UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

EVOLUÇÃO TÉRMICA E PALEOFLUIDOS DOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO SERRA ALTA NA BORDA LESTE DA BACIA DO PARANÁ

Carlos Alberto Siragusa Teixeira

Orientador: Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo
2014

"Dez mil dificuldades não constituem uma dúvida" (Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi pela valiosa orientação, amizade e disponibilidade demonstrada desde o começo da minha jornada em São Paulo. Pela sua patente determinação e empenho, pela paciênia e pelos ensinamentos, discussões e ideias transmitidas durante todo o desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

À Prof. Dra. Rosa Maria Silveira Bello, um enormíssimo obrigado por todos os momentos. A pessoa que me fez acreditar que seria possível concretizar este trabalho perante as inúmeras dificuldades que teimavam em não desaparecer. Um sincero obrigado pelo exemplo de dedicação, perserverança e rigor científico. Obrigado também pelo acompanhamento, pela participação e apoio na aquisição de dados, pelas fundamentais discussões e interpretações e por todo o aprendizado ao longo destes anos, concerteza recordados para o resto da minha vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de São Paulo (CNPq) pelo apoio financeiro, possibilitando a realização de análises cientificas e actividades inerentes a este projeto.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pelas excelentes condições proporcionadas a todos os níveis e ao Departamento de Geoquímica e Geotectônica pela oportunidade de poder fazer parte de tão elevado padrão de ciência que ali se consuma.

À Prof. Dra. Lena Virgínia Monteiro pelas reuniões de emergência e conhecimento testemunhado. Aos geólogos Marlei Antônio Carrari Chamani e Daílson José Bertassoli Junior pelo apoio e vivências durante as atividades de campo.

Aos Laboratórios de Inclusões Fluidas do Núcleo de Apoio à Pesquisa Geoanalítica, Petrologia Sedimentar, Sedimentologia, Tratamento de Amostras, Isótopos Estáveis do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e, claro, respectivos colaboradores.

Aos Professores com quem tive o privilégio de confraternizar, trabalhar e apreender, Prof. Dr. Kenitiro Suguio, Prof. Dr. Wilson Teixeira, Prof. Dra. Maria Helena Hollanda, Prof. Dr. Paulo Giannini, Prof. Dr Daniel Atêncio, Prof. Dr. Marcos Egydio, Prof. Dr. Renato Almeida, Prof. Dr. Hachiro, Prof. Dr. Antonio Romalino, Prof. Dr. Paulo Boggiani e Prof. Dra. Ana Maria Góes.

Aos amigos de Portugal que fizeram parte desta jornada (Pedro Malaca, Tânia Cunha, Neto Ramos, José Miguel, Luis Castela, Mário Sequeira, Hugo Correia) obrigado por todos os momentos, assim como aos amigos de Brasil (Letícia Montenegro, Alexandre Missassi, Nívea Magalhães, Claudia Tokashiki, Lucas Sato, Bruno Turra, Sara Nomura, Caue Cioffi, Brenda Rocha, Manuela, Daniel Samugin, Ana Paula, Dante Bianchi, Cleber Calça, Victor Maurer, Vinicius Ribau, Carlos Salmena, Rafael Shinoda, Natacha Marteleto, Natália Hilbert, Bruno Portela, Victor Sorze, Vinicius Corrêa, Bia Hadler, Marcio Fukamizu, Rodolfo Garcia, Felipe "Alargado", Bruna Fiume, Marcelo Freimann, Gabriel Kuhlmann, Rafael Terada, Paulo Galvão, Bira Lima, Carlos Tomba, Ivan Marques, Caio Santos) pelo convívio, e por me fazerem sentir um pouco mais em casa.

A todos os meus fãs e apoiadores incondicionais que me incentivaram sempre (irmão, pais, tios e primos). Obrigado pela força, fé e esperança que depositam em mim, sem vocês nada disto seria possível e, também um obrigado aos meus tios Freddy, Laura, Márito, Belita, Milu, e aos meus primos Gonçalo, Rui, Sara, Xana e Henry.

Aos meus queridos sogros Santiago e Benilde por me aturarem ao longo destes anos e por me confiarem um dos seus bens mais precioso.

E por último mas não menos importante, queria agradecer do fundo do meu coração a ti, Nazaré, meu grande amor. Obrigado por me acompanhares nesta fase da minha vida, nos bons e maus momentos, pelo companheirismo, solidariedade, dedicação, carinho, por cuidares de mim e contribuires para a pessoa que sou hoje. Por trazeres alegria e felicidade à minha vida. Amo-te.

RESUMO

A Formação Serra Alta é constituída por uma sequência de folhelhos e siltitos cinza supostamente de origem marinha. Esta unidade é uma potencial rocha geradora de hidrocarbonetos e zona preferencial para alojamento de *sills* associados ao magmatismo Serra Geral.

Visando a caracterização do potencial gerador de hidrocarbonetos, a evolução térmica e os paleofluidos diagenéticos da Formação Serra Alta, foram realizadas medidas de concentração de carbono orgânico total (COT) e hidrogênio (H) em amostras coletadas em afloramentos e estudos isotópicos e de inclusões fluidas em materiais diagenéticos.

Os teores de carbono orgânico total (COT) e hidrogênio (H) para as amostras de folhelhos da Formação Serra Alta estão situados entre 0,1 e 0,5% e entre 0,24 e 3,20%, respectivamente.

Os dados microtermométricos apresentaram temperaturas de homogeneização (Th) que variaram de 55 a 220°C, temperaturas eutéticas (Te) de -57,5 a -49,5ºC (sistema H_2O + NaCl + $CaCl_2$) e temperaturas de fusão do gelo (Tfg) de -2,5 a 1,0°C, indicativas de salinidades baixas, entre 0 e 4,2% em peso de NaCl equivalente.

Os resultados de $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ das amostras de veio e cimento de calcita demonstram valores negativos (‰), tanto para $\delta^{13}C$ quanto para $\delta^{18}O$. Enquanto os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ do cimento dos folhelhos da Formação Serra Alta variam entre -8,6 e -2,3‰, os veios de calcita apresentam uma estreita faixa de valores entre -5,1 e -3,7‰.

Os teores de COT indicam potencial de geração de óleo e gás considerado baixo para os folhelhos da Formação Serra Alta.

As características das inclusões (monofásicas associadas a bifásicas com pequena variação nas proporções volumétricas entre as fases), as salinidades relativamente constantes associadas às grandes variações em Th são indicativos de aprisionamento em zona freática de baixa temperatura (<50°C) com posterior reequilíbrio térmico causado por *stretching* devido ao soterramento e à presença de corpos ígneos.

Os pleofluidos aquosos aprisionados como inclusões em zona de baixa temperatura, antes do pico térmico do Cretáceo, explicariam a ausência de inclusões fluidas primárias de hidrocarbonetos nos veios de calcita.

As Th acima de 150ºC indicam elevada maturidade térmica alcançada pela Formação Serra Alta em função do soterramento e do magmatismo Serra Geral. Estes

resultados são semelhantes aos obtidos para as formações adjacentes (Irati e Teresina) à Formação Serra Alta.

Valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ para o cimento carbonático dos folhelhos, revelam duas gerações ou duas fases de precipitação distintas da calcita. A primeira geração compatível com assinatura isotópica próxima ao fluido marinho original ($\delta^{13}C$ entre -2,3 e -4,6‰ e $\delta^{18}O$ entre -7,6 e 1,4‰) e a segunda geração compatível com assinatura isotópica de um fluido diagenético de origem meteórica ($\delta^{13}C$ entre -6,2 e -8,6‰ e $\delta^{18}O$ entre -8,4 e -4,1‰).

Assim, a hipótese de origem meteórica para os fluidos percolantes nas fraturas corrobora a salinidade baixa registrada nas inclusões fluidas dos veios de calcita, mas com alguma influência ou modificação por meio de fluidos pré-existentes, que interagiram com carbonatos marinhos das unidades estratigráficas adjacentes (formações Irati e Teresina) à Formação Serra Alta.

PALAVRAS-CHAVE: Bacia do Paraná, Formação Serra Alta, evolução térmica, inclusões fluidas, paleofluidos

ABSTRACT

The Serra Alta Formation at the eastern border of the Paraná Basin consists of a sequence of gray shales and siltstones presumably of marine origin. This unit is a potential source rock for hydrocarbons and preferred area for hosting sills associated with the early Cretaceous Serra Geral magmatism.

In order to characterize the hydrocarbon generation potential, the thermal evolution and diagenetic paleofluids of the Serra Alta Formation, were performed measurements of concentration of total organic carbon (TOC) and hydrogen (H), in shale samples collected from outcrops, and isotope and fluid inclusions studies on diagenetic calcite.

The total organic carbon (TOC) and hydrogen (H) contents for shale samples of the Serra Alta Formation lie between 0.1 and 0.5% and between 0.24 and 3.20% respectively.

The microthermometry data show homogenization temperature (Th) ranging from 55 to 220°C, eutectic temperature (Te) from -57.5 to -49.5°C (H_2O + $CaCl_2$ + NaCl system) and ice melting temperatures from -2.5 to 1.0°C, indicative of low salinity between 0 and 4.2 wt. % of NaCl equivalent.

$\delta^{13}C_{PDB}$ and $\delta^{18}O_{PDB}$ results from samples of calcite cement and veins demonstrate negative values (‰), both for $\delta^{13}C$ and for $\delta^{18}O$. While the values $\delta^{13}C_{PDB}$ cement of the Serra Alta Formation shales vary between -8.6 and -2.3‰, the calcite veins have a narrow range of values between -5.1 and -3.7‰.

The TOC content indicate that the shales of the Serra Alta Formation have low potential for oil and gas generation.

The association of one-phase and two-phase fluid inclusions with small variations in volumetric ratio between phases and the relatively constant salinity associated with large variations in Th are indicative of fluid trapping in low temperature (<50°C) groundwater zone, with subsequent thermal reequilibrium caused by stretching due to burial and the presence of igneous bodies.

The fluid trapping at this low temperature zone, before Cretaceous thermal peak, would explain the absence of hydrocarbon primary fluid inclusions in the calcite veins.

Temperatures of homogenization higher than 150ºC indicate high thermal maturity achieved by the Serra Alta Formation due to burial and the Serra Geral magmatism. These results are similar to those obtained for the adjacent formations (Irati and Teresina) of the Serra Alta.

$\delta^{13}C_{PDB}$ and $\delta^{18}O_{PDB}$ values for carbonate cement reveal two generations or two distinct phases of calcite precipitation. The first generation is compatible with isotopic signature close to the original marine carbonate ($\delta^{13}C$ between -2.3 and -4.6‰ and $\delta^{18}O$ between -7.6 and 1.4‰) and the second generation is compatible with isotopic signature of a diagenetic fluid of meteoric origin ($\delta^{13}C$ between -6.2 and -8.6‰ and $\delta^{18}O$ between -8.4 and -4.1‰).

Thus, the meteoric origin for the paleofluids percolating in fractures corroborates the low salinity recorded in fluid inclusions from veins of calcite, but with some influence of paleofluids, which interacted with marine carbonates of stratigraphic units (Irati and Teresina formations) adjacent to the Serra Alta Formation.

KEYWORDS: Paraná Basin, Serra Alta Formation, thermal evolution, fluid inclusions, paleofluids,

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO 1

2. META E OBJETIVOS 2

3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO 3

4. CONTEXTO GEOLÓGICO 5
   4.1. A bacia do Paraná 5
   4.2. Formação Serra Alta e contexto estratigráfico 8
   4.3. Rochas geradoras em sistemas petrolíferos 10

5. ANÁLISE DE INCLUSÕES FLUIDAS: CONCEITOS E MÉTODOS 11
   5.1. Aspetos gerais 11
   5.2. Microtermometria 13
      5.2.1. Temperaturas importantes para os estudos 13
   5.3. Modos de ocorrência de inclusões fluidas em ambientes diagenéticos de baixa e alta temperatura e seus comportamentos devido a reequilíbrios posteriores 15
      5.3.1. Efeitos de reequilíbrios térmicos na densidade e composição de inclusões fluidas 16

6. MATERIAIS E MÉTODOS 19
   6.1. Levantamento de sessões estratigráficas-estruturais 19
   6.2. Microscopia Ótica 19
   6.3. Estudo de Inclusões Fluidas 20
      6.3.1. Amostragem 20
      6.3.2. Mapeamento 20
      6.3.3. Fluorescência UV 21
      6.3.4. Microtermometria 21
   6.4. Análises químicas de COT e hidrogênio (H) 22
   6.5. Preparação de amostras para análise de isótopos estáveis. Método analítico, notação e padrões internacionais 23

7. RESULTADOS 25
   7.1. Descrição das fácies sedimentares da Formação Serra Alta na área de estudo 25
      7.1.1. *Sill* de Diabásio em Laranjal Paulista (Pedreira Inativa) 33
   7.2. Aspectos Estruturais 34
   7.3. Teores de COT em folhelho 36
   7.4. Análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) e oxigênio ($\delta^{18}O$) 38
   7.5. Inclusões Fluidas 40
      7.5.1. Análises Microtermométricas 44

8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 58
   8.1. Características e origem dos paleofluidos 58
   8.2. Concentração de COT e maturidade térmica dos folhelhos 68
   8.3. Considerações sobre geração e migração de hidrocarbonetos 69

9. CONCLUSÕES 71

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 74

APÊNDICE i

ANEXOS xxi

1. INTRODUÇÃO

A Formação Serra Alta (Permiano) constituída predominantemente por folhelhos de cor cinza é interpretada como sendo formada em ambiente marinho, principalmente sob condições anaeróbicas (Holz *et al*., 2010), sendo uma potencial rocha geradora de hidrocarbonetos e zona preferencial para alojamento de *sills* associados ao magmatismo Serra Geral. Este evento magmático tornou complexa a evolução térmica de toda sucessão sedimentar previamente depositada, promovendo a migração de fluidos aquosos ao longo de zonas de falhas (Nomura *et al*., 2014) dificultando o entendimento dos processos de geração e migração de hidrocarbonetos (Araújo *et al*., 2000).

Visando a caracterização do potencial gerador de hidrocarbonetos, a evolução térmica e os paleofluidos diagenéticos desta unidade, foram realizadas medidas de concentração de carbono orgânico total (COT) e hidrogênio (H) em amostras coletadas em afloramentos, estudos de inclusões fluidas e estudos isotópicos em materiais diagenéticos. Para o estudo das condições pretéritas de geração e migração dos fluidos aquosos e hidrocarbonetos, foram empregados métodos geotermométricos baseados em análises de inclusões fluidas em minerais carbonáticos diagenéticos (veios e cimento de calcita) combinados com estudos petrográficos, estruturais e estratigráficos e também análises de isótopos estáveis de carbono (C) e oxigênio (O). Os estudos petrográficos realizados em inclusões fluidas aquosas presentes nos veios de calcita, associados aos ensaios microtermométricos das mesmas, permitiram estimar as temperaturas atingidas pela Formação Serra Alta, assim como obter, informações sobre origem e composição dos fluidos aprisionados.

Este estudo foi realizado em afloramentos localizados na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo, em áreas situadas ao norte do Arco de Ponta Grossa.

2. META E OBJETIVOS

Este estudo focaliza-se na relação entre o magmatismo Serra Geral, história térmica e paleofluidos da Formação Serra Alta na borda leste da Bacia do Paraná ao norte do Arco de Ponta Grossa. Desta forma se estabeleceu os seguintes objetivos:

1. Levantamento de seções estratigráficas-estruturais, com descrição de fácies, tomada de medidas de atitudes de elementos estruturais, como veios/fraturas e coleta de amostras para estudos laboratoriais;

2. Caracterização petrográfica de assembleias de inclusões fluidas aquosas presentes em minerais de preenchimento de veios/fraturas;

3. Ensaios microtermométricos de inclusões fluidas para determinação da composição, temperaturas de aprisionamento e reequilíbrios de inclusões fluidas aquosas;

4. Análises químicas para determinação da concentração de carbono orgânico total e hidrogênio (H) em folhelhos da Formação Serra Alta;

5. Análises isotópicas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em veios e cimento de calcita para determinação da origem e percolação dos fluidos diagenéticos.

3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Os afloramentos estudados localizam-se na borda leste da Bacia do Paraná, entre o centro-leste do Estado de São Paulo e o norte do Paraná e compreendem as regiões de Cesário Lange, Porangaba, Pereiras e Tatuí (Figura 1).

Na Tabela 1 estão indicadas as principais atividades de campo desenvolvidas ao longo deste projeto no Estado de São Paulo. Estas centraram-se principalmente nos afloramentos da Formação Serra Alta, nos seus limites e contatos, e também em afloramentos da Formação Serra Geral (Tabela 1).

PONTO	FORMAÇÃO	GRUPO	COORDENADAS (UTM)	LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA	AFLORAMENTO (FOTO Nº)	COLETA DE AMOSTRA(S) (CÓDIGO)
2	Serra Alta	Passa Dois	22k0799500/7426139	Rodovia SP141	Figura 9	
3	Serra Alta	Passa Dois	22k795087/7427100	Rodovia SP280 (próximo de Pereiras)	Figura 11 e 12	PCB – v1 e v2; P.08 – vc3
4	Serra Alta	Passa Dois	22k796497/7426706	Rodovia SP280 (interior – Tatuí)	Figura 13 e 14	Sal 12 – 01 a Sal 12 – 27; Sal 12 Vc – 01 a Vc – 30
5	Serra Alta	Passa Dois	23k197534/7442008	Rodovia Castelo Branco direção interior (km160)	Figura 15	
6	Serra Geral	São Bento	-	Pedreira Inativa – Laranjal Paulista	Figura 17	

Tabela 1 - Informação sobre afloramentos visitados, unidades geológicas, localização geográfica e amostra(s) coletada(s).

