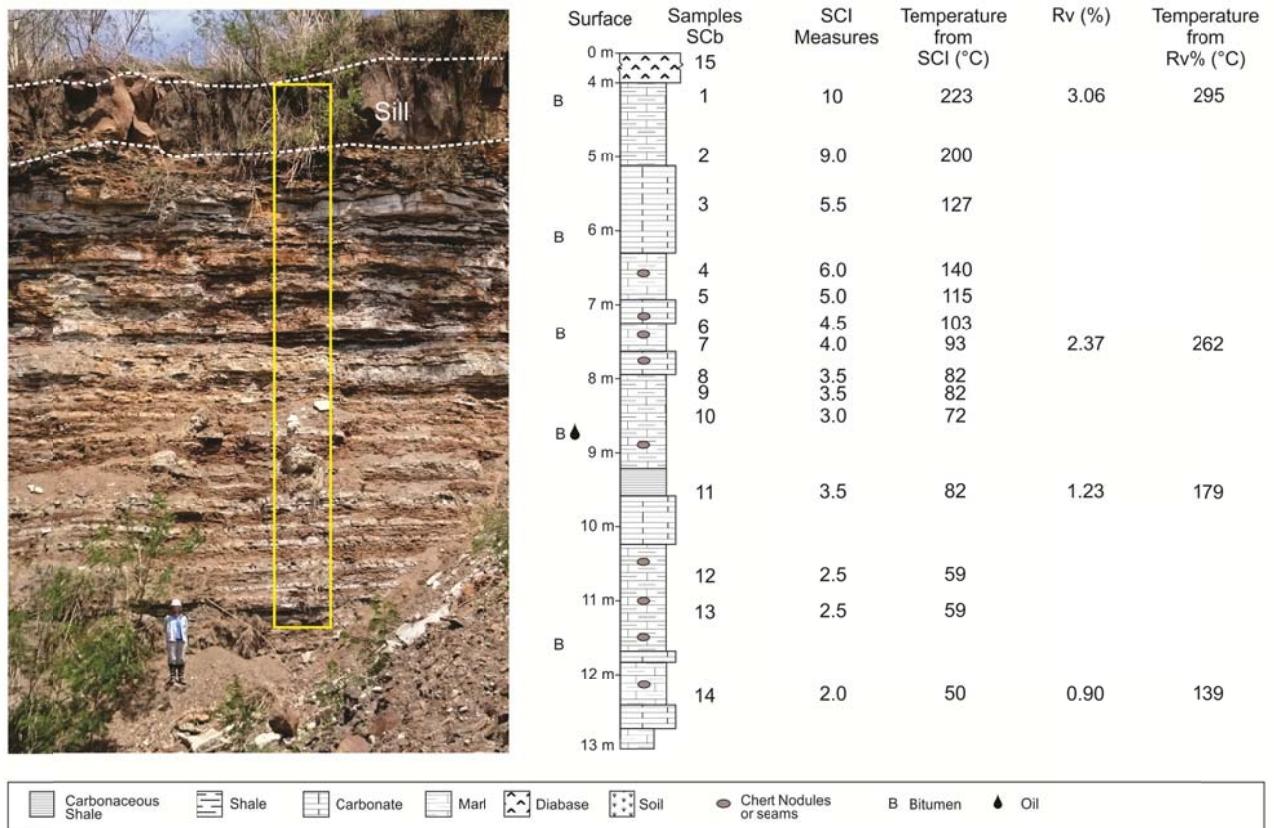


Fig. 2. Quarrying front of the Perolândia Quarry where outcrops the Irati Formation (Assistência Member) in the northern part of the Paraná Basin (Fig. 1). (a) Quarrying front with igneous emplacement and host rock between marls, shales and carbonates, (b) columnar profile, samples, spore coloration index (SCI), vitrinite reflectance ($R_v\%$) and respective calculated temperatures.

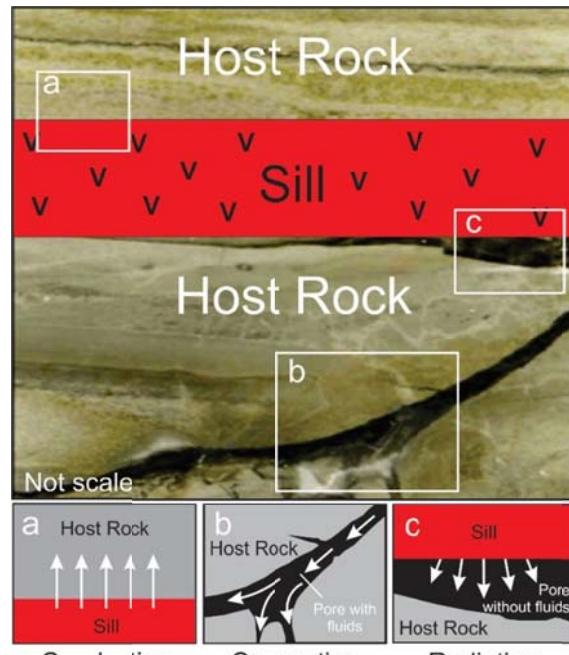


Fig. 3. Heat transfer mechanisms associated with an igneous intrusion (sill); a) conduction; b) convection; c) radiation (modified from Aarnes *et al.*, 2011).

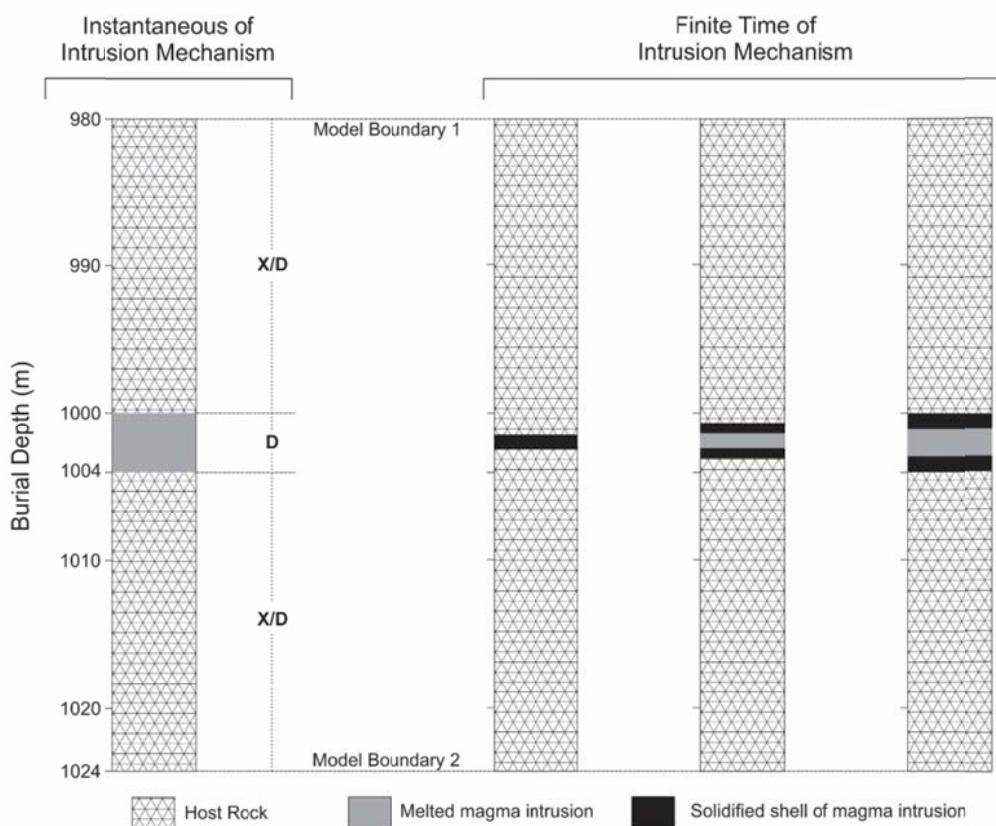


Fig. 4. Instantaneous and finite time of intrusion mechanisms of the magma, sill (4.0 m) and proposed model boundaries (D = emplacement thickness; X = distance from the intrusion edge, and X/D = relation between these parameters) (modified from Wang *et al.*, 2012a).

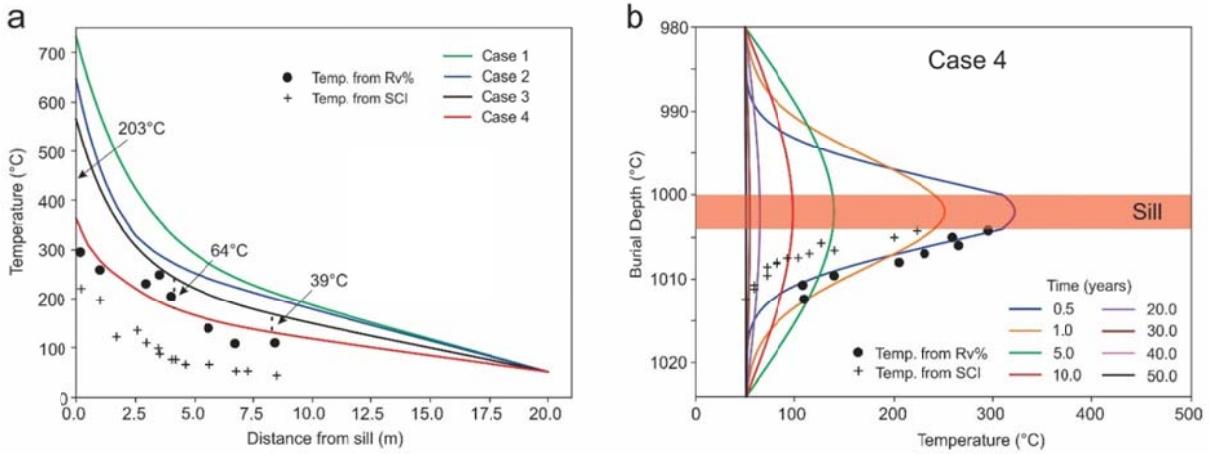


Fig. 5. Thermal modelling according to the cases of the table 2 and adopting the calculated temperature based in the measurements of the spore colloration index (SCI) and the vitrinite reflectance ($Rv\%$); a) comparison between the instantaneous intrusion mechanisms and finite time; b) thermal modeling of the Case 4.