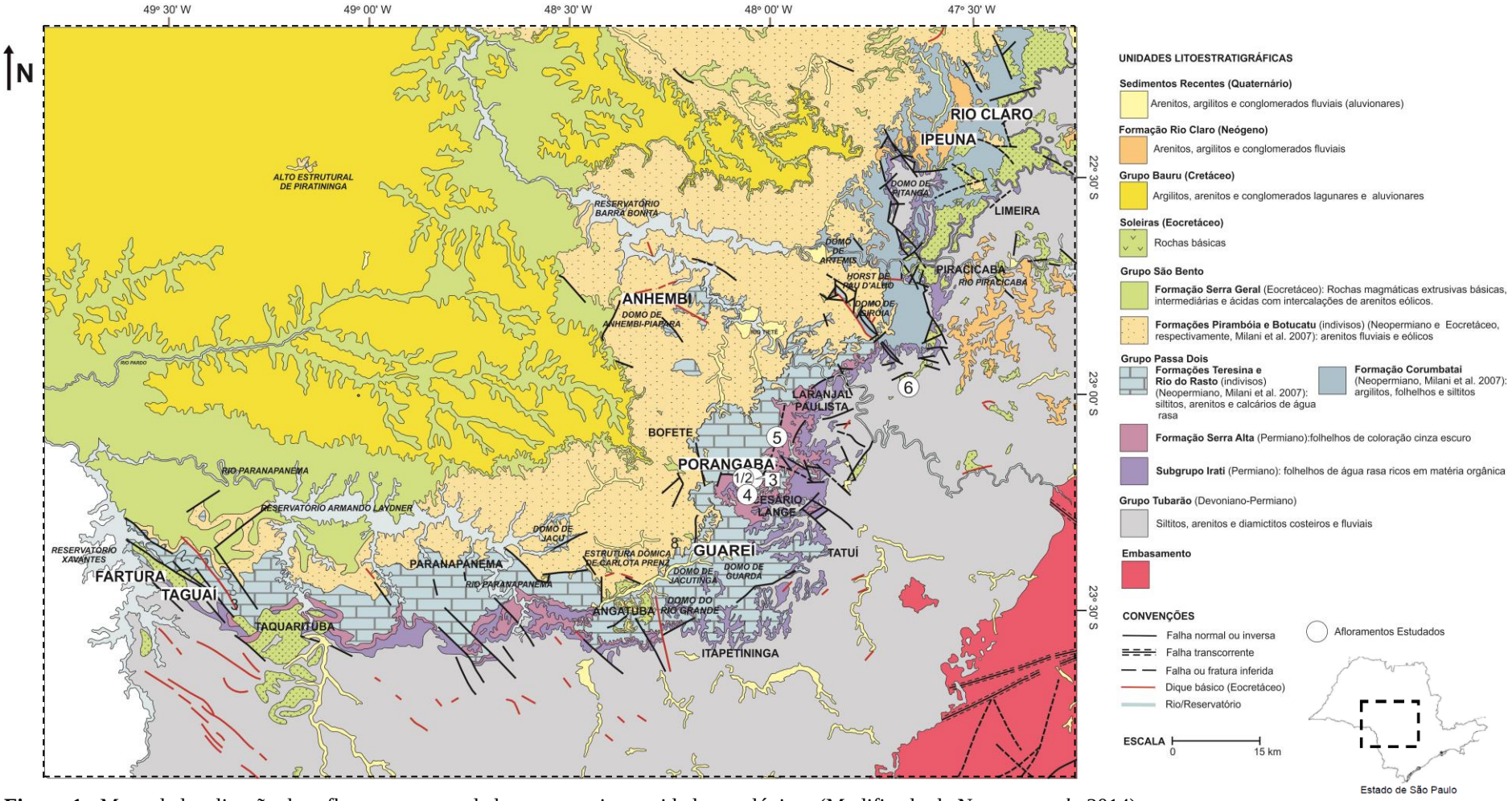

Figura 1 - Mapa de localização dos afloramentos estudados e respectivas unidades geológicas (Modificado de Nomura *et al.*, 2014).

4. CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1. A Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma bacia de tipo intracratônica, possui um formato alongado na direção NNE-SSW, tendo 1750km de comprimento e 900km de largura aproximadamente. Corresponde a uma extensa cobertura sedimentar do continente Sul Americano que inclui porções territoriais do Brasil meridional, metade oriental do Paraguai, metade ocidental do Uruguai e nordeste da Argentina onde é chamada de Bacia Chaco-Paraná (Zalán *et al*., 1990) totalizando uma área que se aproxima de 1,7 milhões de Km^2. No Brasil, abrange os territórios dos estados do Mato Grosso, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e parte dos estados de Minas Gerais e Goiás. O seu nome advém do rio Paraná, que durante toda a sua extensão corre em sua porção central segundo o eixo de maior dimensão da bacia (Figura 2).

Os limites da bacia são dados a norte pelo Arco de Goiânia e Alto Parnaíba, a noroeste pelo cinturão de dobramentos Paraguai-Araguaia, a nordeste pela flexura de Goiânia, a oeste pelo Arco de Asunción, a leste pelo arco de Ponta Grossa e a sul pelo Arco do Rio Grande. O registro estratigráfico da Bacia do Paraná compreende um pacote sedimentar e magmático com espessura máxima aproximada de 7500 metros, no depocentro da bacia, próximo à fronteira do Brasil e Paraguai (Milani, 2007).

Apesar da Bacia do Paraná ser estudada sob vários aspectos, ainda existem diversas incertezas sobre a sua origem, principalmente em relação aos modelos propostos para os mecanismos de subsidência. Diversas hipóteses já foram levantadas e podem ser consultadas nos trabalhos de Schneider *et al*. (1974), Soares *et al*. (1978), Fúlfaro *et al*. (1982), Milani (1997) e Zalán *et al*. (1990).

Diversos autores concordam de que a evolução desta bacia está estreitamente relacionada com as orogenias paleozóicas, ligadas ao Ciclo Brasiliano, ocorridas durante o estabelecimento do Gondwana e, mais tarde, pela abertura do Atlântico Sul. Durante todo o Paleozóico, a Bacia do Paraná ocupou a porção oeste do Gondwana ocidental, o que possibilitou diversas transgressões marinhas do proto-oceano Pacífico. Essas transgressões freqüentemente permitiram a deposição de sedimentos ricos em matéria

orgânica, especialmente durante o Devoniano (Formação Ponta Grossa) e Permiano (Formação Irati).

De acordo com Zalán *et al*. (1990) a estruturação da bacia está relacionada com o fim do Ciclo Brasiliano, sendo em sua maior parte, controlada por direções herdadas do embasamento, representadas por falhas ou zonas de falhas. Os diversos lineamentos regionais encontram-se preferencialmente distribuídos em duas direções, NW-SE e NE-SW destacando-se como as principais estruturas de escala regional da bacia. Os lineamentos que definem o Arco de Ponta Grossa constituem zona preferencial para o alojamento de corpos ígneos (Ferreira *et al*., 1981) e migração de fluidos hidrotermais, incluindo hidrocarbonetos (Nomura *et al*., 2011). O Arco de Ponta Grossa também teria influenciado a sedimentação da bacia durante o Neopermiano, controlando, por exemplo, a distribuição geográfica de fácies carbonáticas das formações Irati e Teresina (Zaine, 1980; Méndez, 2012) e, possivelmente, as características e a concentração da matéria orgânica preservada nos sedimentos.

O registro total da Bacia do Paraná inclui estratos que se distribuem do Neo-Ordoviciano (± 450 Ma) ao Neocretáceo (± 65 Ma). Não possui um registro deposicional contínuo e sim um conjunto de supersequências distribuídas de modo descontínuo ao longo de 385 Ma (Milani *et al*., 2007). Estas unidades são designadas por Milani (1997) como unidades aloestratigráficas de segunda ordem ou supersequências, definidas pelos critérios propostos por Vail *et al*. (1977), e são elas: Rio Ivaí (Neordoviciano ao Eossiluriano), Paraná (Devoniano) e Gondwana I **(**Neocarbonífero ao Eotriássico) que materializam grandes ciclos transgressivo-regressivos do Paleozóico, e Gondwana II (Triássico), Gondwana III (Neojurássico ao Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) representados por pacotes sedimentares continentais e rochas ígneas associadas.

O preenchimento sedimentar da Bacia do Paraná foi inicialmente glacial marinho, seguido de continentalização sob climas mais quentes a partir do Neopermiano depois foi deltaico e finalmente continental desde o Permiano até o Triássico (Zalán *et al.*, 1990; Milani *et al*., 2007).

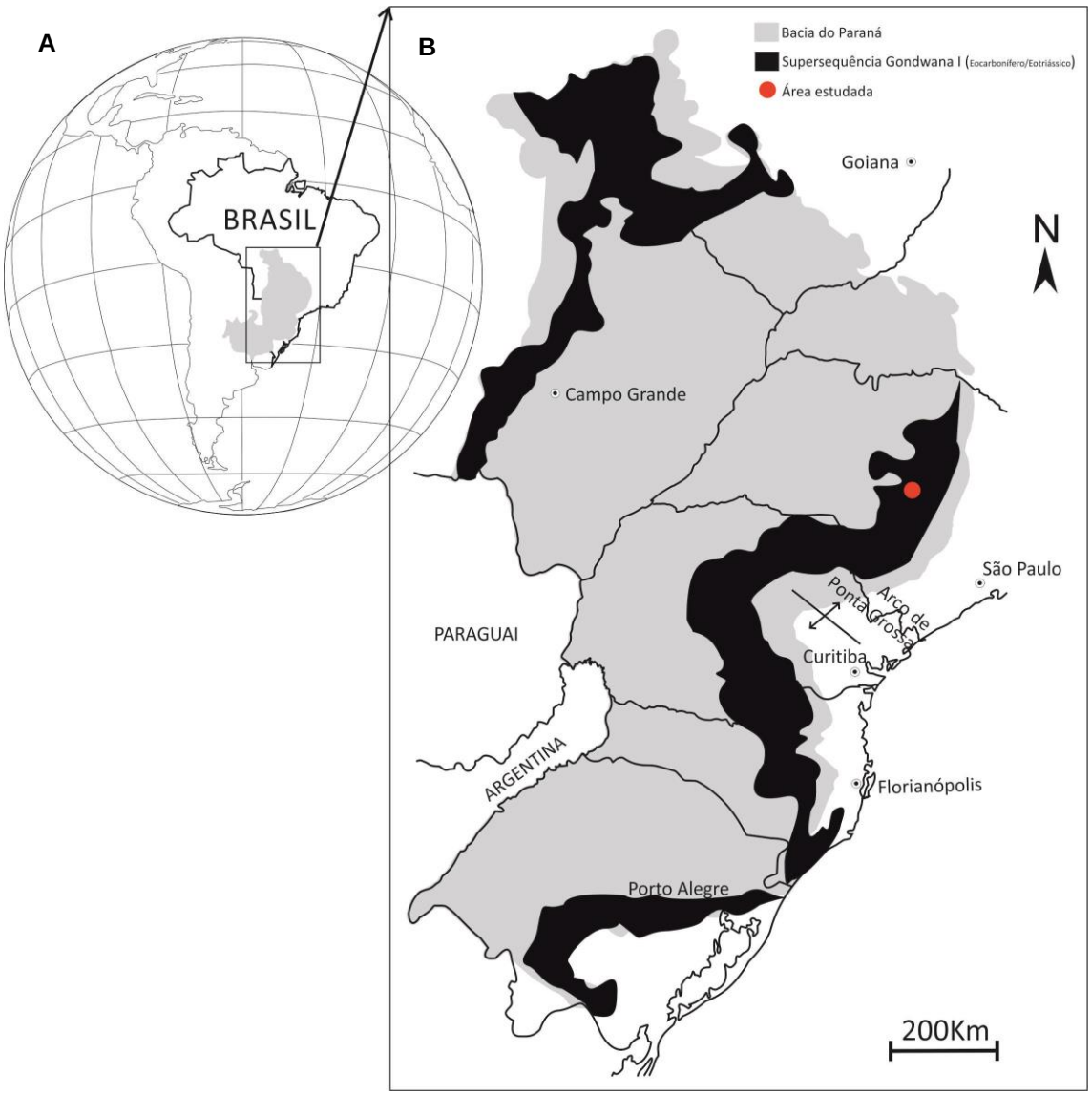

Figura 2 - A) Localização geográfica da Bacia do Paraná no contexto da plataforma Sul-Americana; **B)** Localização geográfica da Bacia do Paraná no contexto de território Brasileiro (Modificado de Calça, em preparação). Supersequência Gondwana I (Modificado de Milani, 1997).

4.2. Formação Serra Alta e contexto estratigráfico

White (1908) incluiu parte dos sedimentos que formam a atual Formação Serra Alta na unidade designada de "schisto Iraty". Gordon Jr. (1947) propôs o termo Serra Alta para indicar como membro da Formação Estrada Nova um pacote de folhelhos cinza-escuros, situado entre as atuais formações Irati e Teresina. Sanford & Lange (1960) elevaram esta unidade à categoria de Formação, como tem sido mais comumente usada.

A Formação Serra Alta é constituída por uma sequência de folhelhos e siltitos cinza escuro a preto maciços, com laminação heterolítica, seccionada por diques clásticos e fraturas preenchidas por calcita. Quando intemperizados podem apresentar coloração cinza mais claro a cinza esverdeado. O seu conteúdo fossilífero é representado por restos de peixes e palinomorfos, o que, cronoestratigráficamente a situa no Permiano Superior. Sua espessura na borda leste da bacia do Paraná está compreendida entre os 60 e 90m (Meglhioratti *et al.*, 2005).

A Formação Serra Alta sucede a Formação Irati e antecede a Formação Teresina. A Formação Teresina ocorre abaixo dos arenitos da Formação Pirambóia. Sobrepostos a estas unidades ocorrem os arenitos eólicos da Formação Botucatu e os derrames basálticos do magmatismo da Formação Serra Geral (Figura 3).

A espessura da Formação Serra Alta decresce rapidamente em direção à região NE da bacia, passando de folhelhos cinza escuros para argilitos vermelhos da Formação Corumbataí.

Para Schneider *et al*., (1974), as formações Serra Alta e Teresina ocorrem do Rio Grande do Sul ao nordeste do Paraná. Almeida & Melo (1981) estendem a zona de ocorrência destas formações até a porção centro-sul do Estado de São Paulo, onde a partir do norte do divisor de águas entre os rios Tietê e Piracicaba, as cores predominantemente cinzentas ou esverdeadas com que se apresentam no Paraná e na vizinhança de São Paulo passam a cores avermelhadas, características da Formação Corumbataí.

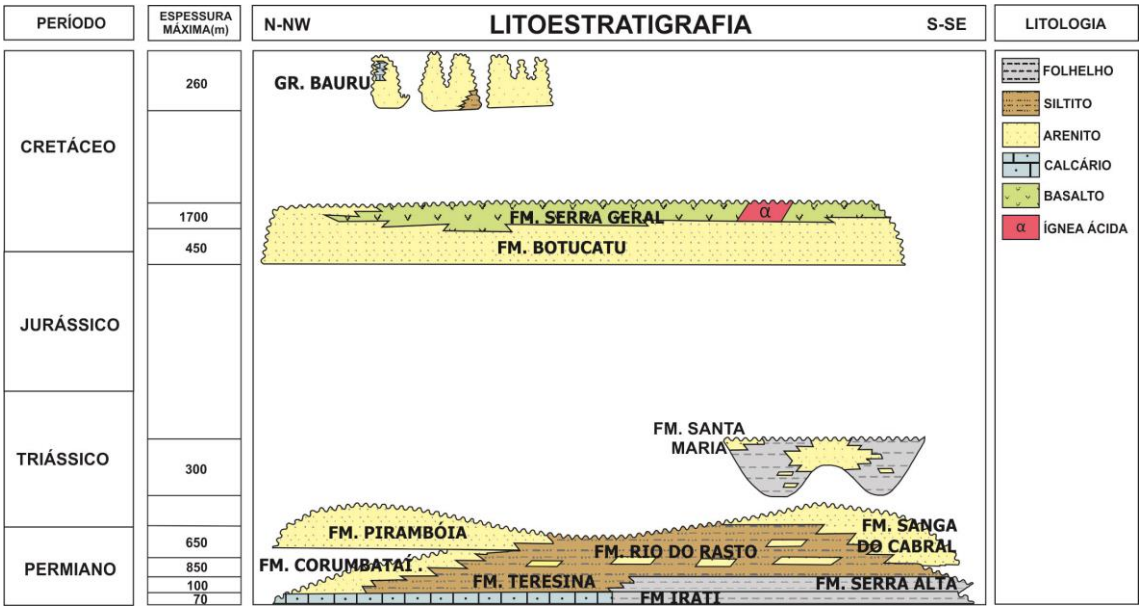

Figura 3 - Coluna Estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná (Extraído de Nomura *et al.*, 2014).

4.3. Rochas geradoras em sistemas petrolíferos

Sistema petrolífero é um modelo físico-químico dinâmico que controla a geração e acumulação de hidrocarboneto em um determinado tempo e espaço geológico. Trata-se de um conceito unificador dos elementos e processos geológicos necessários para a ocorrência de acumulações de petróleo e gás (Nijhuis & Baak, 1990).

De acordo com Hunt (1996), uma rocha geradora de hidrocarbonetos é definida como rocha que tem capacidade para produzir e expelir hidrocarbonetos em quantidade suficiente para formação de acumulações de óleo ou gás.

A propensão de uma rocha geradora para a produção de hidrocarbonetos pode ser conhecida através de um estudo faciológico e um estudo térmico associado, assim a avaliação de dados geoquímicos orgânicos e palinofácies obtidos em análises de COT e/ou pirólise rock-eval são importantes para a caracterização do potencial petrolífero de diversos pacotes sedimentares (Menezes *et al*., 2008).

O teor de carbono orgânico total (COT) de uma rocha sedimentar geralmente está relacionado ao seu ambiente deposicional, sendo que ambientes anóxicos, de baixa energia e com alta produção de matéria orgânica são favoráveis para a geração e preservação da matéria orgânica nos sedimentos. Ronov (1958), por meio de análises estatísticas, estabeleceu que o menor teor de carbono orgânico em rochas geradoras responsáveis pela produção de hidrocarbonetos, economicamente viáveis, situa-se entre os 0,4% e 1,4%, embora seja possível encontrar teores até 23% em folhelhos betuminosos da Formação Irati (Milani *et al*., 2007).

O principal controlador para geração de óleo e gás em sistemas petrolíferos é a proporção hidrogênio-carbono (H/C) presente na rocha fonte (Hunt, 1996). Essa proporção está diretamente associada à origem do material orgânico depositado na bacia, sendo que o material de origem lacustre e marinha apresenta maior proporção H/C do que o material proveniente de plantas em ambientes oxidados.

5. ANÁLISE DE INCLUSÕES FLUIDAS: conceitos e métodos

5.1. Aspectos gerais

No presente capítulo apresenta-se apenas um resumo dos principais aspectos que envolvem o estudo das inclusões fluidas. Discussões mais detalhadas com figuras e diagramas podem ser consultadas em apêndice.

Inclusões fluidas são pequenos volumes de fluidos aprisionados em cavidades ou irregularidades presentes na estrutura de um determinado mineral (Figura 4A e B), constituindo verdadeiras fontes de informação sobre as soluções presentes durante um determinado tipo de evento geológico. Esses fluidos, que podem ter origens e composições diferentes, ficam retidos como inclusões durante os processos de cristalização ou recristalização dos minerais hospedeiros e de cicatrização de fraturas (Roedder 1982, 1984; Shepherd *et al*., 1985).

O estudo das inclusões fluidas por meio de observações petrográficas e análises microtermométricas permite, muitas vezes, a determinação de suas características físico-químicas, tais como, composições, densidades, salinidades, temperatura e pressão de aprisionamento, bem como a compreensão de aspectos de sua interação com as rochas encaixantes e de alteração das mesmas, como discutido em Bello, R. M. S., 1996; Roedder, 1977, 1982, 1984; e em Goldstein & Reynolds, 1994.

Como os fluidos constituem registros das diferentes etapas de evolução das rochas, seu estudo pode fornecer importante contribuição sobre o conhecimento de vários ambientes geológicos. Este método tem sido aplicado na sedimentologia, estratigrafia e pesquisa de petróleo, uma vez que fornece informações diretas acerca dos fluidos, estabelece relações entre um pacote sedimentar e a evolução das condições de pressão e temperatura em bacias sedimentares petrolíferas, permite a determinação da origem de grãos detríticos (área fonte) e a identificação do caminho percorrido pelo óleo e de suas possíveis rochas armazenadoras. Também pode ajudar a estabelecer se uma bacia sedimentar foi aquecida além da janela de temperatura de maturação do óleo (Roedder, 1984; Prezbindowski e Larese, 1987; Goldstein & Reynolds, 1994; Munz, 2001).

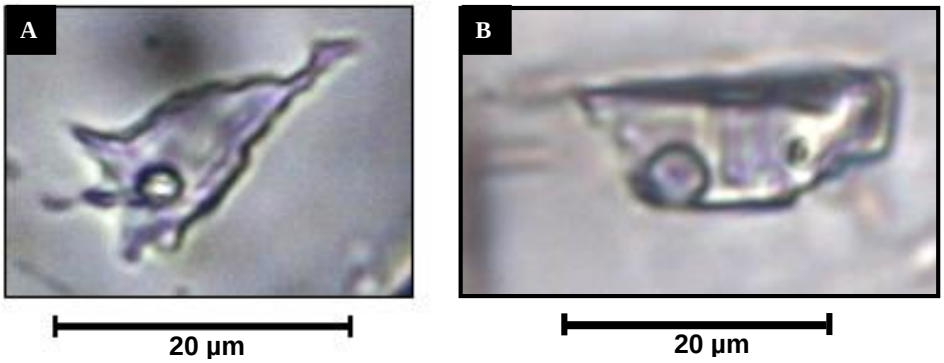

Figura 4 - Exemplos de inclusões fluidas. **A** e **B)** Fotomicrografias de inclusões fluidas em veio de calcita da Formação Serra Alta.

A petrografia das inclusões fluidas com observações sobre modo de ocorrência e sua distribuição nos minerais pode permitir a determinação de suas origens (inclusões fluidas primárias, secundárias e pseudo-secundárias) e também o estabelecimento de uma cronologia relativa (Roedder 1984; Shepherd *et al*., 1985; Touret (1977, 1981); Touret & Dietvorst, 1983). Os estudos petrográficos iniciais também permitem observações sobre a morfologia e o número de fases presentes nas inclusões, as quais podem ser monofásicas, bifásicas, trifásicas ou multifásicas.

Deve ser observado que após o aprisionamento, as inclusões podem sofrer modificações tais como escape de fluidos (*leakage*), estrangulamento (*necking down*), crepitação e reequilíbrios causados por processos de soterramento ou aumento de temperatura devido a ação de corpos ígneos.

5.2. Microtermometria

A microtermometria é uma técnica não destrutiva que consiste na determinação das temperaturas de mudanças de fases que ocorrem em todos os componentes das inclusões fluidas, sob condições controladas de aquecimento (temperatura de homogeneização, e/ou de dissolução dos sólidos de saturação) e/ou resfriamento (temperatura do ponto eutético e de fusão do gelo) das amostras.

Para o uso desse método, é fundamental seguir a premissa de que os fluidos aprisionados devem ser representativos da solução presente durante a formação do mineral hospedeiro, e as suas caraterísticas físico-químicas, tais como, densidade, volume e composição, devem permanecer constantes, e caso ocorram variações, estas têm de ser passíveis de identificação petrográfica (Weisbrod *et al*., 1976).

O equipamento utilizado para realização de estudos microtermométricos consiste de, uma platina acoplada a um microscópio petrográfico que permite o aquecimento (até 600ºC) e o resfriamento da amostra (até -180ºC); um *container* de nitrogênio líquido e de um sistema registrador/controlador das temperaturas durante os ensaios. O aquecimento é obtido por meio de uma resistência interna disposta na região central da platina, próxima à amostra, enquanto que o resfriamento é realizado pela circulação do nitrogênio líquido em uma canaleta interna do corpo da platina. Todos os processos e as modificações geradas nas inclusões ao longo dos ensaios são acompanhados em microscópio petrográfico.

5.2.1. Temperaturas importantes para os estudos

Temperatura de homogeneização total (Th) - indica as temperaturas mínimas de aprisionamento, se este ocorreu a partir de um sistema de fluidos homogêneos, a qual, por meio de equações termodinâmicas referentes ao sistema presente, permite a determinação das pressões mínimas. A homogeneização total de uma inclusão pode ocorrer de três modos distintos: a) pela diminuição da bolha devido à contração da fase vapor (homogeneização para o líquido); b) pelo aumento da bolha devido à expansão da fase vapor (homogeneização para o vapor); c) pelo desaparecimento da bolha sem mudanças de volume (homogeneização crítica).

Temperatura do ponto eutético (Te) - representa o início da fusão da solução aquosa salina congelada e indica a composição do sistema aprisionado, por meio da identificação dos principais íons dissolvidos na solução. Essa temperatura deve ser registrada quando ocorre o aparecimento da primeira gota de líquido, o que muitas vezes, é evidenciado por uma variação na textura da fase congelada.

Temperatura de fusão do gelo (Tfg) - é usada para estimar a salinidade do fluido aprisionado, sendo expressa como equivalente à porcentagem em peso do sal. Sabe-se, por exemplo, que o ponto de fusão de um sistema constituído por água pura ocorre em temperaturas próximas a 0ºC (ponto triplo), sendo o seu rebaixamento indicativo da presença de sais dissolvidos no sistema (Roedder 1984; Shepherd *et al*., 1985; Fuzikawa 1985).

Os dados de salinidade e de temperatura de homogeneização total permitem a determinação da densidade dos fluidos presentes nas inclusões.

A determinação da salinidade, densidade e frações molares de H_20 e NaCl é calculada através do programa BULK, do software FLUIDS (Bakker, 2003), o qual usa equações de estado, de acordo com a composição do sistema e valores das temperaturas (Th) e (Tfg) ou da proporção da fase líquida.

A interpretação dos dados microtermométricos é feita comparando-os com os dados P-V-T-X, obtidos através de sistemas estudados experimentalmente, por meio de equações de estado onde são considerados os parâmetros de não idealidade de soluções e condições de gases não perfeitos.

5.3. Modo de ocorrência de IFs em ambientes diagenéticos de baixa e alta temperatura e seus comportamentos devido a reequilíbrios posteriores

Apenas com o uso da petrografia e sem recorrer à microtermometria, também é possível estudar as condições de aprisionamento e subsequente história térmica de assembleias de inclusões fluidas (assumindo que estas possuem formas e tamanhos diferentes), em contextos diagenéticos distintos. As principais caraterísticas de várias assembleias de inclusões fluidas aprisionadas em três ambientes diagenéticos diferentes, sendo eles, zona vadosa, zona freática de baixa temperatura (< 50ºC) e regiões de maiores temperaturas (>50ºC) são discutidas por Goldstein & Reynolds, (1994) e encontram-se detalhadas em apêndice.

Zona Vadosa – acima do lençol freático. As inclusões aprisionam água e ar sob pressão de 1atm. Em temperatura ambiente ocorrem como monofásicas líquidas associadas a bifásicas compostas por líquido e pelo ar presente nessa zona. Apresentam grandes variações nos volumes das bolhas que podem preencher quase toda a inclusão.

Com o aumento da temperatura por soterramento ou devido a hidrotermalismo, podem sofrer reequilíbrios por *stretching* (aumento do volume da inclusão devido a dilatação inelástica do mineral hospedeiro) e, consequentemente algumas inclusões originalmente monofásicas à temperatura ambiente tornam-se bifásicas com pequenas bolhas de vapor. De qualquer modo a feição distintiva dessa zona é a grande variação nas relações volumétricas entre as fases.

Zona freática de baixa temperatura (<~50ºC) – situada abaixo de lençol freático. As inclusões aprisionam apenas as soluções aquosas líquidas, sendo monofásicas à temperatura ambiente.

Quando sofrem reequilíbrios por *stretching* em temperaturas moderadas observa-se em temperatura ambiente a coexistência de inclusões monofásicas líquidas e bifásicas. Quando são atingidas maiores temperaturas todas as inclusões serão bifásicas em temperatura ambiente. Em todos os casos é pequena a variação nas relações volumétricas entre as fases.

Região de temperaturas elevadas (>50ºC) – indicativa de maior profundidade. Quando observadas em temperatura ambiente todas as inclusões apresentam-se bifásicas, com razões semelhantes entre os volumes da fase líquida e vapor. Quando ocorrem

reequilíbrios ainda serão todas bifásicas em temperatura ambiente, apresentando, no entanto, algumas variações nas relações volumétricas entre as fases.

5.3.1. Efeitos de reequilíbrios térmicos na densidade e composição de inclusões fluidas

Na sequência do que foi escrito anteriormente e com objetivo de clarificar o capítulo 4, é relevante abordar os efeitos dos reequilíbrios térmicos nas inclusões fluidas em ambiente sedimentar. Sabemos que durante o soterramento de um pacote sedimentar, as rochas, os minerais e as inclusões fluidas aprisionadas nesses minerais vão sofrer um aumento de pressão e temperatura ao longo do tempo. No caso das rochas, dos minerais constituintes e da pressão nos fluidos dos poros, as mudanças na pressão e na temperatura ocorrem nos limites dos gradientes hidrostático e litostático típicos dos ambientes sedimentares/diagenéticos, enquanto que, nas inclusões fluidas, essas mudanças seguem caminhos diferentes, ou seja, segundo a isócora representativa do volume molar ou densidade do fluido original (Goldstein & Reynolds, 1994). Assim, com o soterramento ou evento térmico hidrotermal a pressão interna da inclusão torna-se maior que a externa, o que pode causar a expansão irreversível das inclusões aprisionadas em minerais de menor dureza por meio de deformações inelásticas (*stretching*). Consequentemente ocorre um decréscimo nas densidades das inclusões e aquelas que deveriam ser monofásicas em temperatura ambiente tornam-se bifásicas, e nas que já eram bifásicas ocorre um aumento dos volumes da fase vapor devido aos reequilíbrios por *stretching*. A sobrepressão interna da própria inclusão também pode provocar a crepitação (explosão) ou o reequilíbrio por escape de fluidos originais (*leakage*) se existirem zonas de fraqueza (clivagem; fissuras) situadas próximas às inclusões, com ou sem ocorrer o preenchimento com soluções presentes no novo ambiente. Aumentando a temperatura no sistema, a pressão interna continuará a subir, causando um maior aumento no volume da inclusão e, em termos práticos, o resultado ditará um aumento de Th (Figura 5). Uma inclusão fluida aprisionada no ponto A a 75ºC, no campo do líquido, quando sofre resfriamento natural, atinge a curva L-V em 65ºC. Essa inclusão irá sofrer homogeneização aos 65ºC, durante os experimentos no laboratório. Contudo, se for sujeita a um aquecimento até os 135ºC, a pressão interna aumentará consideravelmente em comparação com a pressão

hidrostática circundante. Se a inclusão sofrer estiramento devido a este aumento de pressão interna, seu volume aumentará e a densidade vai diminuir, o que é representado por uma queda para o ponto C, ou seja, o deslocamento para uma isócora nova de menor densidade. Com o soerguimento até a superfície e respectivo resfriamento, a inclusão fluida interceptará a curva L-V no ponto D à temperatura de 100ºC, onde se irá obter a medição da nova temperatura de homogeneização (Figura 5). Caso a inclusão fluida não tivesse sofrido reequilíbrio por estiramento sua temperatura de homogeneização seria de 65ºC (Goldstein &Reynolds, 1994).

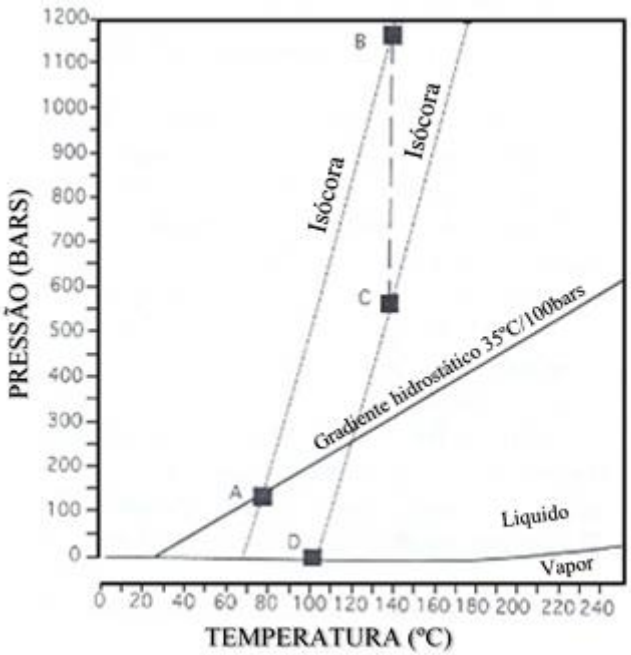

Figura 5 - Diagrama de fase P-T ilustrando o *stretching* de uma inclusão fluida líquida durante o aquecimento provocado pelo soterramento progressivo (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994).

Deve ser observado que não só a dureza do mineral hospedeiro, nem o soterramento ou alterações térmicas, são os fatores que controlam os reequilíbrios; outras variáveis estão envolvidas (forma, tamanho, orientação das inclusões, etc), mas o importante é que cada inclusão de uma assembleia se comporta de modo diferente perante os processos de reequilíbrio, o que causa uma variação nas temperaturas de homogeneização (Goldstein & Reynolds, 1994). O mesmo autor discute duas tendências distintas observadas num diagrama que relaciona as Tfg com Th: uma indicativa de *stretching* e outra de troca de

fluidos causados por reequilíbrio térmico (Figura 6). As inclusões fluidas que sofreram reequilíbrio por troca de fluidos irão apresentar salinidades distintas e diferentes temperaturas de homogeneização que são representativas dos distintos níveis de soterramento e da composição dos fluidos envolvidos durante o processo. Esses parâmetros também podem refletir a ocorrência de escape parcial de fluidos e misturas em diversas proporções com as novas soluções. Essas características podem ser vistas na tendência assinalada como troca de fluidos no diagrama da figura 6. Nesta figura também está representado o comportamento de inclusões reequilibradas por *stretching*, que apresentam diferentes Th, representativas das diferentes etapas de aquecimento, para fluidos com a mesma salinidade, uma vez que o sistema se manteve fechado quanto à composição. Na presença destas duas formas de reequilíbrio, o encontro das tendências, região circundada, significa as condições originais dos fluidos aprisionados antes do reequilíbrio.

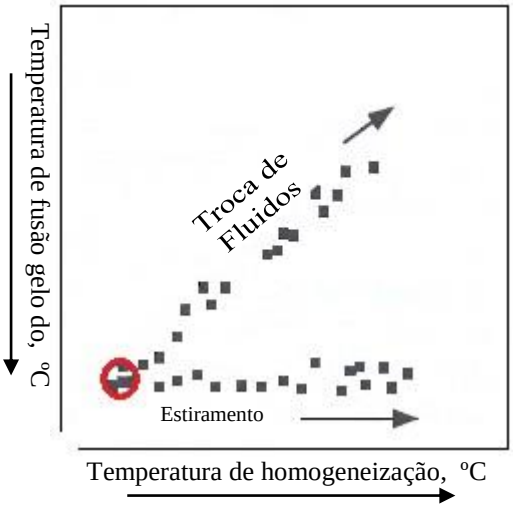

Figura 6 - Diagrama esquemático ilustrando o comportamento de inclusões fluidas que foram submetidas a estiramento e a troca de fluidos, causados por reequilíbrio térmico. A região circundada representa as condições originais dos fluidos aprisionados antes do reequilíbrio (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994).

Desse modo, observa-se que os processos de reequilíbrio provocam uma ampla variação nas temperaturas de homogeneização; Prezbindowski e Larese, (1987) discutem que os máximos valores de Th obtidos no laboratório correspondem as mínimas temperaturas atingidas durante os processos de reequilíbrio.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Levantamento de seções estratigráficas-estruturais

Entre Maio de 2012 e Abril 2013 foram realizadas duas atividades de campo no Estado de São Paulo que visaram, fundamentalmente, amostrar e analisar sob o ponto de vista litológico, estratigráfico e estrutural, afloramentos da Formação Serra Alta. Também foram visitados afloramentos das Formações Irati, Teresina e Serra Geral para contextualização estratigráfica dos afloramentos estudos da Formação Serra Alta.

Foram coletadas amostras de veios de constituição carbonática ($CaCO_3$) e amostras das diferentes fácies sedimentares da Formação Serra Alta. As amostras de veios foram utilizadas para descrições petrográficas, constituindo objeto de estudo de inclusões fluidas e análises isotópicas das razões medidas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$, enquanto que para os folhelhos foi empregada análise química elementar do teor de carbono orgânico (COT) e também análises isotópicas das razões $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$.

6.2. Microscopia Óptica

Foram observadas 5 (cinco) seções delgadas de veios de calcita no Laboratório de Petrografia Sedimentar do Instituto de Geociências, em um microscópio petrográfico marca Zeiss, modelo Axioplan 1. Estas análises visaram a simples caracterização textural e identificação dos minerais constituintes.