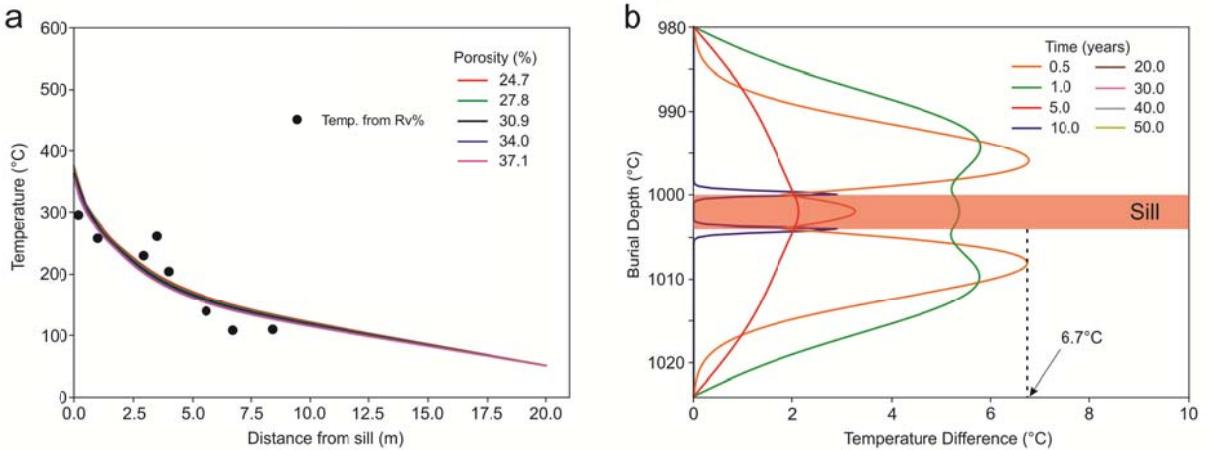


Fig. 6. Comparison of the porosity effect of the host rock porosity in the T_{peak} prediction; a) porosity effect in the T_{peak} ; b) differences in the temperatures of the host rock in accordance with the sill cooling, based on the porosities of 24.7 % and 30.9 %.

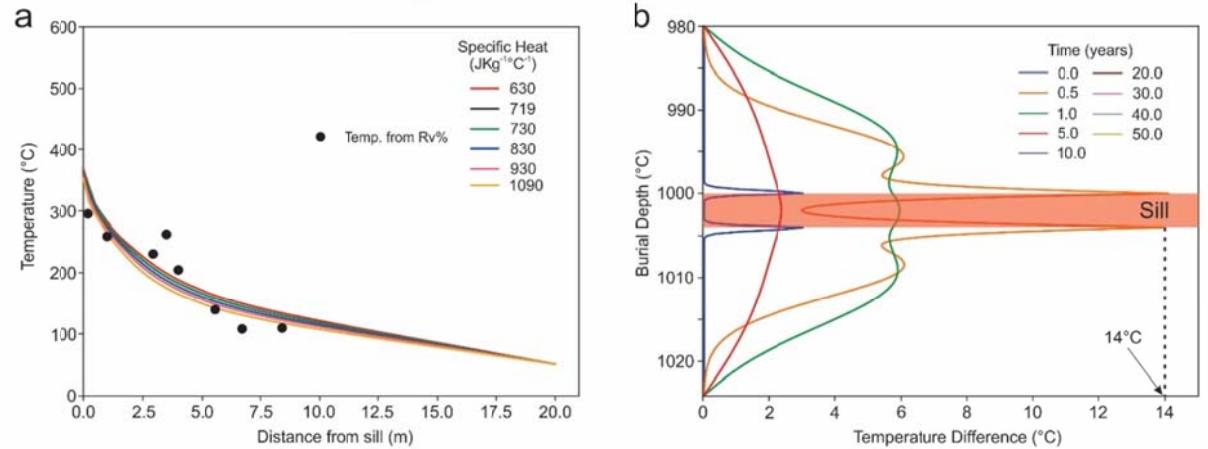


Fig. 7. Comparison of the specific heat effect of the host rock in the T_{peak} prediction; a) effect of the specific heat of the host rock; b) differences in the temperatures of the host rock in accordance with the sill cooling considering a specific heat of $19\text{ J Kg}^{-1}\text{ °C}^{-1}$ and $830\text{ J Kg}^{-1}\text{ °C}^{-1}$.

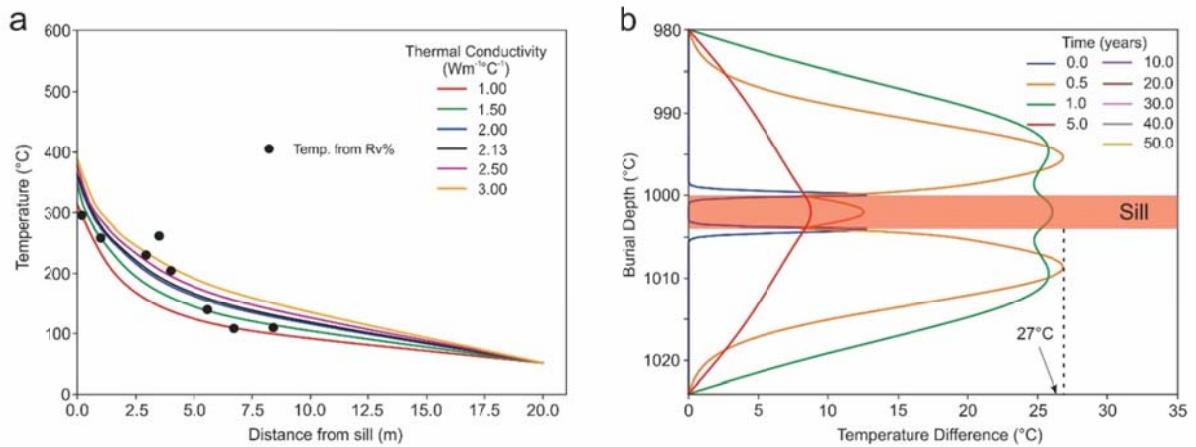


Fig. 8. Comparison of the thermal conductivity effect in the host rock in the T_{peak} prediction. a) effect in the thermal conductivity; b) differences in the temperatures in the host rock with sill cooling considering the thermal conductivity of $2.13 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ and $3.0 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

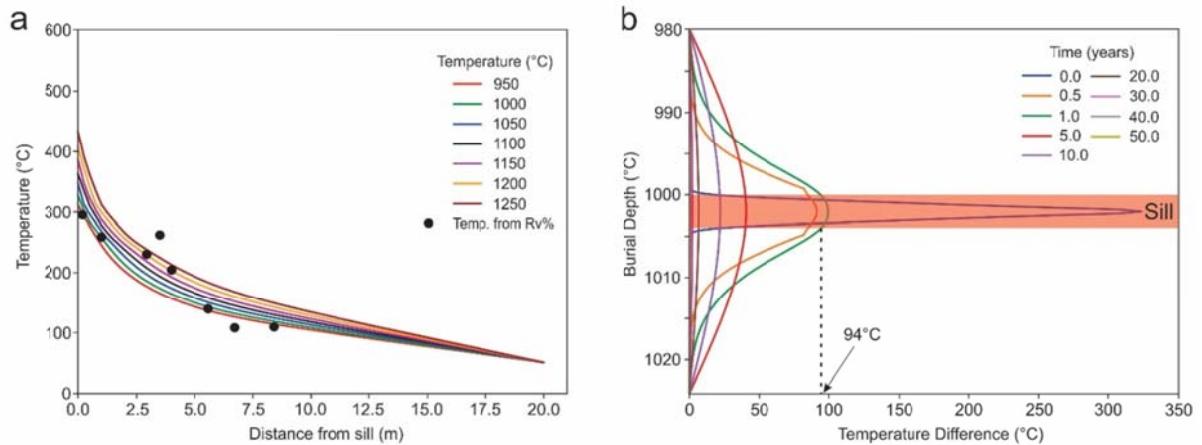


Fig. 9. Comparison of the effect of sill in the T_{peak} prediction; a) intrusion temperature effect; b) temperature differences due to the sill cooling considering the intrusion temperatures in the interval $950 \text{ }^{\circ}\text{C} - 1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