Além disso, a análise de inclusões fluidas também requer inicialmente um estudo petrográfico para reconhecimento de assembleias de inclusões. Através desse estudo é possível determinar as propriedades das inclusões fluidas e classificá-las segundo o ambiente de formação, tal como foi explicado no início do capítulo anterior.

6.3. Estudo de Inclusões Fluidas

6.3.1. Preparação de amostras

As amostras preparadas para estudos microtermométricos consistem em seções delgadas, com espessura superior a 30µm, que receberam polimento em ambas as faces (seções bipolidas). A espessura das seções polidas varia de acordo com as características do mineral hospedeiro, como sua transparência, e a dimensão das inclusões presentes.

Após esse polimento, a seção delgada está pronta para ser estudada, observada e, fundamentalmente, mapeada ao microscópio, antes de se dar início aos estudos microtermométricos.

Por questões de metodologia e melhor funcionalidade, é necessário descolar a amostra inicial da lâmina de vidro constituinte. Esse processo de descolamento faz-se com o mergulho da seção bipolida, durante aproximadamente 48h dependendo do modo de preparação da mesma, em recipiente contendo acetona pura. Uma vez descolada da lâmina de vidro a amostra está preparada para o estudo microtermométrico, ou seja, irá ser quebrada especificamente nas regiões previamente mapeadas onde se localizaram as inclusões de interesse, para depois se dar início às medições microtermométricas.

6.3.2. Mapeamento de assembleia de inclusões fluidas

A petrografia das inclusões fluidas, o mapeamento de seções bipolidas, assim como todos os estudos microtermométricos, foram realizados no Laboratório de Inclusões Fluidas do Núcleo de Apoio à Pesquisa Geoanalítica do instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, em um microscópio petrográfico de luz transmitida, marca Leitz e modelo Wetzlar (Alemanha). Esse mapeamento consiste na observação e seleção dos melhores cristais hospedeiros que contêm maior número possível de inclusões fluidas, sendo documentado na forma de desenhos auxiliares e fotomicrografias para uma melhor descrição e escolha dessas regiões. A melhor região para estudo microtermométrico, no caso em questão, é aquela que contém entre 5 a 20 inclusões que apresentam características representativas das condições iniciais de aprisionamento. Suas dimensões devem permitir tanto a observação das mudanças de fase dos constituintes da inclusão

como o registro das temperaturas durante os processos de aquecimento e resfriamento respectivamente. Ademais, as inclusões escolhidas não devem apresentar feições indicativas de processos de *leakage*, *necking down* ou crepitação que ocorreram após o aprisionamento.

6.3.3. Microscopia Óptica por fluorescência Ultra Violeta (UV)

Uma etapa importante no estudo das inclusões foi aquela efetuada com auxílio de microscopia óptica por luz ultravioleta. Esse estudo foi realizado no Laboratório de Petrografia Sedimentar do Instituto de Geociências, em um microscópio petrográfico marca Zeiss, modelo Axioplan 2. Tentou-se obter o reconhecimento de inclusões fluidas compostas por hidrocarbonetos, uma vez que se tornam fluorescentes (inclusões de óleo) sob tais circunstancias, distinguindo-se assim de inclusões aquosas.

6.3.4. Microtermometria

Para a realização dos estudos de microtermometria foram elaboradas 5 (cinco) lâminas bipolidas posteriormente também analisadas em um microscópio petrográfico de luz transmitida, marca Leitz e modelo Wetzlar, no Laboratório de Inclusões Fluidas referido anteriormente.

A platina utilizada foi o modelo CHAIXMECA MTM 85 calibrada com padrões Merck MSP para altas temperaturas (>40ºC). Para calibrações de baixas temperaturas foram utilizadas:

- amostra de quartzo de Calanda, na Suíça, com inclusões de CO2 puro com ponto triplo = -56,6ºC;
- mercúrio – ponto de fusão -38,86ºC;
- água pura – ponto de fusão 0ºC

Também foi feita calibração por meio dos padrões SYN FLINC (Synthetic Fluid Inclusions) para as seguintes temperaturas:

- -56,6ºC – Padrão 1: composição 75 mol% de H2O e 25mol% de CO2;

- -21,2ºC – Padrão 2: composição eutética do sistema H2O+NaCl, com 23,2% em peso de NaCl;
- -10,7ºC – Padrão 3: composição eutética do sistema H2O+KCl, com 19,6% em peso de KCl;
- 0,0ºC e 374,1ºC – Padrão 4: Água pura (ponto triplo e ponto crítico, respectivamente);
- 573,0ºC – Padrão 5: transição do quartzo α para o quartzo β.

Na medida de temperaturas de homogeneização, foi usada uma taxa de aquecimento de 2ºC/minuto.

Para a calcita, realizou-se primeiramente as medidas de aquecimento. Posteriormente foram realizadas as medidas de resfriamento para estimativas das temperaturas do ponto eutético e de fusão do gelo. Com o resfriamento, a expansão de volume devido à formação de gelo pode causar estiramento das paredes da inclusão, principalmente em minerais como a calcita, de dureza baixa e clivagem prefeita em diversas direções. Isso causaria um aumento do volume da fase vapor com o consequente acréscimo nas temperaturas de homogeneização, cujos resultados finais seriam, portanto, falsos.

Desta forma, através da interpretação dos dados obtidos pelo estudo microtermométrico, é possível determinar as características físico-químicas do fluido original, como foi referido anteriormente. Estas características incluem, composição, densidade, bem como, pressão e temperatura na época do aprisionamento; assim, se as inclusões fluidas são primárias, as condições de pressão e temperatura da formação do próprio mineral ou da rocha podem ser determinadas (Bello, 1996).

6.4. Análises químicas de COT e hidrogênio (H)

A preparação das amostras para análise elementar de COT e hidrogênio teve início no Laboratório de Tratamento de Amostras do Instituto de Geociências na USP.

Inicialmente, o processo de preparação das amostras de folhelhos consistiu nas etapas de fragmentação mecânica, pulverização para tamanhos específicos e ataque com ácido clorídrico para libertação do carbono inorgânico presente. Esta última etapa realizada no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências na USP.

A fragmentação foi realizada com auxílio de prensa hidráulica e a pulverização foi efetuada no moinho de anéis para obtenção de granulometria aproximada de 0,004mm (200#). As amostras que se apresentavam úmidas foram previamente moídas no almofariz de mão e colocadas em estufa de secagem e esterilização (Modelo 315SE) a 60ºC por um período de 24h. Após a pulverização, foram coletadas 10g de cada amostra onde se atacou com 100 ml de ácido clorídrico a 10% durante 24h. Posteriormente, o material foi filtrado com água destilada e seco em estufa a uma temperatura de 50ºC durante 48h. Este processo permitiu a obtenção/eliminação dos teores de carbono inorgânico, calculados pela diferença do peso inicial (10g) e a pesagem do mesmo material depois de sujeito ao ataque com ácido clorídrico, limpeza com água destilada, filtração e secagem. Do total de material obtido anteriormente, foi separado aproximadamente 1,5g que foi encaminhado à Central Analítica do Instituto de Química na USP para a realização das análises elementares.

O equipamento utilizado na central analítica para determinação do teor de COT e hidrogênio foi o CHN 2400 Perkin-Elmer.

No total foram adquiridos dados de COT e de hidrogênio em 29 (vinte e nove) amostras de folhelhos da Formação Serra Alta.

6.5. Análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em calcita

As amostras de calcita de preenchimento de fraturas e das diferentes fácies da Formação Serra Alta, coletadas nos afloramentos estudados na borda leste da Bacia do Paraná, foram inicialmente preparadas no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências na USP. Essa preparação foi dividida em duas etapas: a primeira passou pela desagregação/moagem manual das amostras de folhelho em almofariz e a segunda teve como objetivo a catação manual de cristais de calcita de preenchimento de fraturas com o auxílio de uma lupa estereoscópica de luz branca. Após esta preparação, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Isótopos Estáveis (LIE) no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências na USP.

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica (IRMS, *isotopic ratio mass spectrometer*), modelo Delta V Advantage, acoplado a Gas-Bench II - sistema para transferência de amostra para espectrômetro que permite análises

por sistema de fluxo continuo (*contínuos flow*) e separação do gás por cromatografia gasosa (*gas chromatography*), ambos modelo Thermo Finnigan e amostrador automático GC-PAL, da CTC Analysis (Sharp, 2007). Com o equipamento referido, é realizada a medição das razões de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ (isótopos estáveis de C e O), pelo método de fluxo continuo através da reação com ácido fosfórico (H_3PO_4). Neste método, é feita a adição de ácido fosfórico aproximadamente 100% (d = 1,80 – 1,90 $g.cm^{-3}$) sobre amostra contendo carbonato. Desta forma, a reação de acidificação leva a libertação de dióxido de carbono gasoso (CO_2), o qual é analisado no espectrômetro de massas, para determinação das razões isotópicas de $^{13}C/^{12}C$ e $^{18}O/^{16}O$. A reação original é suposta ser realizada em sistema fechado, sob vácuo, a temperatura de 25ºC. No LIE e no sistema de transferência *Gas bench II,* a reação com H_3PO_4 é realizada à temperatura de ~70ºC, sendo que o gás gerado é transferido para o IRMS e analisado após uma hora de reação (tempo suficiente para a reação da calcita). O sistema *Gas Bench II* possui dispositivo para remoção de vapor de água, bem como, coluna para separação cromatográfica de impurezas provenientes da reação, antes da introdução de CO_2 no espectrômetro de massas.

A precisão interna (desvio instrumental) indicada pelo fabricante para o equipamento utilizado é de 0,006‰ para $\delta^{13}C$ e 0,008‰ para $\delta^{18}O$.

Os resultados são obtidos intercalando-se as amostras com padrões internacionais de carbonatos (calcita) com razão isotópica certificada e padrão interno com razão isotópica determinada. A unidade aceita para medidas de isótopos é o valor delta (δ), expresso em valor *per mil* (‰). O valor δ é definido na equação 1:

$$\delta \text{ em } ‰ = \frac{R\,(\text{amostra}) - R\,(\text{padrão})}{R\,(\text{padrão})} \times 1000$$

(Eq. 1)

Onde o R representa a razão isotópica medida do $^{13}C/^{12}C$ e do $^{18}O/^{16}O$ (razão do isótopo pesado para o isótopo leve) (Hoefs, 2004).

Os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ foram normalizados em relação ao padrão internacional VPDB. O padrão PDB original refere-se ao *belemnite* fóssil da Formação *Pee Dee,* do Cretáceo, localizada no Estado de Carolina do Sul, EUA. Este material de referência é utilizado em estudos de carbonatos de baixas temperaturas.

7. RESULTADOS

7.1. Descrição das fácies sedimentares da Formação Serra Alta na área de estudo

Esta etapa enfatiza a descrição e caracterização dos principais afloramentos da Formação Serra Alta visitados no centro-leste (municípios de Tatuí e Pereiras) do Estado de São Paulo. Também foi descrito um afloramento com presença de corpos ígneos associados ao magmatismo Serra Geral pertencente ao Grupo São Bento. Notar que ao longo das regiões de estudo, a Formação Serra Alta apresenta estruturas típicas de deformação rúptil, nomeadamente entre o ponto 3 e 4. Nesses afloramentos, é visível um conjunto de fraturas sub-verticais, com espaçamento decimétrico a métrico de direção principalmente NE (figuras 11 e 14).

Ponto 1 (UTM: 22k799531/7425972)

Rodovia SP280 - Presidente Castelo Branco

Possível afloramento do contato entre as formações Irati e Serra Alta, situado na margem do ribeirão Aleluia. Suas dimensões são, aproximadamente, 4m de altura por 20m de comprimento. Apresenta, na parte mais basal, 90cm de espessura de folhelho de coloração cinza claro com concreções de sílex, sotoposto a uma camada de calcário de 25cm de espessura (Figura 7). Acima dessa camada, observou-se uma camada de folhelho de coloração cinza com 60cm de espessura, sobreposto por um arenito maciço muito fino (contato entre as unidades). A existência de camadas carbonáticas mais escuras (carbonato substituído) seria característica do Membro Assistência (Formação Irati).

Figura 7 - Parte basal do afloramento representado pela camada de calcário sobreposto ao folhelho cinza com nódulos de sílex.

Observa-se na base da Formação Serra Alta, arenito maciço de granulação fina, grãos arredondados e bem selecionados, com intraclastos. O arenito apresenta coloração avermelhada e granulação decrescente da base para o topo e claros sinais de alteração intempérica (Figura 8).

Figura 8 - Detalhe do arenito fino maciço.

Ponto 2 (UTM: 22k799500/7426139)

Afloramento da Formação Serra Alta nas margens da rodovia SP-141, com dimensões de aproximadamente 2m de altura por 5m de comprimento. Localiza-se alguns metros acima (5/6m) na estratigrafia com relação ao afloramento anterior descrito. Observa-se folhelho argiloso homogêneo de coloração cinza escuro bastante fragmentado e "empastilhado" com presença de fósseis de peixes e bivalves (Figura 9).

Figura 9 - Folhelho argiloso homogêneo fossilífero de coloração cinza escuro.

Ponto 3 (UTM: 22k795087/7427100)

Rodovia SP280 – Presidente Castelo Branco

Afloramento da Formação Serra Alta na margem da rodovia SP280, com aproximadamente 10m de altura por 100m de comprimento onde são visíveis grandes nódulos de calcita (Figura 10), veios carbonáticos (Figura 11) cortando o folhelho e diques clásticos com preenchimento de arenito fino e cimentação calcítica. Amostragem efetuada para elaboração de lâminas para estudo de inclusões fluidas dos veios de calcita (PCB - v1; v2 e P.08 - vc3).

Figura 10 - Detalhe dos nódulos de calcita em folhelho cinza.

Figura 11 - Folhelho com fratura vertical preenchida por calcita (veio de direção 193º/90º).

Ponto 4 (UTM: 22k796497/7426706)
Rodovia SP280 – Presidente Castelo Branco, sentido oeste

Afloramento da Formação Serra Alta situado no Km 160 da SP-280, com dimensões de aproximadamente 20m de altura por 50m de comprimento (Figura 12). Esse afloramento, apresenta coloração mais escura, sugestiva de presença de matéria orgânica. Se apresenta como um folhelho argiloso a síltico-argiloso intercalado por niveis de arenito muito finos (Figura 13), cortado por diversos veios de constituição calcítica (Figura 14 A;B;C).

Foi realizada a coleta das amostras de folhelho (Sal 12 - 01 a Sal 12 - 27) e veios de calcita (Sal 12 - vc1 a Sal 12 - vc30), além da descrição de fácies e elaboração de seção colunar em detalhe (Figura 16), onde se pode verificar a diferença entre as fácies terrígenas e carbonáticas da Formação Serra Alta. Também foram elaboradas 2 lãminas (Sal 12 - vc09 e Sal 12 - vc27) para análises microtermométricas.

Figura 12 - Vista geral do afloramento descrito.

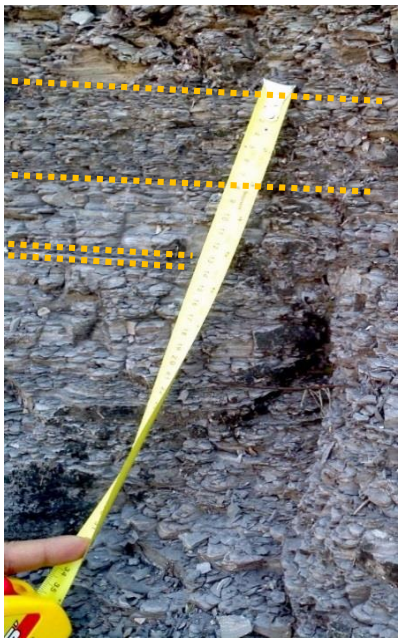

Figura 13 - Folhelho argiloso a síltico-argiloso intercalado por níveis de arenito.

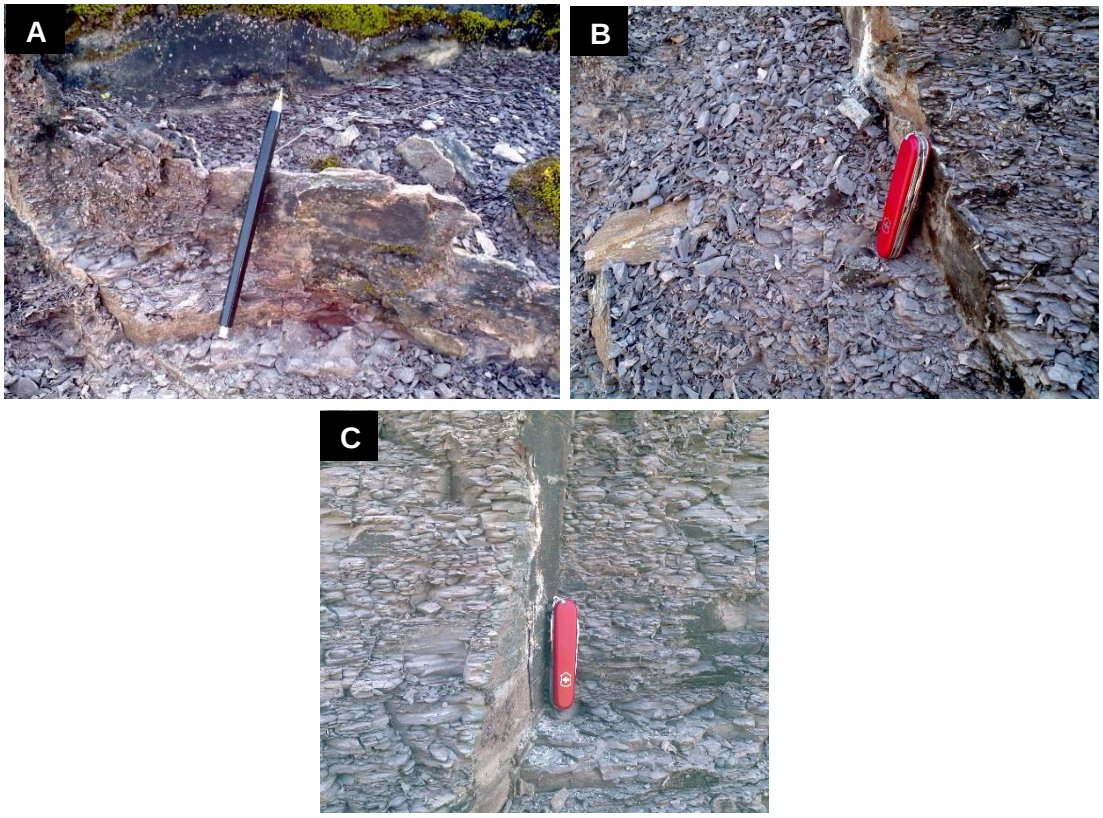

Figura 14 - **A, B** e **C)** Detalhe de veios de constituição calcítica (atitudes dos veios consultar Figura 19).