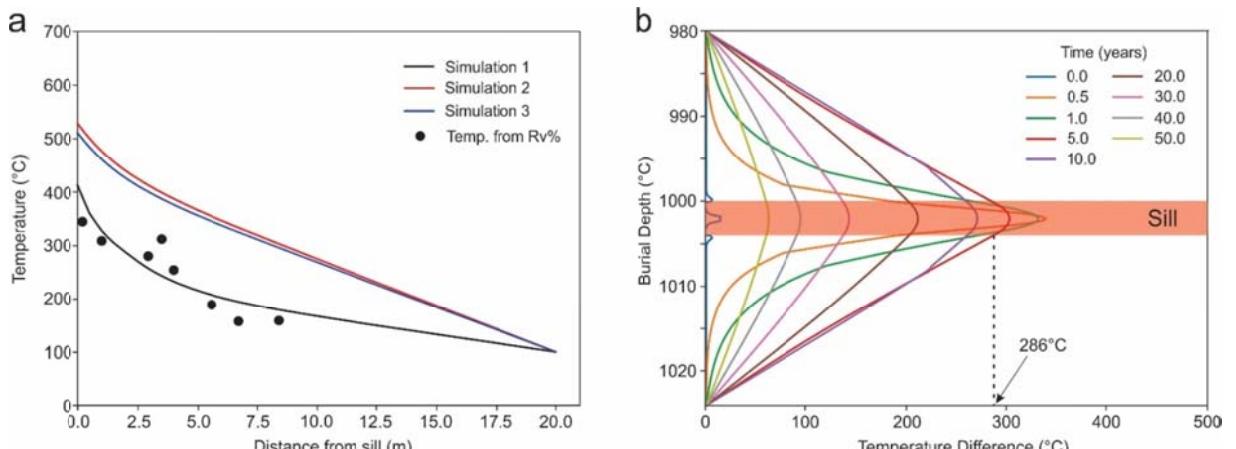


Fig. 10. Temperature effect of the igneous emplacement in the T_{peak} prediction, considering the thermophysical and petrophysical parameters of the simulations 1, 2 and 3 (Tab. 3). a) comparison of the T_{peak} using the Case 4; b) temperature differences of the simulation 1 (this work) and simulation 3 (Wang *et al.*, 2012a).

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES GERAIS

7. CONCLUSÕES GERAIS

Nas bacias sedimentares paleozoicas brasileiras a possibilidade de geração atípica de petróleo está associada com dois eventos magmáticos significativos: 200 Ma e 130 Ma.

Os principais intervalos geradores das bacias paleozoicas brasileiras são Siluriano, Devoniano e Permiano, com (possíveis) sistemas petrolíferos atípicos: (1) *Bacia do Paraná* – Vila Maria-Alto Garças/Iapó (.), Vila Maria-Furnas (.), Ponta Grossa-Itararé (!), Iratí-Piramboia (!) e Iratí-Rio Bonito (!); (2) *Bacia do Parnaíba* - Tianguá-Ipu (!), Tianguá-Jaicós (?), Pimenteiras-Cabeças (!), Pimenteiras-Poti (.), Pimenteiras-Pimenteiras (.) e Longá-Poti (.); (3) *Bacia do Solimões* - Jandiatuba-Juruá (!), Jandiatuba-Uerê (.) e Uerê-Uerê (.).

Em todas estas ocorrências, a grande discussão é a presença e espessura da auréola de contato, pois constitui-se no principal critério de reconhecimento da geração atípica. Na Formação Iratí os parâmetros orgânicos e inorgânicos mostram que a auréola de contato possui cerca de 1,5 vezes a espessura do corpo ígneo intrusivo. No entanto, a percolação de fluidos oriundos das reações de evaporação da água do poro e devolatilização deixam dúvida quanto a este comportamento.

Comparando-se os resultados obtidos pelos parâmetros geoquímicos, inorgânicos e petrográficos, os resultados sugerem que a existência de percolação de fluido através de redes convectivas dentro rocha encaixante, gerando valores anômalos de maturação térmica e remobilização da química mineral. A origem destes fluidos possivelmente estajam associada às reações de evaporação da água do poro, devolatilização mineral e craqueamento térmico do querogênio causado pelo efeito térmico da intrusão ígnea.

Na simulação numérica, o mecanismo de intrusão magmática associado às reações de evaporação da água do poro e devolatilização são elementos que devem ser considerados nas equações de dispersão de calor, caso sejam desconsiderados ou ausentes na equação, os resultados não representarão os parâmetros de evolução térmica da rocha encaixante. A auréola de contato obtida por simulação numérica é 5 vezes a espessura da soleira, resultado que superestima os valores de maturação obtidos pelos métodos geoquímicos, embora calibre os valores de refletância de vitrinita.

A condutividade térmica e a temperatura de intrusão magmática mostram-se como os parâmetros termofísicos e petrofísicos que causam maior impacto na predição de T_{peak} , consequentemente influenciando fortemente a auréola de contato modelada.

Por fim, recomenda-se inclusão de dois termos na equação unidimensional da dispersão de calor da rocha encaixante, que considerem a perda de calor associada ao craqueamento térmico do querogênio e a células de convecção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aarnes, I.; Svensen, H.; Connolly, J.A.D.; Podladchikov, Y.Y. 2010. How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (24): 7179–7195.
- Aarnes, I.; Svensen, H.; Polteau, S.; Planke, S. 2011. Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chemical Geology*, 281: 181–194.
- Aborrage, A. M.; Lopes, R. C. 1986. *A Borda Leste da Bacia do Paraná: Integração Geológica e Avaliação Econômica*. Porto Alegre: DNPM/CPRM, 18 vol.
- Aghaei, H.; Gurba. L.W.; Ward, . C.R.; Hall, M.; Mahmud, S.A. 2015. Effects of igneous intrusions on thermal maturity of carbonaceous fluvial sediments: A case study of the Early Cretaceous Strzelecki Group in west Gippsland, Victoria, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 152: 68–77.
- Agizzerabala. L.M.; Permanyer, A.; Suárez-Ruiz, I.; Dorronsoro, C. 2014. Contact metamorphism of organic-rich mudstones and carbon release around a magmatic sill in the Basque-Cantabrian Basin, western Pyrenees. *Organic Geochemistry*, 69: 26–35.
- Alalade, B.; Tyson, R. V. 2013. Influence of igneous intrusions on thermal maturity of Late Cretaceous shales in the Tuma well, Chad Basin, NE Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 77: 59–66.
- Almeida, F. F. M. 1980. *Tectônica da Bacia do Paraná no Brasil*. São Paulo. Paulipetro. N°: 14091. Relatório Paulipetro.
- Alves, D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no centro de pesquisas da PETROBRAS. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 1.
- Anjos, C. W. D.; Guimarães, E. M. 2008. Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(4): 629-641.
- Anjos, C. W. D. 2008. *Fatores Condicionantes na Gênese dos Argilominerais dos Folhelhos Negros e Pelitos Associados da Formação Irati no Norte da Bacia do Paraná*. Brasília. 124 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal de Brasília.
- Anjos, C.W.D.; Meunier, A.; Guimarães, E.M.; Albani, A. 2010. Saponite-rich black shales and nontronite beds of the Permian Irati Formation: Sediment sources and thermal metamorphism (Paraná Basin, Brazil). *Clay and Clay Mineral*, 58(5): 606-626.
- Araújo, L.M., Trigüis J.A., Cerqueira J.R., Freitas C.S. 2000. The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello M.R. & Kats B.J. (eds.) *Petroleum system of South Atlantic margins*. AAPG Memoir, 73: 377-402.
- Araújo, L.M. 2001. *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências deposicionais Irati*. Porto Alegre. 385 p. Tese de

Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Araújo, C.C.; Yamamoto; J.K.; Rostirola, S.P.; Madrucci, V; Tankard, A. 2005. Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil : structural and magmatic controls of hydrocarbon charge. *Marine and Petroleum Geology*, 22 (5): 671- 685.
- Araújo, C. C.; Yamamoto; J. K.; Rostirola, S. P. 2006. Arenitos asfálticos na Bacia do Paraná: estudo das ocorrências no Alto Estrutural de Anhembi. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14(1): 47-70.
- Baker, C.L. 1923. The Lava Field of the Paraná Basin, South America. Vol. XXXI, n° 1. *Journal of Geology*, The University Chicago Press, Chicago, Illinois, pp. 66-79.
- Baker, E. W.; Huang, W. Y.; Rankin, F. G.; Castano, J. R.; Guinn, J. R; Fuex, A. N. 1977. Electron Paramagnetic Ressonance Study of Thermal Alteration of Kerogen in Deep Sea Sediments by Basaltic Sill Intrusion. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. Washington, National Science Foundation. Vol. XLI. p. 839-847.
- Barker, C. E.; Bone, Y. 1995. The Minimal Response to Contact Metamorphism by the Devonian Buchan Caves Limestone, Buchan Rift, Victoria, Australia. *Organic Geochemistry*, 22(1): 151-164.
- Barker, C.E.; Boney, Y.; Lewan, M.D. 1998. Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperatura next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 37: 73–111.
- Barbosa, O.; Gomes, F. A. 1958. *Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo*. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia. DNPM. Rio de Janeiro, 171: 40 p.
- Baudino, R.; Pontet, M.; Coumont, H.; Scheider, F.; Rodríguez, F.; Zencich, S.; Calegari, R. 2005. Thermal Intrusion: A Non-Conventional Petroleum System and a Challenge for Basin Modeling. In: *LATIN AMERICAM ASSOCIATION OF ORGANIC GEOCHEMISTRY*, IV, WORKSHOPON BASIN MODELING. 2005, Buenos Aires, Anais... Buenos Aires, Argentina, p. 65.
- Bellieni, G.; Comin-Chiaromonti, P.; Marques, L. S.; Melfi, A. J.; Piccirillo, A. J. R. Roisemberg, A. 1984. High-and-low-TiO₂ flood basalts from the Paraná Plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie*, 150(3): 273-306.
- Bell, D.; Collins, A. G.; Cooper, B.S. 1982. *Report on Training and Consulting Work Carried Out by Robertson Research Personnel for PAULIPETRO in São Paulo*, n° 4741 P/D. São Paulo, PAULIPETRO.
- Bishop, A.N., Abbott, G.D., 1993. The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57. 3661-3668.
- Bishop, A.N., Abbott, G.D., 1995. Vitrinite reflectance and molecular geochemistry of Jurassic sediments: the influence of heating by Tertiary dykes (northwest Scotland). *Organic Geochemistry*, 22: 165–177.