Ponto 5 (UTM: 23k197534/7442008)

Rodovia SP141 entre a rodovia SP280 e o município de Cesário Lange

Afloramento que representa a transição da Formação Serra Alta para a Formação Teresina. Dimensões de aproximadamente 10m de altura por 50m de comprimento. Na parte mais basal, o folhelho encontra-se totalmente fragmentado. Sobreposto a esse folhelho observa-se pelito com laminação heterolítica. Acima deste pacote observa-se camada de aproximadamente 10cm de espessura de folhelho argiloso homogêneo de coloração cinza escuro (Figura 15). O topo do afloramento é composto por arenito fino de cor cinza.

São visíveis vários diques clásticos de constituição arenítica cortando o folhelho. Os diques clásticos aparecem dobrados denotando uma clara acomodação relativa ao folhelho.

Figura 15 - Detalhe da variação de fácies no afloramento da Formação Serra Alta. 1) Folhelho fragmentado; 2) Pelito com laminação heterolítica; 3) Folhelho argiloso homogêneo.

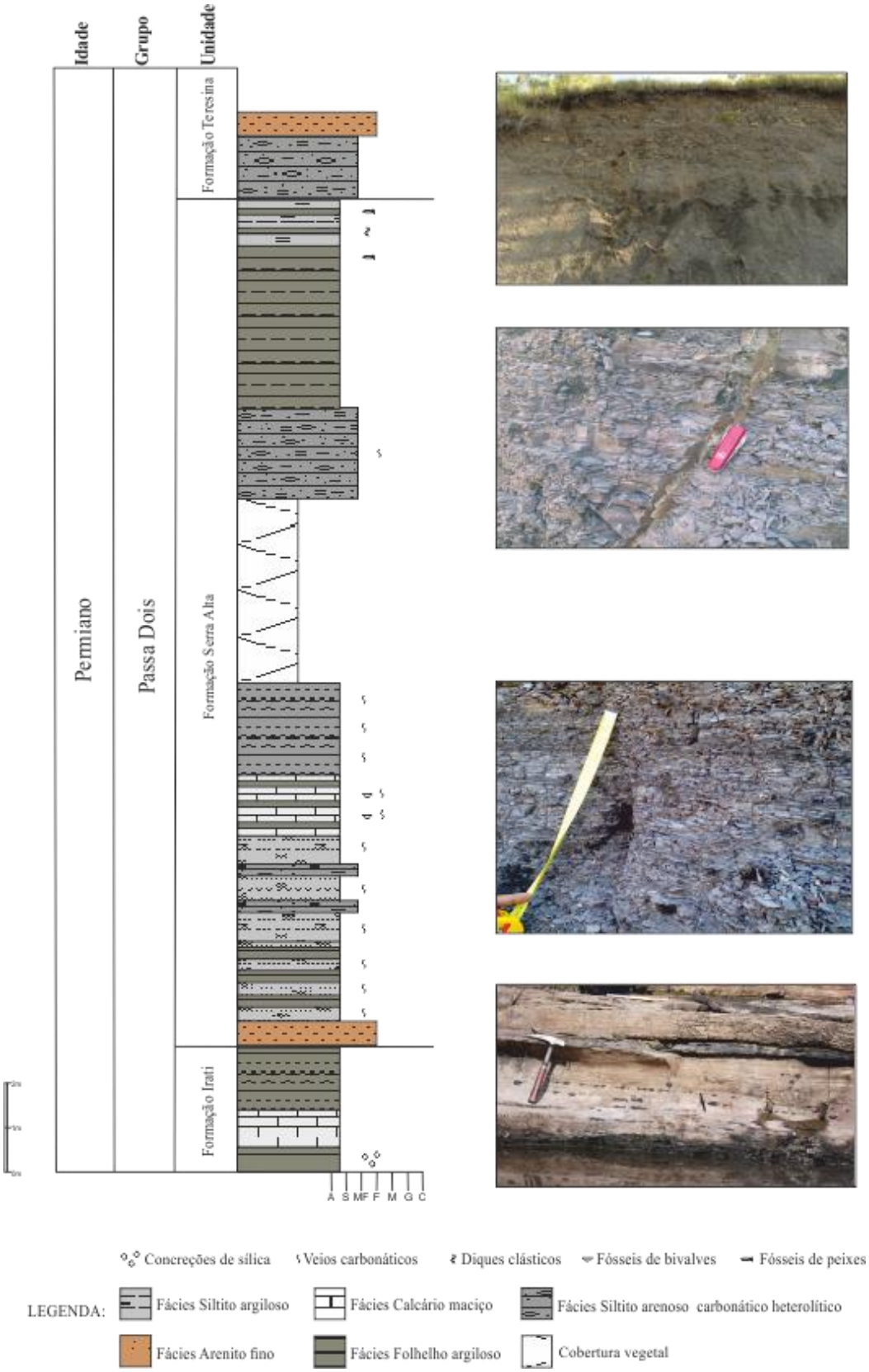

Figura 16 - Seção colunar representativa das fácies descritas na parte mais basal da Formação Serra Alta.

7.1.1. *Sill* de diabásio em Laranjal Paulista (Pedreira Inativa)

Ponto 6: (UTM: 23k062794/47866017)

Pedreira Inativa

O afloramento está localizado em uma pedreira inativa situada nas proximidades do município de Laranjal Paulista (SP). O afloramento possui cerca de 100m de espessura e algumas centenas de metros de extensão (Figura 17).

Nessa área foi possível a observação de um *Sill* de diabásio (Figura 18) e rochas intrusivas associadas. Rochas intrusivas aproveitam as diferenças de reologia e se manifestam tanto na vertical como na horizontal, originando a presença desses *sills*.

Figura 17 - Vista geral da pedreira inativa.

Figura 18 - Detalhe de um *Sill* de diabásio em pedreira inativa nos arredores de Laranjal Paulista.

7.2. Aspetos Estruturais

No geral, a Formação Serra Alta nas regiões estudadas apresenta fraturas com direções preferenciais em dois *trends*, um NNE a NE e outro NNW a NW. Ressalvar que esses dois *trends* estão distribuídos de maneira relativamente semelhante ao longo das localidades mencionadas, portanto, as fraturas não foram agrupadas por região mas sim distribuídas aleatoriamente e apresentadas na forma de diagrama em roseta (Figura 19).

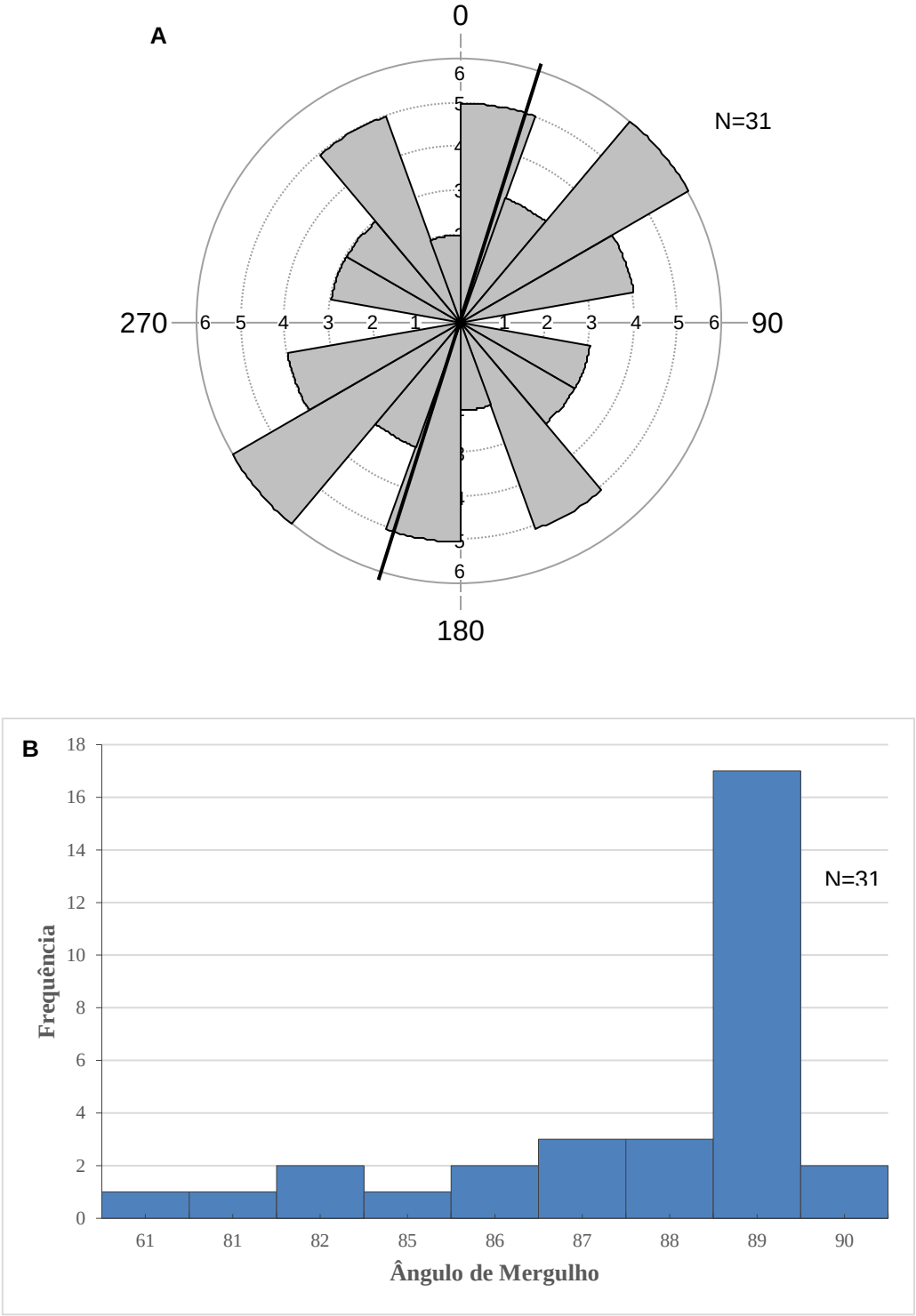

Figura 19 - A) Direções de fraturas com veios carbonáticos medidas nos afloramentos da Formação Serra Alta (entre ponto 3 e ponto 4; **B)** Histograma de frequência de medidas dos ângulos de mergulho das referidas fraturas.

7.3. Teores de COT em folhelho da Formação Serra Alta

Os teores de carbono orgânico total (COT) e hidrogênio (H) para as amostras de folhelhos da Formação Serra Alta (ponto 3 e ponto 4) visitados durante as atividades de campo estão apresentados na tabela 2. Os resultados obtidos estão situados entre 0,1 e 0,5% para COT e entre 0,24 e 3,20% para hidrogênio (H). Destacar que apenas a amostra Sal 12 – 2 apresenta teor de COT acima de 0,4%.

AMOSTRA	% CARBONO	% HIDROGÊNIO	H/C
SAL 12 - 1	0,24	0,76	3,17
SAL 12 - 2	0,5	0,98	1,96
SAL 12 - 3	0,18	0,61	3,39
SAL 12 - 4	0,25	1,17	4,68
SAL 12 - 5	0,25	1,1	4,40
SAL 12 - 6	0,17	0,65	3,82
SAL 12 - 7	0,12	0,7	5,83
SAL 12 - 8	0,14	1,2	8,57
SAL 12 - 9	0,22	0,61	2,77
SAL 12 - 10	0,19	0,69	3,63
SAL 12 - 11	0,06	0,47	7,83
SAL 12 - 12	0,24	0,94	3,92
SAL 12 - 13	0,17	0,76	4,47
SAL 12 - 14	0,04	1,14	28,50
SAL 12 - 15	0,19	0,9	4,74
SAL 12 - 16	0,05	0,52	10,40
SAL 12 - 17	0,06	1,42	23,67
SAL 12 - 18	0,13	0,84	6,46
SAL 12 - 19	0,13	1,86	14,31
SAL 12 - 20	0,13	1,13	8,69
SAL 12 - 21	0,13	1,57	12,08
SAL 12 - 22	0	0	0,00
SAL 12 - 23	0,06	0,58	9,67
SAL 12 - 24	0,33	1,9	5,76
SAL 12 - 25	0,08	3,2	40,00
SAL 12 - 26	0,04	0,24	6,00
SAL 12 - 27	0,1	0,96	9,60
PCB - V	0,27	1,72	6,37
P.08 CB	0,16	1,14	7,13

Tabela 2 - Teores de carbono orgânico total e hidrogênio. Dados em % de peso.

Para uma melhor apreciação da variação dos dados obtidos, foi elaborada uma tabela com estatísticas dos teores de carbono e hidrogênio, em função de medidas de tendência central e dispersão (Tabela 3). Gráfico de correlação entre o teor de carbono orgânico e o teor de hidrogênio é apresentado na Figura 20.

	% C	% H
MÍNIMO	0,00	0,00
MÁXIMO	0,50	3,20
MÉDIA	0,16	1,03
MEDIANA	0,14	0,94
DESVIO PADRÃO	0,10	0,61
N	29	29

Tabela 3 - Resumo estatístico dos teores de C e H medidos em folhelhos da Formação Serra Alta.

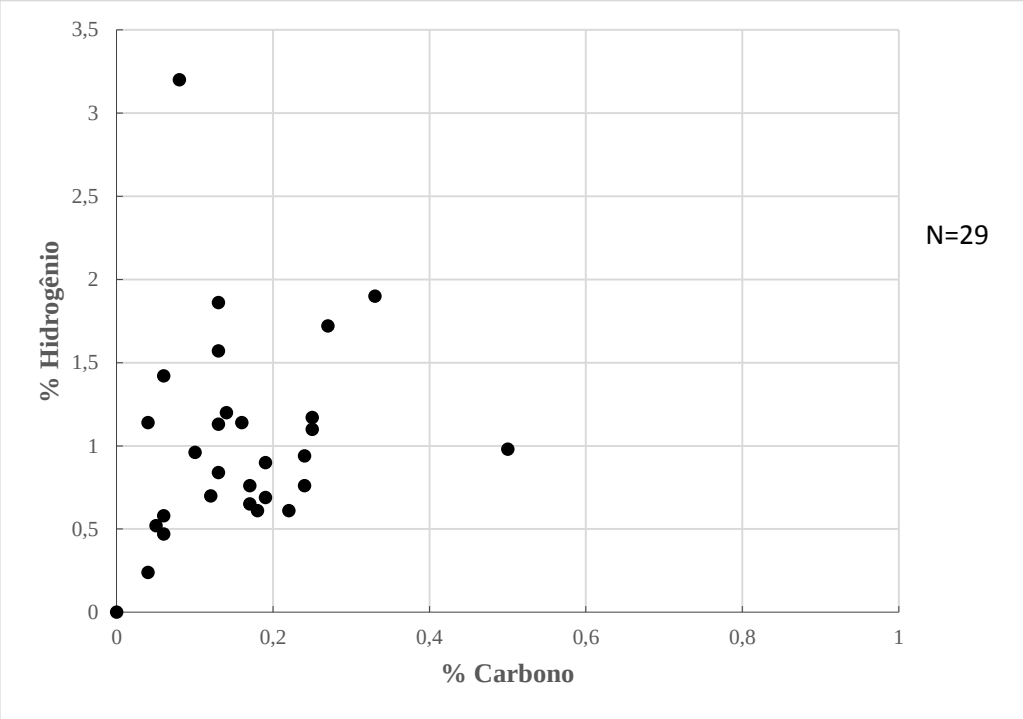

Figura 20 - Gráfico de correlação dos teores percentuais de carbono e hidrogênio nos folhelhos.

7.4. Análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) e oxigênio ($\delta^{18}O$)

Os resultados de $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ provenientes das amostras de veio e cimento de calcita coletadas nos afloramentos estudados demonstram, no geral, valores negativos (‰), tanto para $\delta^{13}C$ quanto para $\delta^{18}O$ (Tabela 4A). Enquanto os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ da população representativa do cimento dos folhelhos da Formação Serra Alta variam entre -8,6 e -2,3‰, os veios de calcita apresentam uma estreita faixa de valores entre -5,1 e -3,7‰ (Figura 21).

Por outro lado, os resultados de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ do cimento dos folhelhos da Formação Serra Alta, exibem valores positivos entre 22,2 e 32,3‰ (Tabela 4B), enquanto que os veios de calcita também estão compreendidos em uma janela de variação menor, entre 24,5 e 26,3‰ (Figura 22). Planilha completa de dados em anexo II.

A

	$\delta^{13}C$ (PDB) ‰			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
CIMENTO DE CALCITA	-8,7	-2,3	-4,1	1,8
VEIO DE CALCITA	-5,1	-3,7	-4,6	0,4

B

	$\delta^{18}O$ (VSMOW) ‰			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
CIMENTO DE CALCITA	22,2	32,3	26,5	2,3
VEIO DE CALCITA	24,5	26,3	25,3	0,4

Tabela 4 - Estatísticas dos valores de $\delta^{13}C$ e de $\delta^{18}O$ obtidos para cimento e veios de calcita da Formação Serra Alta. **A)** Valores de $\delta^{13}C$ em PDB; **B)** Valores de $\delta^{18}O$ em VSMOW.