- Bostick, N. H. 1970. Thermal Alteration of Clastic Particles as an Indicator of Contact and Burial Metamorphism in Sedimentary Rocks. *Geoscience and Man*, 3: 83-92.
- Bostick, N.H.; Pawlewicz, M.J. 1984, Regional variation of vitrinita reflectance of the Pierre Shale (Upper Cretaceous) in mountain basins and along the eastern Rocky Mountain front, Colorado; In: Woodward, J., F.F. Meissner, and J.L. Clayton, eds., *Hydrocarbon source rocks of the greater Rocky Mountain region: Denver, Rocky Mountain*. Association of Geologists.
- Brigaud, F.; Chapman, D.S.; Le Douaran, S. 1990. Estimating Thermal Conductivity in Sedimentary Basins using Lithologic Data and Geophysical Well Logs. *AAPG Bulletin*, 74(9): 1459-1477.
- Brown, R., Gallagher, K., Duane, M., 1994. A quantitative assessment of the effects of magmatism on the thermal history of the Karoo sedimentary sequence. *Journal African Earth Science*, 18 (3): 227–243.
- Brown, G.; Brindley, G.W. 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: Brown, G. & Brindley, G.W. (Eds). Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. *Mineral Society of London*, 5: 305-359.
- Caputo, M.V.; Rowell, J.C. 1985. Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. *Geological Society of America Bulletin*, 96: 1020-1036.
- Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., 1959. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, London 510 p.
- Cerqueira, J. R.; Santos Neto, E. V. 1986. Papel das Intrusões de Diabásio no Processo de Geração de Hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, III, 1986. Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, SBP, p. 1-16.
- Chapman, D.S.; Howell, J.; Sass, J.H. 1984. A Note on Drillhole Depths Required for Reliable Heat Flow Determinations. *Tectonophysics*, 103: 11-18.
- Clayton, J. L.; Bostick, N. H. 1986. Temperature effects on kerogen and on molecular and isotopic composition of organic matter in Pierre Shale near an igneous dike. *Organic Geochemistry*, 10: 135-143.
- Conceição, J.C.J.; Zalán, P.V.; Dayan, H. 1993. Deformação em rochas sedimentares induzidas por intrusões magmáticas: Classificação e mecanismos de intrusão. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 7(1/4): 57-91.
- Cooper, J.R.; Crelling, J.C. Rimmer, S.M. Whittington, A.G. 2007. Coal metamorphism by igneous intrusion in the Raton Basin, CO and NM: Implications for generation of volatiles. *International Journal of Coal Geology*, 71: 15–27.
- Corrêa, L. M. S. A.; Pereira, E. 2005. Estudo da distribuição das intrusões mesozoicas e sua relação com os sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, III, Cabo Frio, *Anais...* Cabo Frio, p. 21-26.
- Corrêa, L. M. S. A. 2007. Avaliação do Efeito Térmico das Soleiras de Diabásio nas Rochas Geradoras da Formação Irati (Bacia do Paraná, Brasil) Através de Técnicas de Modelagem Numérica. Rio de Janeiro. 96 p. Dissertação de Mestrado, Programa de

Pós-graduação em Análises de Bacias e Faixas Móveis, Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

- Delaney, P.T., 1982. Rapid intrusion of magma into wet rock — groundwater-flow due to pore pressure increases. *Journal of Geophysical Research*, 87(NB9): 7739–7756.
- De Wit, M.J., Ransome, I.G.D., 1992. Regional inversion tectonics along the southern margin of Gondwana. In: de Wit, M.J., Ransome, I.G.D. (Eds.), *Inversion Tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous Basins of Southern Africa*. Balkema Publishers, Rotterdam, p. 15-22.
- Dow, W. G. 1977. Kerogen Studies and Geological Interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 79-99.
- Drits, V.A.; Lindgreen, H.; Sakharov, B.A.; Jakobsen, H.J.; Fallick, A.E.; Salyn, A.L.; Dainyak, L.G.; Zviagina, B.B.; Barfod, D.N. 2007. Formation and transformation of mixed-layer minerals by tertiary intrusives in cretaceous mudstones, West Greenland. *Clays and Clay Minerals*, 55: 260–283.
- Dutrow, B.L.; Travis, B.J.; Gable, C.W.; Henry, D.J. 2001. Coupled heat and silica transport associated with dike intrusion into sedimentary rock: Effects on isotherm location and permeability evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3749–3767.
- Ernesto, M.; Raposo, M.I.B.; Marquesa, L.S.; Renne, P.R.; Diogo, L.A.; Min, A. 1999. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná Magmatic Province: tectonic implications. *Journal of Geodynamics*, 28: 321-340.
- Etuk, E. E.; Ukpabi, N.; Ukaegbu, V. U.; Akpabio, I.O. 2008. Structural Evolution, Magmatism, and Effects of Hydrocarbon Maturation in Lower Benue Trough, Nigeria: A Case Study of Lokpaukwu, Uturu, and Ishiagu. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 9(2): 526-532.
- Finkelman, R.B.; Bostick, N.H.; Dulong, F.T.; Senftle, F.E.; Thorpe, A.N. 1998. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado. *International Journal of Coal Geology*, 36: 223–241.
- Fjeldskaar, W.; Helset, H. M.; Johansen, H.; Grunnaleite, I.; Horstad, I. 2008. Thermal modelling of magmatic intrusions in the Gjallar Ridge, Norwegian Sea: implications for vitrinite reflectance and hydrocarbon maturation. *Basin Research*, 20: 143–159.
- Fodor, R.V.; McKee, E.H. Roisenberg, A. 1989. Age distribution of Serra Geral (Paraná) flood basalts, Southern. *Journal of South American Earth Sciences*, 2(4): 343-349.
- Galushkin, Y. I. 1997. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: A possible mechanism of intrusion. *Organic Geochemistry*, 26(11/12): 645-658.
- Gama Junior, E. A. 1979. Sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati), um modelo geomórfico. *Revista Brasileira de Geociências*, 9(1): 1-16.
- George, S.C. 1992. Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Organic Geochemistry*, 18(5): 705-723.

- Gilbert, T.D.; Stephenson, L.C.; Philp, R.P. 1985. Effect of a dolerite intrusion on triterpane stereochemistry and kerogen in Rundle oil shale, Australia. *Organic Geochemistry*, 8(2): 163-169.
- Golab, A.N.; Carr, P.F.; Palamara, D.R. 2006. Influence of localised igneous activity on cleat dawsonite formation in Late Permian coal measures, Upper Hunter Valley, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 66: 296–304.
- González, A.C.C. 2015. Influência Térmica de Intrusão de Diabásio nas Camadas de Carvão e Rochas Sedimentares Encaixantes da Jazida de Santa Terezinha, Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 104 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Gordon Jr., J.R.M. 1947. *Classificação das formações gondwanicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul*. DNPM. Divisão de Geologia e Minas. Notas Preliminares e Estudos. 38. 20 p.
- Goulart, E. P.; Jardim, N. S. 1982. Avaliação Geoquímica das Formações Ponta Grossa e Iriti - Bacia do Paraná. In: *Geologia da Bacia do Paraná: Reavaliação da Potencialidade e Prospectividade em Hidrocarbonetos*, São Paulo, PAULIPETRO - Consórcio CESP/IPT, p. 41-74.
- Gröcke, D.R.; Rimmer, S.M.; Yoksoulian, L.E.; Cairncross, B.; Tsikos, H.; van Hunen, J. 2009. No evidence for thermogenic methane release in coal from the Karoo-Ferrar large igneous province. *Earth and Planetary Science Letters*, 277: 204–212.
- Gurba, L. W.; Weber, C. R. 2001. Effects of igneous intrusions on coalbed methane potential, Gunnedah Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 46: 113–131.
- Gvirtzman, Z.; Garfunkel, Z. 1996. Numerical Solutions for The One-Dimensional Heat-Conduction Equation Using a Spreadsheet. *Computers & Geosciences*, 22(10): 1147-1158.
- Hanson, R.B.; Barton, M.D. 1989. Thermal development of low-pressure metamorphic belts - results from two-dimensional numerical-models. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B8): 10363–10377.
- Jaeger, J.C., 1959. Temperatures outside a cooling intrusive sheet. *American Journal of Science*, 257: 44–54.
- Jaeger, J.C., 1964. Thermal effects of intrusions. *Reviews of Geophysics*, 2: 443–466.
- Kappelmeyer, O.; Haenel, R. 1974. *Geothermics with Special Reference to Application*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 240 p.
- Kjeldstad, A.; Langtangen, H.P.; Skogseid, J.; Bjørlykke, K. 2003. Simulation of sedimentary basins. In: *Advanced Topics in Computational Partial Differential Equations - Numerical Methods and Diffpack Programming* (Ed. H.P. Langtangen & A. Tveito), Springer Verlag. vol. 33, 611–658.
- Leythaeuser, D.; Altebäumer, F. J.; Schaefer, R. G. 1980. Effect of an igneous intrusion on maturation of organic matter in Lower Jurassic Shales from NW-Germany. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 133-139.