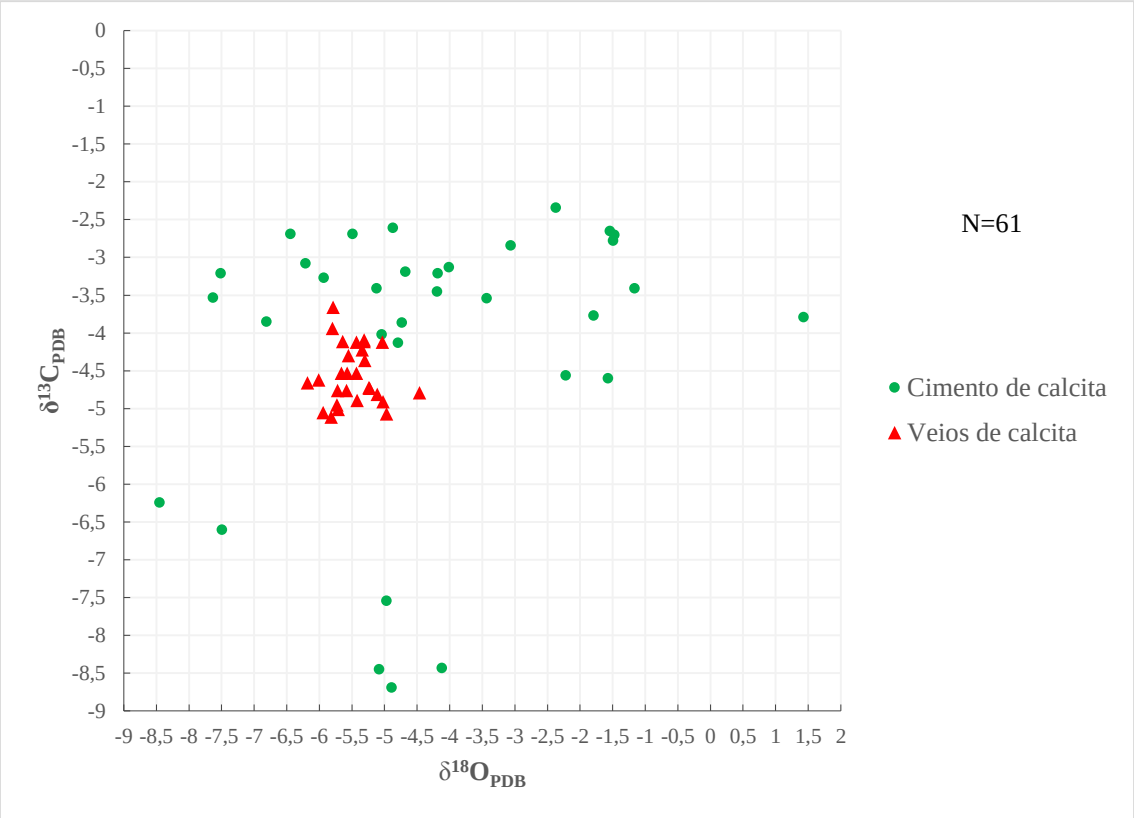

Figura 21 - Variação dos valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ (‰) em cimento e veios de calcita da Formação Serra Alta.

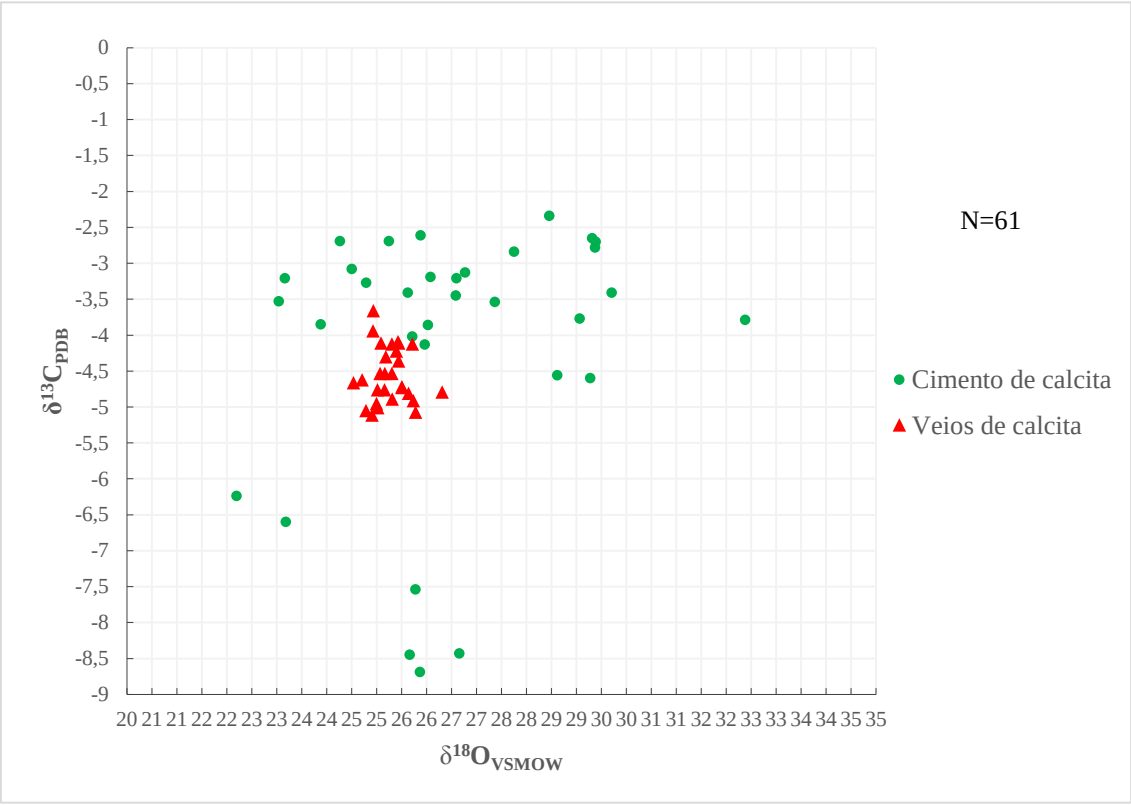

Figura 22 - Variação dos valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{VSMOW}$ (‰) em cimento e veios de calcita da Formação Serra Alta.

7.5. Inclusões Fluidas

Análises de inclusões fluidas em veios sub-verticais de calcita da Formação Serra Alta (entre o ponto 3 e 4) foram realizadas em cinco lâminas bipolidas (PCB – v1 e v2; P.08 – v3 e v4 / Sal 12 – vc09). Isto permitiu, identificar conjunto de inclusões bifásicas e monofásicas, com morfologia irregular (monofásicas principalmente) a aproximadamente regular. Essas inclusões distribuem-se aleatoriamente no interior dos cristais de calcita sugerindo origem primária. Também foram observadas pequenas trilhas de inclusões orientadas, localizadas no interior dos cristais e que seriam indicativas de origem pseudo-secundária (figuras 23 a 25).

Foram estudadas 306 inclusões bifásicas pertencentes a 26 regiões das cinco lâminas mencionadas. Essas inclusões bifásicas muitas vezes encontram-se associadas a inclusões monofásicas e apresentaram diâmetro variando entre 4 e 16µm e volume da fase vapor predominantemente entre 2,4 e 13,3% do total da inclusão determinado a partir do programa BULK do software Fluids de Bakker (2003).

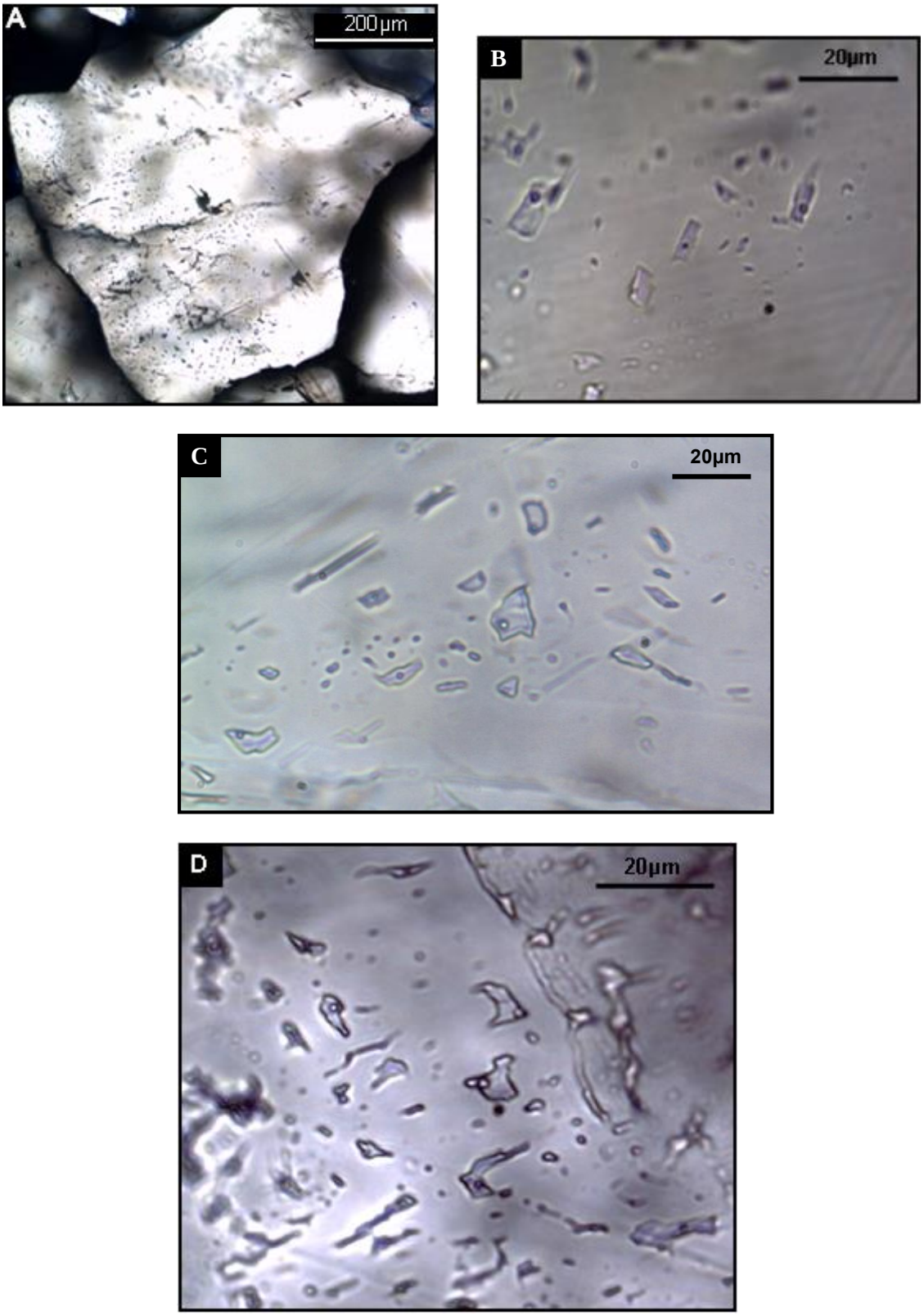

Figura 23 - **A)** Inclusões fluidas com distribuição aleatória em cristal de calcita; **B)** Inclusões fluidas bifásicas primárias com morfologia regular tendendo a cristal negativo; **C** e **D)** Associação de inclusões fluidas bifásicas e monofásicas de morfologias principalmente irregulares, de dimensões variáveis, com algumas feições sugestivas de *leakage*. Em C, na parte superior esquerda, notar inclusões fluidas dispostas em uma trilha (Lâmina 5: Sal 12 – vc09).

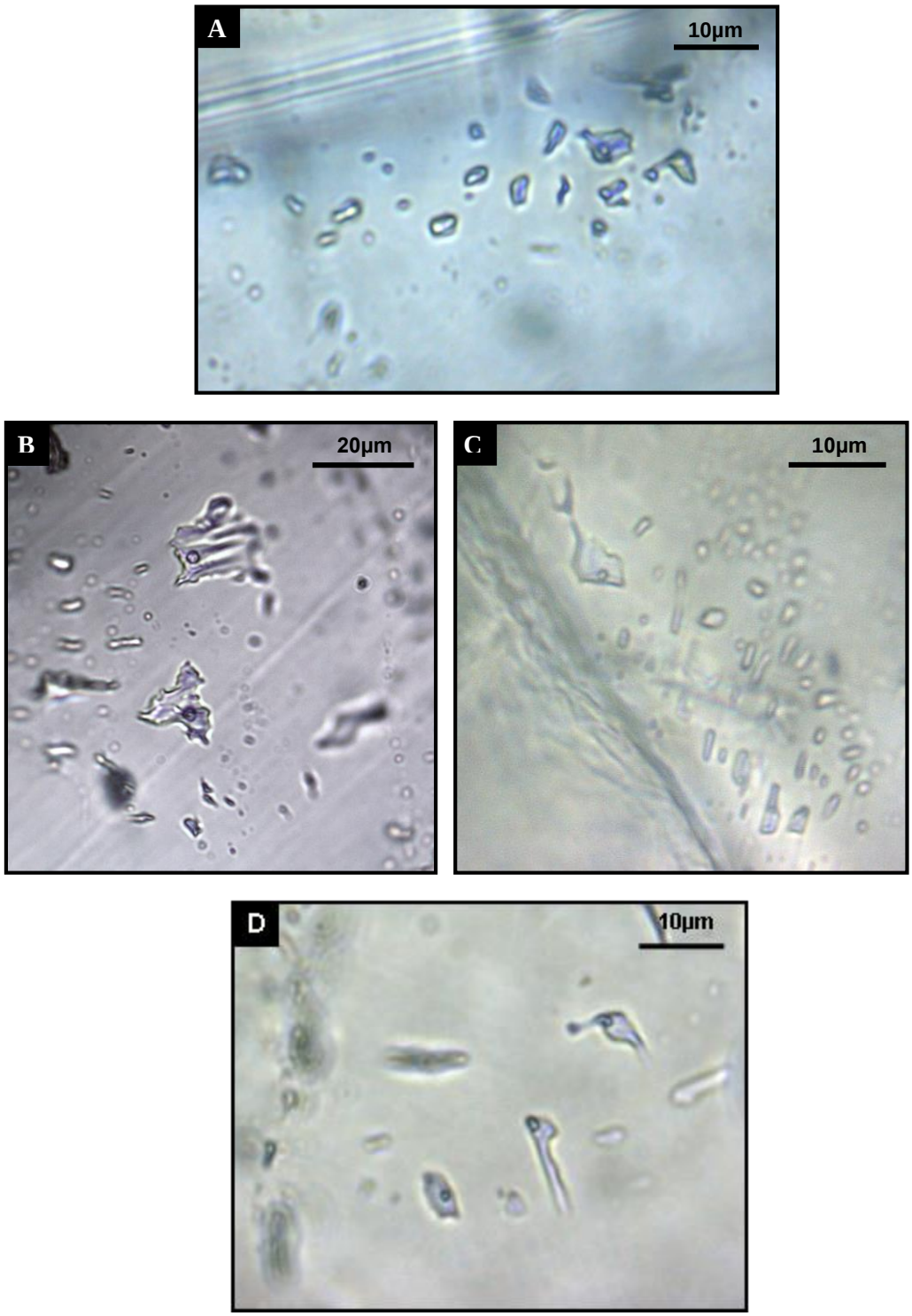

Figura 24 - **A)** Associação de inclusões fluidas bifásicas e monofásicas de morfologias tendendo a regulares, de dimensões variáveis (Lâmina 3: P.08 – vc3); **B)** Inclusões fluidas bifásicas de morfologia irregular associadas a monofásicas de menores dimensões (Lâmina 5: Sal 12 – vc09); **C)** Grupo de inclusões fluidas monofásicas arredondadas associadas a bifásicas de morfologias irregulares a aproximadamente regulares, de dimensões variáveis (Lâmina 1: PCB – v1); **D)** Inclusões fluidas monofásicas e bifásicas de morfologias irregulares a aproximadamente regulares com feições sugestivas de *leakage* (Lâmina 3: P08 – vc3). Em todos os casos observa-se que as inclusões encontram-se dispostas aleatoriamente no interior dos cristais.

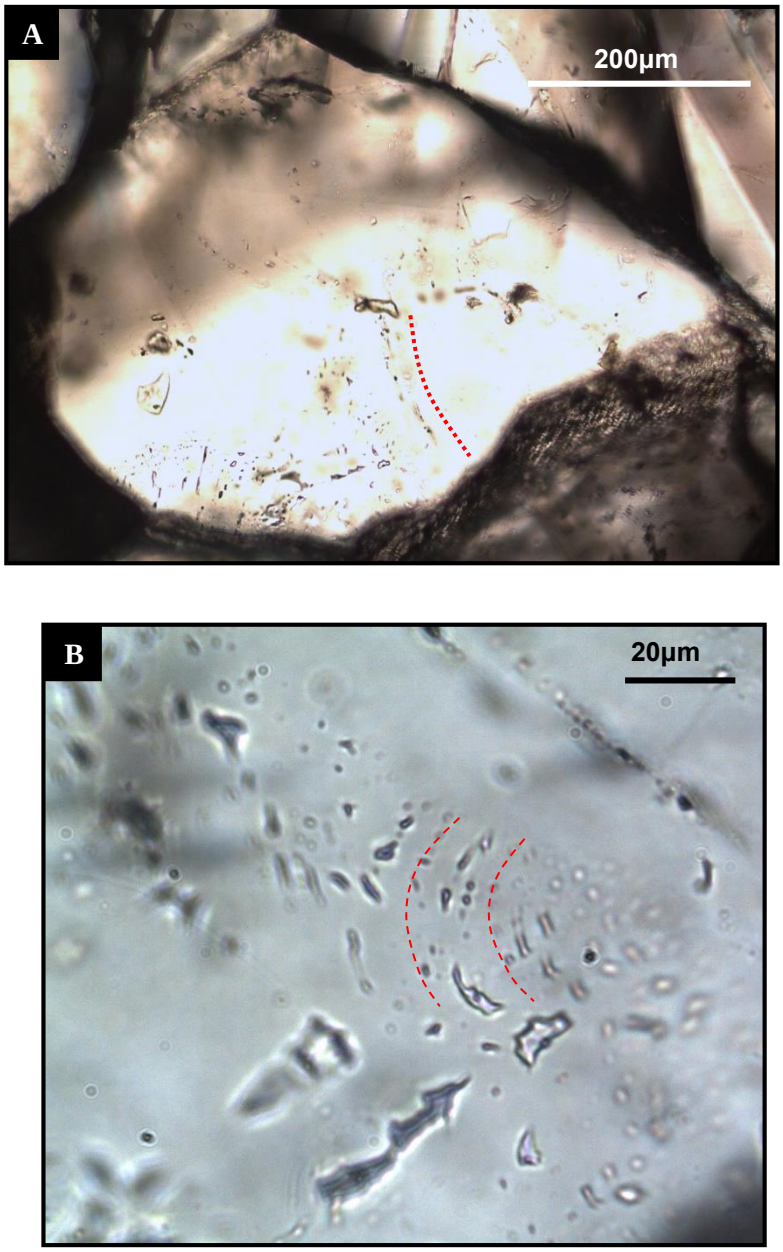

Figura 25 - A) Inclusões fluidas distribuídas em trilhas dispostas internamente em um cristal de calcita; **B)** Detalhe do cristal anterior ilustrando a distribuição das inclusões das trilhas intracristalinas que constituem feições indicativas de origem pseudo-secundária (Lâmina 5: Sal 12 – vc09).