- Litvinovski, B.A.; Podladchikov, Y.Y.; Zanvilevitch, A.N.; Dunitchev, V.M. 1990. On the melting of acidic volcanites in the contact of basic magma at shallow depth. *Geochimya*, 6: 807–814.
- López-Gamundí, O. & Rossello, E.A. 1993. Devonian-Carboniferous unconformity in Argentina and its relation to Eo-Hercynian orogeny in southern South America. *Geologische Rundschau*, 82:136-147.
- Magalhães, J.A.F. 2010. *Modelagem termal de intrusões de diabásio e suas influências em sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná*. Queimados. 75 p. Monografia de Conclusão de Curso. Curso de Geologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- Magoon, L. B.; Dow, W.G. 1994. The Petroleum System. In: Magoon, L. B.; Dow, W.G. (eds.). *The Petroleum Systems – From Source to Trap*. AAPG Memoir, 60: 3-24.
- Makhous, M.; Galushkin, Y.I.; Lopatin, N. 1997. Burial History and Kinetic Modeling for Hydrocarbon Generation, Part 1: The GALO Model. *AAPG Bulletin*, 81(10): 1660-1678.
- Makhous, M; Galushkin, Y. I. 2005. *Basin Analysis and Modeling of Burial, Thermal, and Maturation Histories in Sedimentary Basins*. Editions Tecnicip, Paris. 380 p.
- Mantovani, M. S. M.; Marques, L. S.; Sousa, M. A.; Civetta, L.; Atalla, L.; Innocenti, F. 1985. Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Paraná continental flood basalts of Santa Catarina State, southern Brazil. *Journal of Petrology*, 26(1): 187-209.
- Mastalerz, M.; Drobniak, A.; Schimmelmann, A. 2009. Changes in optical properties, chemistry, and micropore and mesopore characteristics of bituminous coal at the contact with dikes in the Illinois Basin. *International Journal of Coal Geology*, 77: 310-319.
- McGregor, J.H. 1908. *Mesosaurus brasiliensis nov. sp.* In: Relatório Final Comissão de Estudos Minas de Carvão de Pedra do Brasil, Rio de Janeiro, v.2, p. 301-336.
- Mello, M.R.; Koutsoukos, E.A.M.; Santos Neto, E.V.; Telles, Jr, A.C.S. 1993. Geochemical and Micropaleontological Characterization of Lacustrine and Marine Hypersaline Environments from Brazilian. In: Katz, B.J. and Pratt, L (eds). *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. AAPG Studies in Geology, 37: 17-34.
- Mendonça Filho, J. G. 1994. Estudo Petrográfico e Organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná. Porto Alegre. 248 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Meyers, P.A.; Simoneit, B.R.T. 1999. Effects of extreme heating on the elemental and isotopic compositions of an Upper Cretaceous coal. *Organic Geochemistry*, 30: 299-305.
- Milani, E. J.; Kinoshita, E. M.; Araújo, L. M.; Cunha, P. R. C. 1990. Bacia do Paraná: Possibilidades Petrolíferas da Calha Central. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 4(1): 21-34.
- Milani, E. J.; França, A. B.; Schneider, R. L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 1(8): 69-82.

- Milani, E. J. 1997. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Ocidental*. Porto Alegre. 2 v. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E. J.; Zalán, P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, 22(3): 199-205.
- Milani, E. J.; Melo, J. H. G.; Souza, P. A.; Fernandes, L. A.; França, A. B. 2007a. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2): 265-287.
- Milani, E. J.; França, A. B.; Medeiros, R. A. 2007b. Rochas Geradoras e Rochas Reservatório da Bacia do Paraná, Faixa Oriental de Afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(1): 135-162.
- Monreal, F. R.; Villar, H. J.; Baudino, R.; Delpino, D.; Zencich, S. 2009. Modeling an Atypical Petroleum System: A Case Study of Hydricarbon Generation, Migration and Accumulation Related to Igneous Intrusions in the Neuquen Basin, Argentina. *Marine and Petroleum Geology*, 26: 590-605.
- Oliveira, E.P. 1940. *História da Pesquisa de Petróleo no Brasil*. Ministério da Agricultura. Ed. Serviço de Publicidade Agrícola. Rio de Janeiro. 205 p.
- Othman, R.; Arouri, K. R.; Ward, C. R.; McKirdy, D. M. 2001. Oil generation by igneous intrusions in the northern Gunnedah Basin, Australia. *Organic Geochemistry*, 32: 1219–1232.
- Pádula, V. T. 1969. Oil-Shale of Permian Irati Formation, Brazil. *AAPG Bulletin*, 53(3): 591-602.
- Peacock, S.M. 1990. Numerical Simulation of Regional and Contact Metamorphism Using the Macintosh Microcomputer. *Journal of Geological Education*, 38: 132-137.
- Peate, D. W. 1989. Stratigraphy and Petrogenesis of the Parana Continental Flood Basalts, Southern Brazil. *Doctoral Thesis*. The Open University. 359 p.
- Peate, D. W.; Hawkesworth, C. J.; Mantovani, M. S. M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55: 119-139.
- Perregard, J.; Schiener, E. J. 1979. Thermal Alteration of Sedimentary Organic Matter by a Basalt Intrusive. *Chemical Geology*, 26: 331-343.
- Peters, K.E.; Whelan, J.K.; Hunt, J.M.; Tarafa, M.E. 1983. Programmed pyrolysis of organic matter from thermally altered Cretaceous black shales. *AAPG Bulletin*, 67: 2137–2146.
- Petri, S.; Fúlfaro, V. J. 1983. *Geologia do Brasil (Fanerozoico)*. São Paulo, T. A. Queiroz/EDUSP. 631 p.
- Polyansky, O.P.; Reverdatto, V.V. 2006. Contact Metamorphism and Metasomatism near the Talnakh Intrusion: Fluid Convection and Heat Transfer Modeling on the Basis of the Finite-Difference Method. *Doklady Earth Sciences*, 411a(9): 1480–1484.
- Quadros, L.P. 1976. Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*, 19(3): 139-155.

- Quadros, L. P.; Santos, A. S. 1980. Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio sobre o Conteúdo Orgânico das Rochas Sedimentares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXXI, Camboriú, *Anais...* SBG, v.1, p. 410-422.
- Quadros, L. P. 1982. Avaliação Geoquímica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXXII, Salvador, *Anais...* SBG, v.5, p. 2349-2356.
- Raja Gabaglia, G.P.; Figueiredo, A.M.F. 1990. Evolução dos Conceitos Acerca das Classificações de Bacia Sedimentares. In: Raja Gabaglia, G.P.; Milani, E.J. (Eds.) *Origem e Evolução das Bacias Sedimentares*, p. 31-45.
- Raymond, A.C.; Murchison, D.G. 1988. Development of organic maturation in the thermal aureoles of sills and its relation to sediment compaction. *Fuel*, 67: 1599-1608.
- Renne, P. R.; Ernesto, M.; Pacca, I. G.; Coe, R. S.; Glen, J.; Prévot, M.; Perrin, M. 1992. Rapid eruption of the Paraná flood volcanism, rifting of southern Gondwanaland and the Jurasssic-Cretaceous boundary. *Science*, 258: 975-979.
- Rodrigues, R.; Quadros, L. P. 1982. Avaliação do Potencial Gerador das Bacias Paleozoicas Brasileiras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, II, Rio de Janeiro. *Anais....* IBP.
- Rodrigues, R., 1995. *A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba*. Porto Alegre. 120p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Rodríguez, F.; Villar, H. J.; Baudino, R. 2007. Hydrocarbon Generation, Migration, and Accumulation Related to Igneous Intrusion: An Atypical Petroleum System From the Neuquen Basin of Argentina. In: SPE LATIN AMERICAM AND CARIBBEAN PETROLEUM ENGENNERING CONFERENCE. Buenos Aires, Argentina. *Anais...*
- Rodriguez-Monreal, F.; Villar, H.J.; Baudino, R.; Delpino, D.; Zencich, S. 2009. Modeling an atypical petroleum system: A case study of hydrocarbon generation, migration and accumulation related to igneous intrusions in the Neuquen Basin, Argentina. *Marine and Petroleum Geology*, 26: 590–605.
- Santos, R. V.; Souza, P. A.; Alvarenga, C. J. S.; Dantas, E. L.; Pimentel, M. M.; Oliveira, C. G.; Araújo, L. M. 2006a. Shrimp U-Pb Zircon Dating and Palynology of Bentonic Layers from Irati Formation, Permian of the Brazilian Paraná Basin. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Paleontologia*, 53: 10.
- Santos, R. V.; Souza, P. A.; Alvarenga, C. J. S.; Dantas, E. L.; Pimentel, M. M.; Oliveira, C. G.; Araújo, L. M. 2006b. Shrimp U-Pb Zircon Dating and Palynology of Bentonic Layers from Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, 9: 456-463.
- Santos, R. V.; Dantas, E. L.; Oliveira, C. G.; Alvarenga, C. J. S. Dos Anjos, C. W. D.; Guimarães, E. D.; Oliveira, F. B. 2009. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, 28: 14–24.
- Santos Neto, E. V.; Cerqueira, J. R. 1990. Avaliação Geoquímica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, IV, Rio de Janeiro. *Anais...* IBP. Rio de Janeiro, p.1-7.

- Santos Neto, E. V. 1993. *Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Depositional da Sequência Carbonato-Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Iratí no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná*. Rio de Janeiro. 203 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Saxby, J.D.; Stephenson, L.C. 1987. Effect of an Igneous Intrusion on Oil Shale at Rundle (Australia). *Chemical Geology*, 63:1-16.
- Schneider, R.L.; Mühlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R. A.; Daemon, R. F.; Nogueira, A. A. 1974. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 1974. *Anais....* Porto Alegre: SBG, v.1, p. 41-65.
- Silva, Z.C.C.; Cornford, C. 1985. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Iratí Shale, Upper Permian of Parani Basin, Southern Brazil. *Organic Geochemistry*, 8(6): 399-411.
- Simoneit, B.R.T.; Brenner, S.; Peters, K.E.; Kaplan, I.R. 1978. Thermal Alteration of Cretaceous Black Shale by Basaltic Intrusions in Eastern Atlantic. *Nature*, 273: 501-504.
- Simoneit, B.R.T; Brenner, R. S.; Peters, K. E.; Kaplan, I. R. 1978. Thermal Alteration of Cretaceous Black Shale by Basaltic Intrusion in the Eastern Atlantic. *Nature*, 273: 501-504.
- Simoneit, B.R.T; Brenner, R. S.; Peters, K. E.; Kaplan, I. R. 1981. Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic - II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 1581-1602.
- Snyman, C.P.; Barclay, J. 1989. The coalification of South African coal. *International Journal of Coal Geology*, 13: 375-390.
- Sousa, J. J. F.; Vugman, N. V.; Costa Neto, C. 1997. Free radical transformations in the Iratí oil shale due to diabase Intrusion. *Organic Geochemistry*, 26 (3/4): 183-189.
- Souza, I. V. A. F.; Mendonça Filho, J. G.; Menezes, T. R. 2005. Estudo da Influência Térmica das Intrusivas Ígneas no Horizonte Potencialmente Gerador da Bacia do Paraná: Formação Iratí. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2): 138-148.
- Souza, I. V. A. F.; Mendonça Filho, J. G.; Menezes, T. R. 2008. Avaliação do Efeito Térmico das Intrusivas Ígneas em um Horizonte Potencialmente Gerador da Bacia do Paraná (Formação Iratí): Implicações para Geração de Hidrocarbonetos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. Porto de Galinhas. *Anais...* Sociedade Brasileira de Geoquímica. Porto de Galinhas. CD-ROM.
- Spacapan, J.B.; Palma, J.O.; Galland. R.; Manceda, R.; Rocha, E.; Odorico, A.D.; Leanza, H.A. 2018. Thermal impact of igneous sill-complexes on organic-rich formations and implications for petroleum systems: A case study in the northern Neuquén Basin, Argentina. *Marine and Petroleum Geology*, 91: 519-531.
- Stewart, A.K., Massey, M., Padgett, P.L., Rimmer, S.M., Hower, J.C. 2005. Influence of a basic intrusion on the vitrinite reflectance and chemistry of the Springfield (No. 5) coal, Harrisburg, Illinois. *International Journal of Coal Geology*, 63: 58-67.

- Svensen, H., Planke, S., Chevallier, L., Malthe-Sørenssen, A., Corfu, F., Jamtveit, B., 2007. Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *Earth and Planetary Science Letters*, 256: 554–566.
- Sweeney, J. J.; Burnham, A. K. 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, 74(10): 1559-1570.
- Suchý, V.; Šafanda, J.; Sýkorová, I.; Stejskal, M.; Machovič, V.; Melka, K. 2004. Contact metamorphism of Silurian black shales by a basalt sill: geological evidence and thermal modeling in the Barrandian Basin. *Bulletin of Geosciences*, 79(3): 133–145.
- Thomaz-Filho, A. 1982. Ocorrência de arenitos betuminosos em Anhembi (SP) – cubagem e condicionamento geológico. In: XXXII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Salvador, Anais... SBG, Salvador, p. 2344-2348.
- Thomaz Filho, A.; Mizusaki, A. M. P.; Antonioli, L. 2008a. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic Basins. *Marine and Petroleum Geology*, 25: 143-151.
- Thomaz Filho, A.; Mizusaki, A. M. P.; Antonioli, L. 2008b. Magmatismo nas bacias sedimentares brasileiras e sua influência na geologia do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2): 128-137.
- Turner, S.; Regelous, M.; Kelley, S.; Hawkesworth, C.; Mantovani, M. 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121: 333–348.
- Ujiié, Y. 1986. Contact-metamorphic effect on parameters for kerogen maturation. *Organic Geochemistry*, 9(6): 375-378.
- Vasconcelos, D.F.M. 2010. *Modelo Numérico para Análise da Influência de Intrusões Magmáticas na Estrutura Térmica e na Maturação da Matéria Orgânica de Bacias Sedimentares*. Rio de Janeiro. 112p. Monografia de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Wang, X.; Lerche, I.; Walters, C. 1989. The effect of igneous intrusive bodies on sedimentary thermal maturity. *Organic Geochemistry*, 14(6): 571-584.
- Wang, D.; Lu, X.; Zhang, X.; Xu, D.; Hu, W.; Wang, L. 2007. Heat-model analysis of wall rocks below a diabase sill in Huimin Sag, China compared with thermal alteration of mudstone to carbargilite and hornfels and with increase of vitrinite reflectance. *Geophysical Research Letters*, 34: L16312.
- Wang, D., Lu, X., Song, Y., Qi, T., 2010. Influence of the temperature dependence of thermal parameters of heat conduction models on the reconstruction of thermal history of igneous-intrusion-bearing basins. *Computers and Geosciences*, 36: 1339–1344.
- Wang, D.; Song, Y.; Liu, W.; Zhao, M.; Qi, T. 2011. Numerical investigation of the effect of volatilization and the supercritical state of pore water on maturation of organic matter in the vicinity of igneous intrusions. *International Journal of Coal Geology*, 87: 33–40.
- Wang, D. 2012. Comparable study on the effect of errors and uncertainties of heat transfer models on quantitative evaluation of thermal alteration in contact metamorphic aureoles: Thermophysical parameters, intrusion mechanism, pore-water volatilization and mathematical equations. *International Journal of Coal Geology*, 95: 12–19.