7.5.1. Análises Microtermométricas

A análise dos dados obtidos por microtermometria das inclusões fluidas e dos histogramas elaborados revelam que os fluidos aprisionados nos veios de calcita são essencialmente aquosos de baixa salinidade. Os dados microtermométricos obtidos e os parâmetros determinados podem ser consultados no anexo I e são descritos a seguir. Os principais intervalos de variação dos dados microtermométricos obtidos para as cinco lâminas encontram-se na Tabela 5 e nas figuras 46 a 49.

	Th (ºC)	Te (ºC)	Tfg (ºC)	Salinidade*	Figuras
Lâmina 1	115 a 185	-57,5 a -50,5	-3 a 1	2 a 4	25 a 28
Lâmina 2	85 a 155	-55,5 a -51,5	-3 a 1	~0 a 5	29 a 32
Lâmina 3	85 a 205	-56,5 a -50,5	-3 a 1	~0 a 4	33 a 36
Lâmina 4	75 a 205	-57,5 a -49,5	-3 a 0	~0 a 3	37 a 40
Lâmina 5	55 a 205	-55,5 a -49,5	-3 a 0	~0 a 4	41 a 44

* Salinidade equivalente à porcentagem em peso de NaCl

Tabela 5 - Principais intervalos de variação dos dados microtermométricos. Th: Temperatura de homogeneização; Te: Temperatura eutética; Tfg: Temperatura de fusão do gelo.

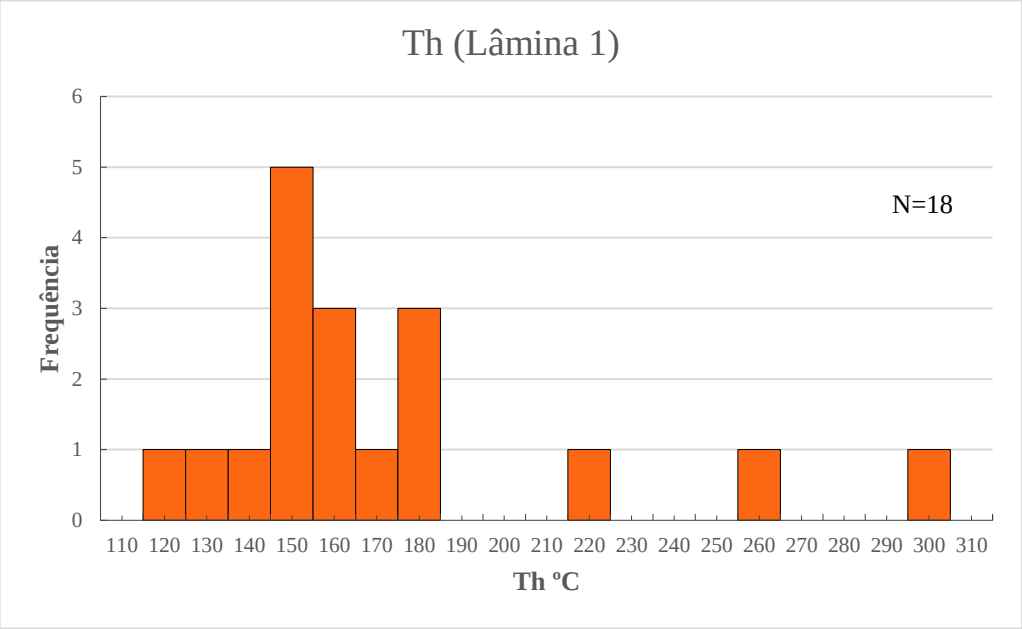

Figura 26 - Histogramas de frequência das temperatura de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 1 (PCB – v1).

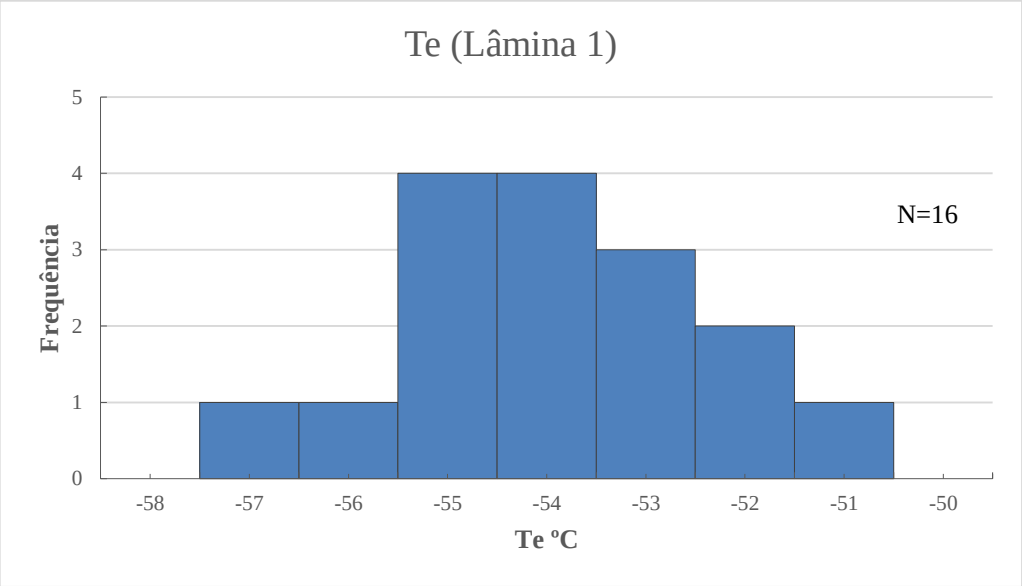

Figura 27 - Histogramas de frequência das temperatura do ponto eutético das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 1 (PCB – v1).

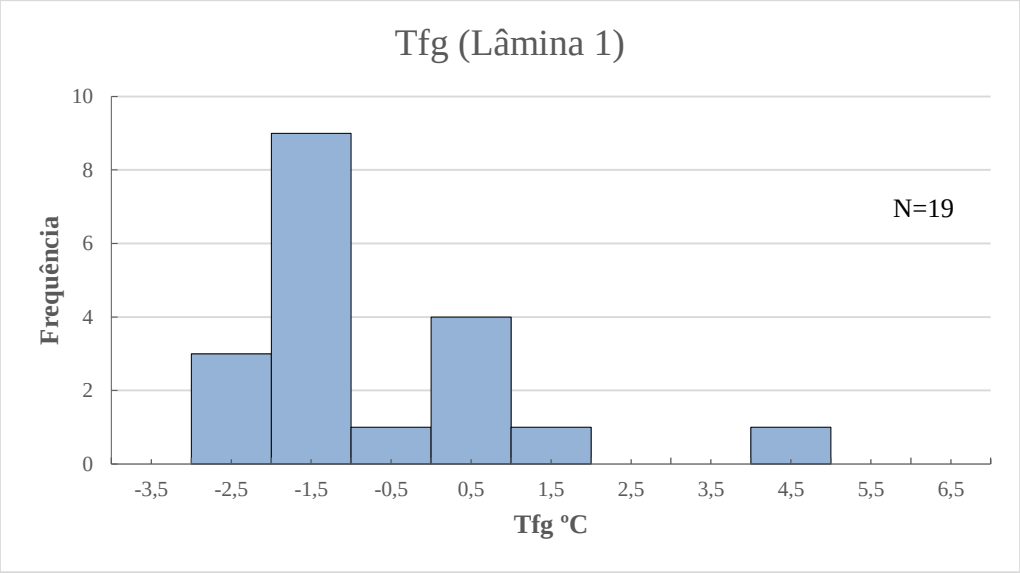

Figura 28 - Histogramas de frequência das temperaturas de fusão do gelo das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 1 (PCB – v1).

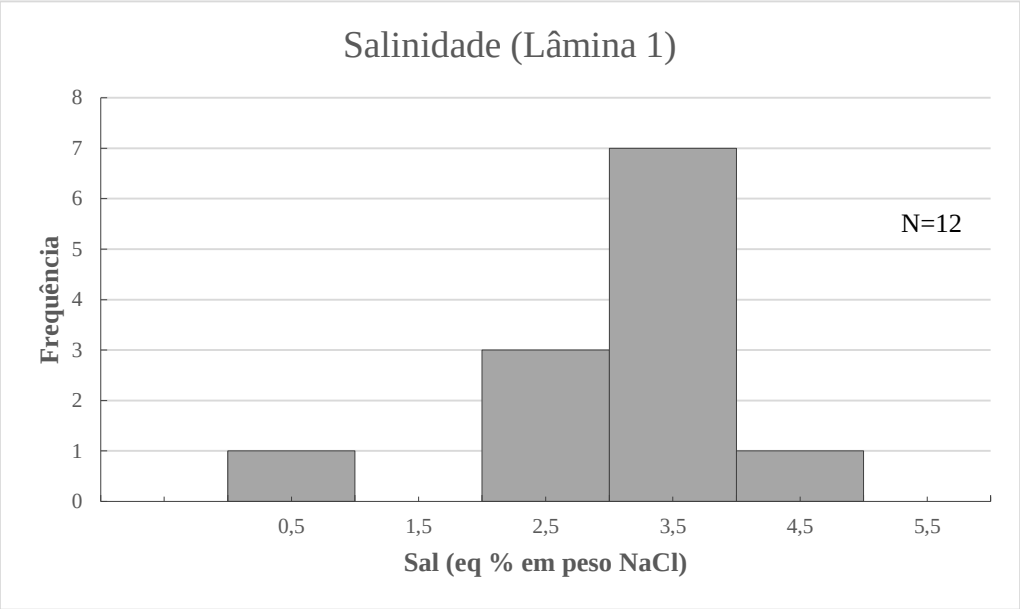

Figura 29 - Histogramas de frequência de salinidade das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 1 expressa em porcentagem equivalente em peso de NaCl (PCB – v1).

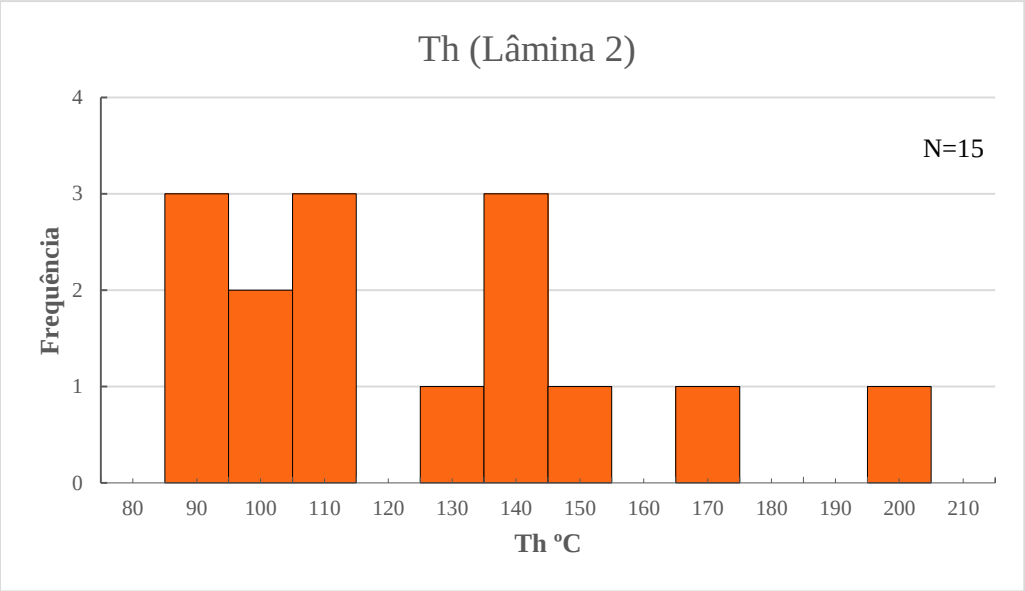

Figura 30 - Histogramas de frequência das temperaturas de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 2 (PCB – v2).

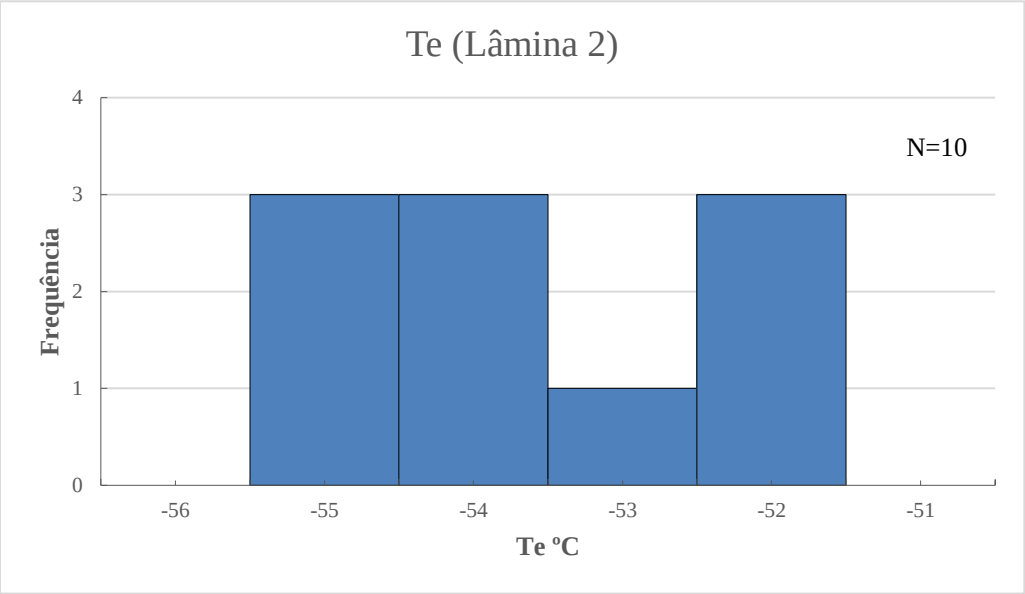

Figura 31 - Histogramas de frequência das temperatura do ponto eutético das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 2 (PCB – v2).

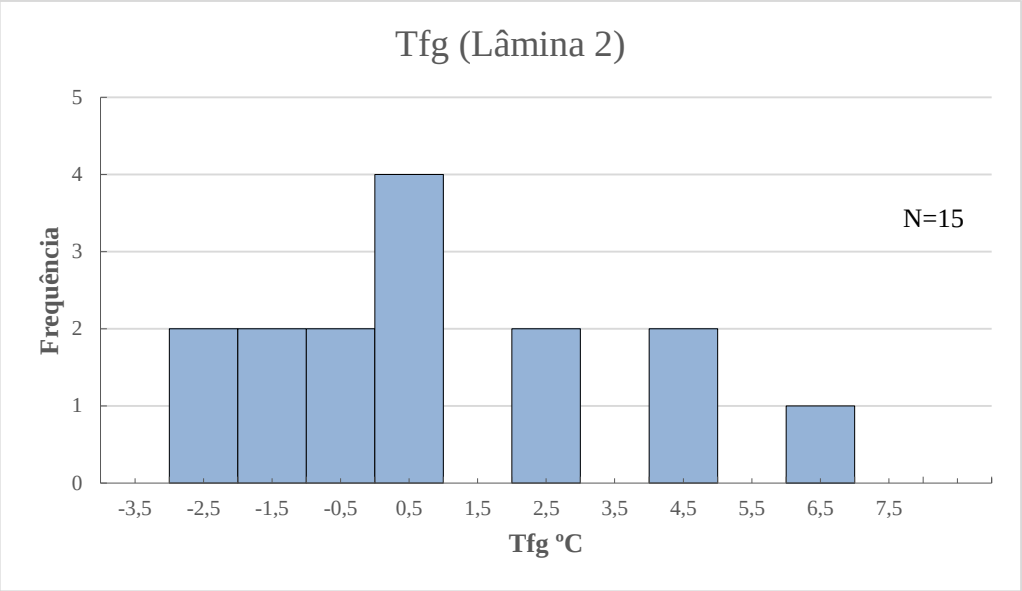

Figura 32 - Histogramas de frequência das temperatura de fusão do gelo das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 2 (PCB – v2).

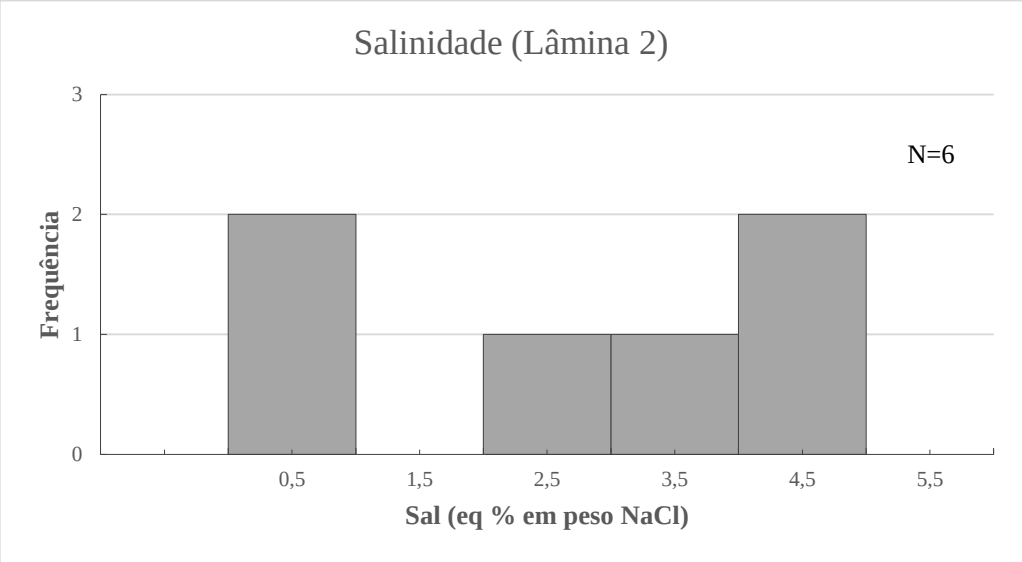

Figura 33 - Histogramas de frequência de salinidade das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 2 expressa em porcentagem equivalente em peso do NaCl (PCB – v2).