- Wang, D.; Song, Y.; Liu, Y.; Zhao, M.; Qi, T.; Liu, W. 2012a. The influence of igneous intrusions on the peak temperatures of host rocks: Finite-time emplacement, evaporation, dehydration, and decarbonation. *Computers & Geosciences*, 38: 99–106.
- Wang, D.; Zhao, M.; Qi, T. 2012b. Heat-Transfer-Model Analysis of the Thermal Effect of Intrusive Sills on Organic-Rich Host Rocks in Sedimentary Basins. In: Dar, I. A. (Ed.) *Earth Sciences*, 91–98.
- Wang, D.; Song, Y. 2012. Influence of different boiling points of pore water around an igneous sill on the thermal evolution of the contact aureole. *International Journal of Coal Geology*, 104: 1–8.
- Wang, D.; Song, Y.; Hushan, X.; Ma, X.; Zhao, M. 2013. Numerical modeling of thermal evolution in the contact aureole of a 0.9 m thick dolerite dike in the Jurassic siltstone section from Isle of Skye, Scotland. *Journal of Applied Geophysics*, 89: 134–140.
- Wang, D., Manga, M. 2015. Organic matter maturation in the contact aureole of an igneous sill as a tracer of hydrothermal convection, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 120.
- Washburne, C. W. 1930. *Petroleum Geology of the State of São Paulo-Brasil*. Comissão Geographica e Geológica do Estado de São Paulo. São Paulo, 282 p.
- White, I. C. 1908. *Relatório sobre as "Coalmeasures" e Rochas Associadas do Sul do Brasil*. In: Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro. Imprensa Nacional. Parte 1. 300 p.
- Wickham, S.M., Oxburgh, E.R. 1987. Low-pressure regional metamorphism in the Pyrenees and its implication for the thermal evolution of rifted continental crust. *Philosophical Transaction Royal Society London, A* 321: 219–242.
- Xu, C.; Cheng, Y.; Wang, L.; Zhou, H. 2014. Experiments on the effects of igneous sills on the physical properties of coal and gas occurrence. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 19: 98-104.
- Zalán, P. V.; Wolff, S.; Conceição, J. C. J.; Vieira, I. S.; Astolfi, M. A. M.; Appi, V. T.; Zanotto, O. A.; Santos Neto, E.V.; Cerqueira, J.R.; 1987. Paraná Basin. AAPG Anual Convention. Los Angeles, California. *Anais.... Abstract*.
- Zalán, P. V.; Wolff, S.; Conceição, J. C. J.; Astolfi, M. A. M.; Vieira, I. S.; Appi, V. T.; Zanotto, O. A.; Marques, Q. 1988. Tectonics and Sedimentation of the Paraná Basin. In: SIMPÓSIO DO GONDWANA, *Anais.... São Paulo*.
- Zalán, P.V.; Wolff, S.; Conceição, J.C.J.; Marques, Q.; Astolfi, M.A.M.; Vieira, I.S.; Appi, V. T.; Zanotto, O. A. 1990. Bacia do Paraná. In: Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J. (Eds.). *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*, p. 135-168.
- Zhang, X.; Cheng, Y.; Wang, L.; Zhao, W. Research on the controlling effects of a layered sill with different thicknesses on the underlying coal seam gas occurrence. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22: 406-414.
- Zhu, D.; Jin, Z.; Hu, W.; Song, Y.; Gao, X. 2007. Effect of igneous activity on hydrocarbon source rocks in Jiyang sub-basin, eastern China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 59: 309–320.

ANEXOS

9. Anexos: Resumos publicados em eventos científicos relacionados ao tema da tese.



1ª Semana Acadêmica dos Pós-Graduandos do Instituto de Geociências da UFRGS -
Integrando as Geociências - 17 a 20 de agosto de 2015 - Porto Alegre/RS

EFEITO TÉRMICO DE SOLEIRAS ÍGNEAS NA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ - IMPLICAÇÕES NA GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Giovani Matte Cioccari^{1,2}; Ana Maria Pimentel Mizusaki²

¹Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, giovani.cioccari@ufpel.edu.br; ²Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ana.mizusaki@ufrgs.br

Na avaliação da exploração de hidrocarbonetos nas bacias paleozoicas não se pode deixar de analisar o impacto dos eventos magnéticos. Entre mudanças estruturais e estratigráficas causadas pelo magmatismo, a interação com as rochas geradoras e consequente geração dos hidrocarbonetos, que as rochas magmáticas parecem ter um papel muito importante. Neste trabalho, propomos estudar o processo de geração atípica ou não-convencional de hidrocarbonetos por intrusão ígnea. Trata-se de um processo ainda pouco estudado e que gera muitas discussões no tocante ao efeito térmico da intrusão ígnea nas rochas encaixantes sedimentares no que diz respeito à geração de hidrocarbonetos. Intervalos imaturos, por falta de soterramento em bacias sedimentares, podem possuir relevantes volumes gerados após as intrusões ígneas. Alguns pesquisadores realizaram estudos que focaram na influência dos eventos magnéticos em bacias paleozoicas brasileiras e que, de alguma forma, estariam relacionados com a ocorrência de petróleo. Dados de análises geoquímicas indicam que a Formação Irati (apresentando grandes variações de espessura, desde alguns centímetros até 240 m) é mais propícia para apresentar rochas geradoras de óleo, enquanto a Formação Ponta Grossa é mais propícia à geração de gás, ambas possuem boa correlação geoquímica com as várias ocorrências de óleo e gás na bacia. O querogênio contido na Formação Irati encontra-se imaturo em grande parte da bacia, entretanto em alguns locais da bacia, apresenta-se em contato com rochas intrusivas de idade Mesozoica, propiciando um processo de maturação. O objetivo principal deste trabalho será tentar criar/gerar um modelo matemático baseado em dados obtidos em análises do conteúdo orgânico de amostras e de características inorgânicas que descreva exatamente a espessura alterada termicamente, servindo como análogo para outras bacias sedimentares. Este modelo deverá descrever o efeito térmico provocado por um corpo ígneo em uma rocha encaixante sedimentar no decorrer do tempo geológico, auxiliando na determinação do halo de influência térmica resultante, isto implicará na identificação das janelas de geração de óleo e gás, para modelos de geração não-convencionais ou atípicos.

Palavras-chave: Formação Irati; Efeito Térmico; Soleira.



QUIMIOESTRATIGRAFIA DOS CARBONATOS DA FORMAÇÃO IRATI NO LESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO, BACIA DO PARANÁ

Kunrath, R.F.¹; Mizusaki, A.M.P.²; Cioccari, G.M.²

¹Curso de Graduação em Geologia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul; ²Programa de Pós-Graduação em Geociências – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESUMO: O processo de geração atípica ou não-convencional de hidrocarbonetos por intrusão ígnea ainda origina muitas discussões sobre os efeitos térmicos que o magmatismo básico em contato com a rocha encaixante sedimentar pode gerar. Essa interação pode trazer como consequência alterações nas propriedades geoquímicas e petrofísicas das rochas envolvidas, além de mudanças estruturais e estratigráficas, possivelmente tendo um papel determinante na geração de hidrocarbonetos de algumas das bacias sedimentares paleozoicas brasileiras. Por essas razões, é importante para a avaliação da exploração de óleo e gás, gerar modelos que permitam analisar o resultado da influência ígnea auxiliando na identificação de intervalos geradores. A Formação Irati, data do Permiano inferior e aparece como um potencial gerador para a Bacia do Paraná, apresentando diversas intrusões ígneas referentes ao magmatismo Serra Geral, e é caracterizada pela ritmocidade de camadas com extensa continuidade litológica lateral, alternando entre calcários dolomíticos e folhelhos ricos em matéria orgânica potencialmente geradores de óleo. Essa unidade é tema de diversos debates em relação a seu ambiente deposicional, por conta de suas peculiares características únicas que podem causar ambiguidade nas interpretações ao indicar ambientes lacustres nos preceitos estratigráficos e ambientes de mar-epicontinentais, onde há restrição na circulação das águas, nos parâmetros geoquímicos. Este estudo se propõe a analisar a quimioestratigrafia dos carbonatos da Formação Irati visando trazer uma melhor compreensão de seu ambiente deposicional que resultou nesse sistema de alternância rítmica de camadas, além da abundância de matéria orgânica. Os paleoambientes e paleoclimas da unidade são investigados através da estratigrafia em conjunto com a geoquímica, analisando as assinaturas isotópicas estáveis de oxigênio e carbono no momento de deposição, assim como as possíveis alterações dessas assinaturas consequentes da diagênese e/ou dos efeitos térmicos causados pelas intrusões ígneas. Como área de trabalho, foram escolhidas três pedreiras no Estado de São Paulo nos arredores das cidades de Limeira, Rio Claro e Ipeúna, a fim de correlacionar as interpretações das assinaturas isotópicas permitindo um maior entendimento da evolução deposicional naquela localidade. Nos afloramentos foram identificadas grandes quantidades de nódulos e "bonecas" de silex ao longo de toda a sequência estratigráfica, com espessuras de até 7cm, tanto nos calcários quanto nas camadas de folhelho, resultado da ação diagenética na rocha. Os calcários apresentam estrutura majoritariamente maciça, porém variam de calcilutitos cinza-escuros a calcissiltitos muito brancos, que tendem a aumentar de espessura em direção ao topo, apresentando camadas entre 5 e 80cm. É comum a presença de cavidades de até 1cm preenchidas por óleo, assim como em microfraturas, além da recorrente associação com pirita disseminada. As análises químicas e isotópicas encontram-se no aguardo de resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Formação Irati. Quimioestratigrafia. Carbonatos.



SOLEIRAS ÍGNEAS NAS FORMAÇÕES IRATI E RIO BONITO, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E CONTEXTO GEOLÓGICO NO SUDESTE DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BACIA DO PARANÁ.

Rodrigues, F.P.¹; Cioccari, G.M.²; Mizusaki, A.M.P.²

¹Curso de Graduação em Geologia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul; ²Programa de Pós-Graduação em Geociências – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESUMO: A Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná é conhecida por conter rochas orgânicas de idade Eopermiana com potencialidade de gerar hidrocarbonetos. Neste contexto geológico, as Formações Irati e Rio Bonito são rochas potencialmente geradoras de óleo e gás, respectivamente. A geração típica de hidrocarbonetos é baseada no soterramento da rocha geradora e aumento gradual da temperatura até alcançar valores suficientes para geração. Na geração atípica, quando a rocha geradora está imatura por soterramento, as intrusões ígneas têm papel fundamental da geração, pois transferem calor para que haja geração, fazendo com que a identificação espacial e contextualização geométrica dos corpos intrusivos sejam relevantes para dispersão de calor na rocha encaixante. A Formação Rio Bonito está localizada acima do Grupo Itararé e abaixo da Formação Palermo, estendendo-se desde a parte sul do estado de São Paulo até o noroeste do Uruguai, com espessura máxima de 350m. A Formação é constituída por arenitos de fino a grossos, siltitos e siltitos carbonosos intercalando-se com camadas de carvão, sendo estes últimos mais espessos e predominantes no sul da bacia. A Formação Irati, estratigráficamente localizada acima da Formação Palermo e abaixo da Formação Serra Alta, registra uma restrição à circulação de águas, que desenvolveu um contexto de mar epicontinental hipersalino. Por conseguinte, ocorrem depósitos intercalados de folhelhos, carbonatos e evaporitos na porção norte, e folhelhos betuminosos no sul, contendo altos valores de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH). A ação de intrusões magmáticas na maturação do carvão e do querogênio para geração de hidrocarbonetos tem grande importância, devido à alta quantidade de calor fornecida para rochas geradoras. As elevadas temperaturas no momento da intrusão ígnea fazem com que a rocha sofra combustão no contato e, com a dispersão gradual do calor, a rocha entrará nas janelas de gás e óleo. Esse trabalho faz uma revisão bibliográfica e levantamento de dados de furos de sondagem obtidos juntamente à CPRM. O objetivo final foi a geração de mapas de distribuição espacial e espessura das Formações Irati e Rio Bonito, bem como das intrusões ígneas associadas a estas formações no sudeste de Santa Catarina, utilizando o software Surfer 13 para interpolação de dados e geração de mapas. Os mapas gerados mostram uma ampla distribuição espacial destas formações na área de estudo, sendo que a Formação Rio Bonito apresentou uma espessura máxima consideravelmente maior do que a Formação Irati. É notável a presença de falhamentos que geram contrastes locais nas espessuras de ambas as unidades, podendo atuar como condutos e/ou selantes para acumulação de hidrocarbonetos. No que diz respeito às intrusões, notou-se uma melhor distribuição destas na Formação Irati, o que possibilita a ocorrência dos mecanismos de geração atípica de óleo e gás, podendo ainda se constituir um reservatório fraturado. A ausência de intrusões na área próxima à estrutura tectônica sugere que não houve influência do emplacement na geração da estrutura.

Palavras-chave: SILL, SOLEIRA, BACIA DO PARANÁ, IRATI, RIO BONITO.



04 a 07 de junho de 2017 - Curitiba | PR

CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DE INTRUSÕES ÍGNEAS NOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ.

Redivo, H.V.¹, Mizusaki, A.M.P.¹; Cioccari, G.M.¹, Kunrath, R.F.¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, Brasil.

RESUMO: A geração atípica ou não-convencional de hidrocarbonetos por intrusão ígnea ainda é muito discutida, principalmente quanto aos efeitos térmicos que o magmatismo básico ocasiona na rocha sedimentar encaixante. A geração típica de hidrocarbonetos é baseada no soterramento da rocha geradora e aumento gradual da temperatura até alcançar valores suficientes para geração. Na geração atípica, quando a rocha geradora está imatura por soterramento, as intrusões ígneas têm papel fundamental, pois transferem calor para que haja geração. Assim, a identificação espacial e contextualização geométrica dos corpos intrusivos são relevantes para dispersão de calor na rocha encaixante. Essa relação pode trazer como consequência alterações nas propriedades geoquímicas e petrofísicas das rochas envolvidas, além de mudanças estruturais e estratigráficas, possivelmente tendo um papel determinante na geração de hidrocarbonetos de algumas das bacias sedimentares paleozoicas brasileiras. Nos folhelhos encaixantes predominam os argilominerais que são filossilicatos lamelares de tetraedros de Si-O ou Al-O, e de octaedros de Al-OH, Mg-OH, ou Fe-OH. Apesar de serem os mais abundantes e estáveis nas condições superficiais, são bastante sensíveis a temperatura e podem servir como indicadores da evolução térmica do sistema geológico em análise. O objetivo deste estudo é avaliar, através da análise dos argilominerais presentes, a influência térmica das intrusões de diabásio sobre os folhelhos da Formação Irati na pedreira PATERCAL, município de Rio Claro (SP). A amostragem do folhelho foi realizada em perfil de pedreira com intervalo vertical de 30 cm abaixo e acima da intrusão. Para fins de controle, coletou-se também amostras de folhelho em local onde esse não teria sido afetado termicamente pela intrusão. A análise das amostras foi feita com as técnicas de difração de raios X (DRX) e análises químicas (ICP-MS) para avaliar possíveis mudanças mineralógicas que poderiam ser associadas ao efeito térmico da intrusão. A mineralogia da amostra de controle consiste de esmectita, ilita, quartzo, plagioclásio e calcita. Os resultados das análises difratométricas das amostras próximas à intrusão ainda apresentam talco que foi associado ao processo de alteração térmica dos folhelhos encaixantes por efeito da intrusão. Observa-se ainda que os difratogramas das amostras coletadas nas proximidades das intrusões apresentaram aumento da intensidade das reflexões associadas ao talco. Isto foi interpretado como um incremento da cristalinidade do talco em função da evolução térmica associada. As análises químicas das amostras alteradas termicamente têm pequeno aumento no teor de Mg se comparadas com as análises dos folhelhos não afetados pela intrusão. Analisando o efeito térmico causado pelo corpo ígneo através da identificação do talco verifica-se que a zona afetada termicamente provavelmente não depende exclusivamente das intrusões ígneas aflorantes neste local. Esta constatação confirma-se por um poço da CPRM a 5 km do local, onde foi encontrado uma intrusão com 100m de espessura. Conclui-se então que a presença do talco e as mudanças da cristalinidade sugerem que os folhelhos foram afetados termicamente por uma intrusão ígnea de grandes dimensões.

PALAVRAS-CHAVE: INFLUÊNCIA TÉRMICA, ARGILOMINERAIS, FORMAÇÃO IRATI



II SEMANA ACADÊMICA DOS PÓS-GRADUANDOS EM GEOCIÊNCIAS DA UFRGS

Campus do Vale - Auditório do Instituto de Geociências – Prédio 43130

Av. Bento Gonçalves, 9500 – Bairro Agronomia - Porto Alegre – RS

MODELAGEM TÉRMICA EM SISTEMAS PETROLÍFEROS ATÍPICOS – UM EXEMPLO NA FORMAÇÃO IRATI, NORTE DA BACIA DO PARANÁ

Cioccari, G. M.¹; Gamermann, D.²; Mizusaki, A. M.P.¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Geociências – Programa de Pós-Graduação em Geociências;

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Física – Departamento de Física

RESUMO: Eventos magmáticos em bacias sedimentares são importantes para a presença de petróleo, dependendo do contexto geológico em que são inseridos, influenciam nas rotas de migração, reservatórios, selantes e/ou armadilhas. Embora importante em vários contextos geológicos, é na geração que tem papel fundamental para que haja acumulação de petróleo. Na geração típica, o processo de geração de petróleo é bem conhecido, no entanto, na geração atípica é um tema controverso, onde diversos estudos sobre a extensão do efeito térmico de intrusão ígnea na maturação da matéria orgânica de rochas sedimentares são numerosos e de conclusão conflitante. Os modelos numéricos de dispersão térmica auxiliam na obtenção de informações úteis sobre seu efeito nas rochas hospedeiras, especialmente em locais onde geotermômetros (por exemplo, inclusões fluidas, índice de cores de esporos ou refletância de vitrinita) estão indisponíveis ou são imprecisos. O presente trabalho está fundamentado no estudo de caso da modelagem por difusão térmica de uma soleira ígnea com 4 m de espessura que intrude estratos permianos (Kunguriano) da Formação Irati, ao norte da Bacia do Paraná, compostos por intercalação de folhelhos, margas e carbonatos. Os resultados serão utilizados para prever o pico de temperatura (T_{pico}) em cada intervalo de rocha hospedeira afetada, através do modelo numérico parametrizado pela influência do mecanismo de intrusão do magma, pela evaporação da água do poro e pela desvolatilização (perda de CO_2 e H_2O de minerais). O objeto deste estudo de caso é prever o efeito térmico da intrusão ígnea em rocha geradora encaixante, calibrando o modelo numérico através de parâmetros de maturação obtidos *in loco*, tornando-se assim, um modelo robusto para aplicação em sistemas geológicos análogos. Os resultados de índice de coloração de esporos (ICE) medidos na rocha hospedeira com e sem efeito da intrusão ígnea mostram que os valores mais elevados são encontrados nas proximidades da soleira ígnea e diminuem gradativamente conforme as amostras se distanciam da soleira, até a imaturidade. Para calibragem térmica do modelo numérico, os valores de ICE das amostras utilizadas foram reportados em temperatura e correspondente aos intervalos de evolução térmica imaturo e maduro. Os valores de ICE medidos na zona imatura na área de estudo apontam para valores em torno de 2, sugerindo soterramento não muito profundo e temperatura baixa. A análise dos resultados do modelo de condução de calor das rochas hospedeiras da Formação Irati apontam que a porosidade, a evaporação da água do poro e a desvolatilização apresentam pequena modificação de temperatura, enquanto a condutividade térmica da rocha hospedeira e a capacidade calorífica da soleira ígnea contribuem de maneira significativa na dispersão de calor.

PALAVRAS-CHAVE: FORMAÇÃO IRATI, GERAÇÃO ATÍPICA, MODELAGEM TÉRMICA