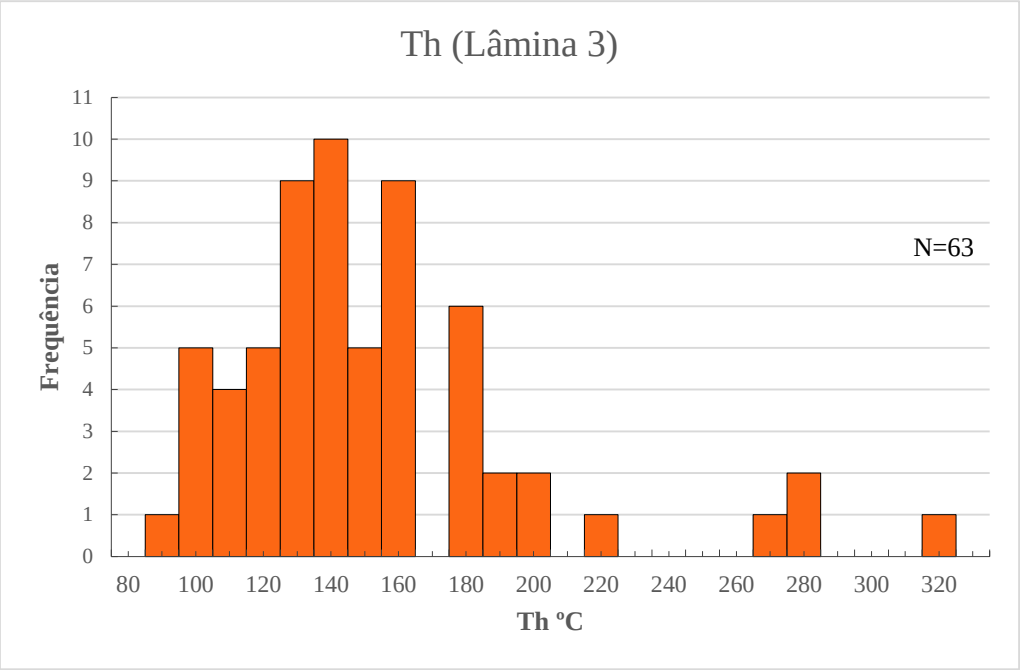

Figura 34 - Histogramas de frequência das temperatura de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 3 (P08 – vc3).

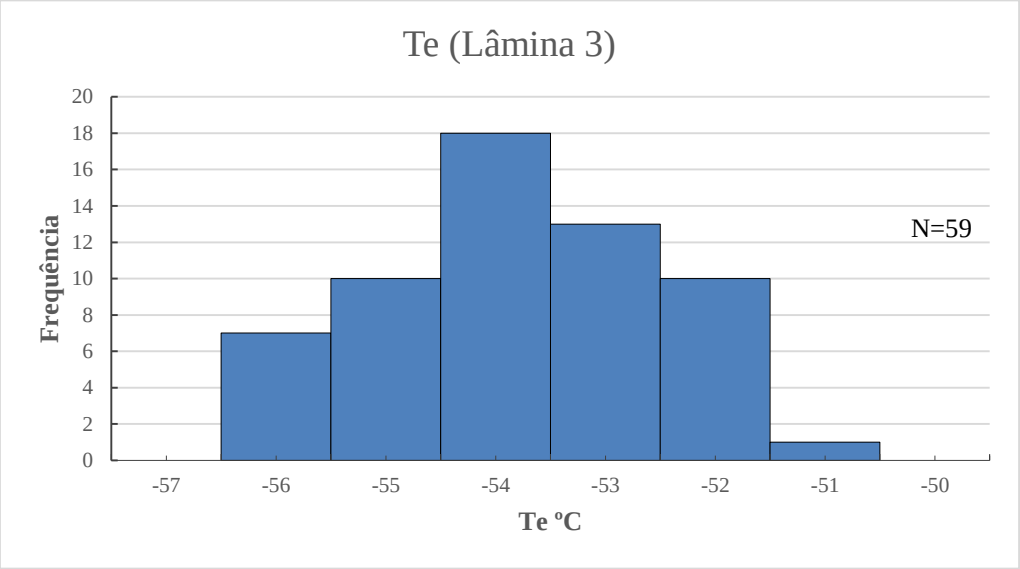

Figura 35 - Histogramas de frequência das temperaturas do ponto eutético das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 3 (P08 – vc3).

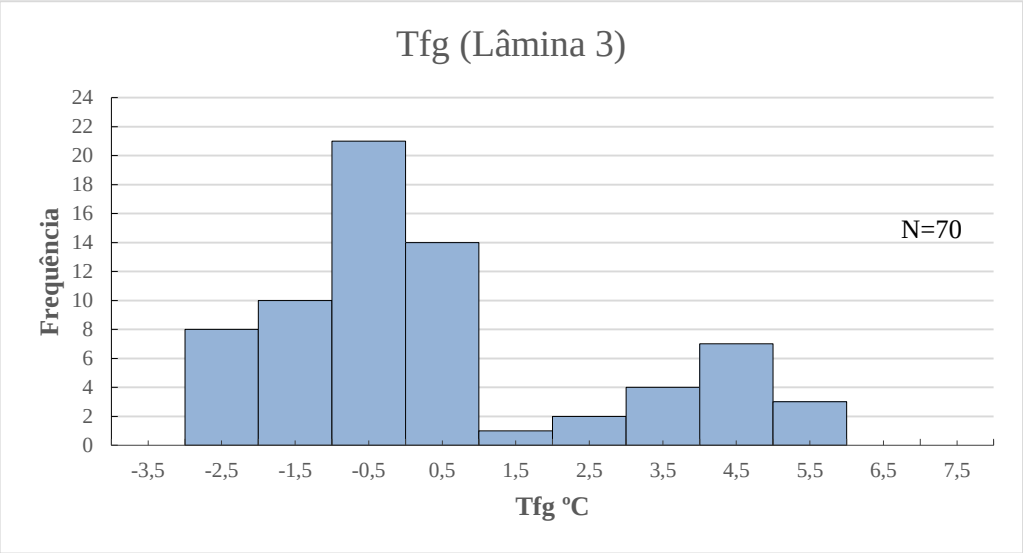

Figura 36 - Histogramas de frequência das temperaturas de fusão do gelo das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 3 (P08 – vc3).

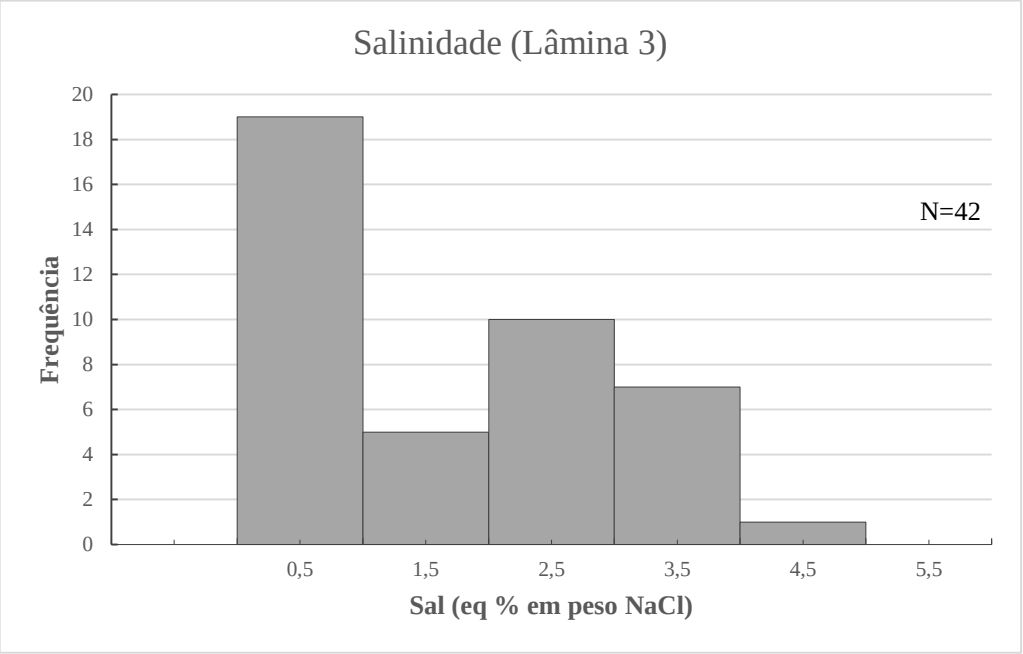

Figura 37 - Histograma de salinidade das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 3 expressa em porcentagem equivalente em peso de NaCl (P08 – vc3).

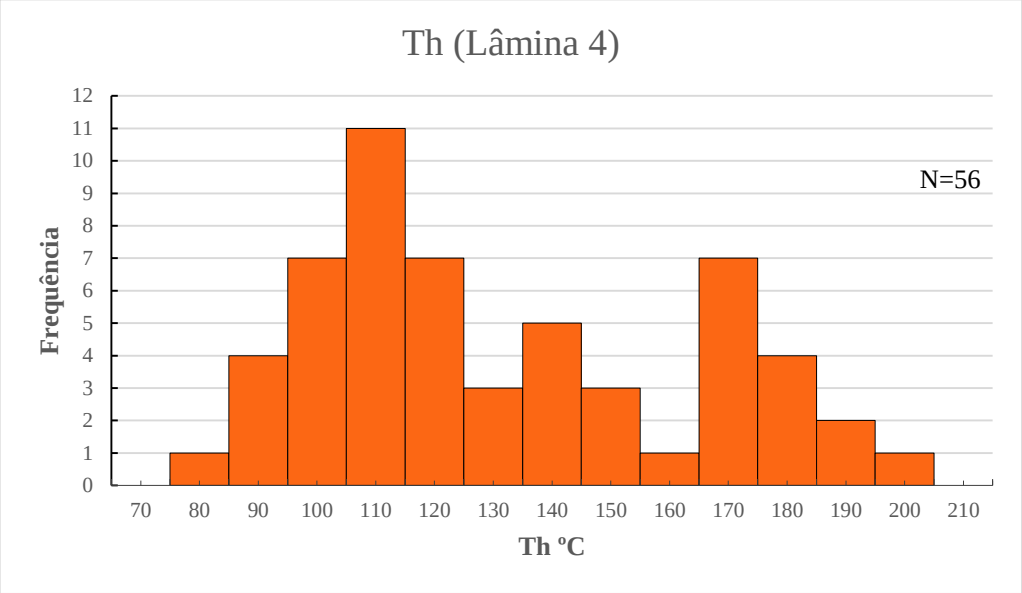

Figura 38 - Histograma de frequência das temperaturas de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 4 (Sal 12 – vc09).

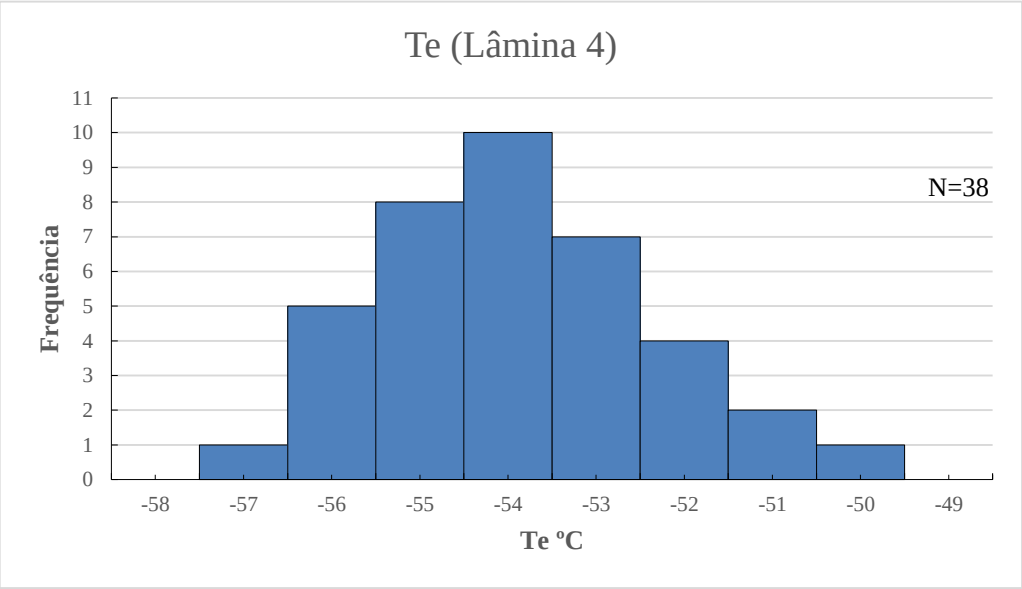

Figura 39 - Histograma de frequência das temperaturas do ponto eutético das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 4 (Sal 12 – vc09).

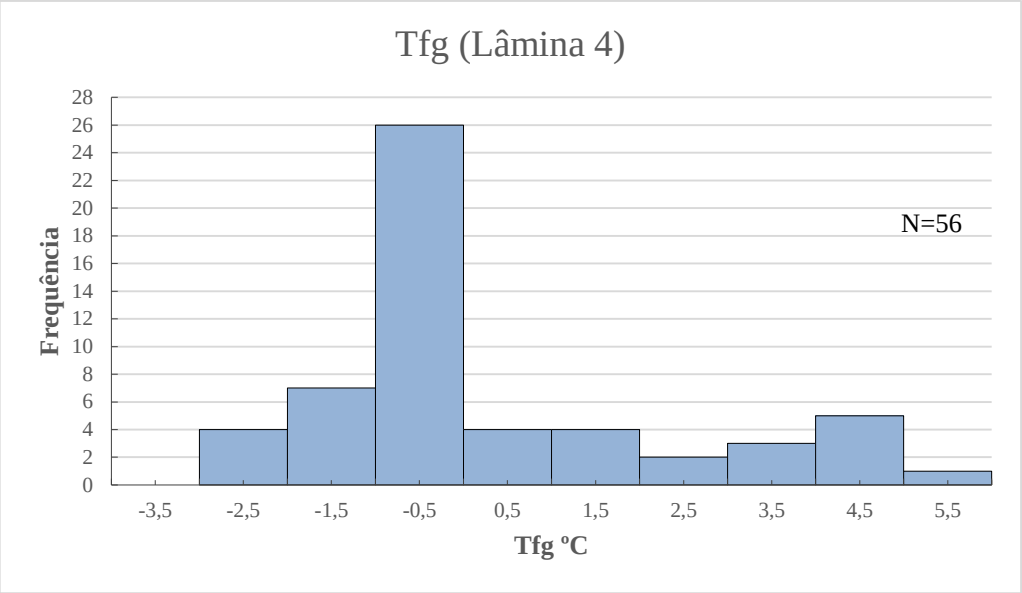

Figura 40 - Histograma de frequência das temperaturas de fusão do gelo das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 4 (Sal 12 – vc09).

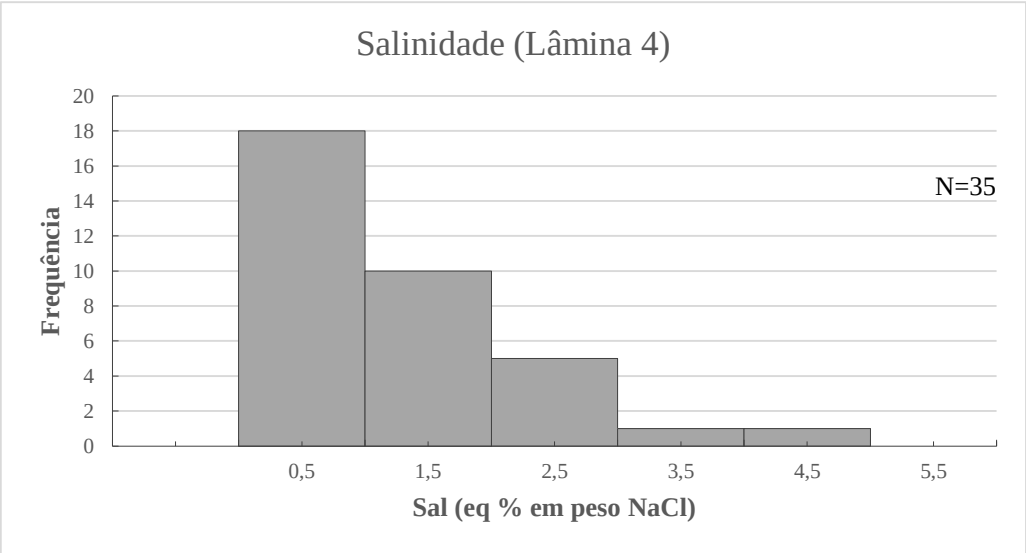

Figura 41 - Histograma de salinidade das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 4 expressa em porcentagem equivalente em peso de NaCl (Sal 12 – vc09).

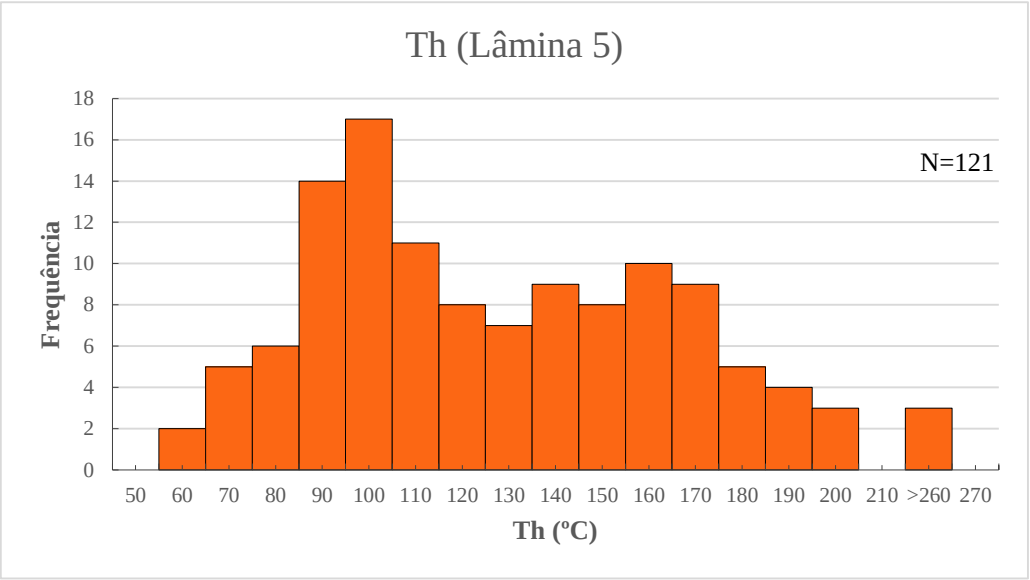

Figura 42 - Histograma de frequência das temperaturas de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 5 (Sal 12 – vc27).

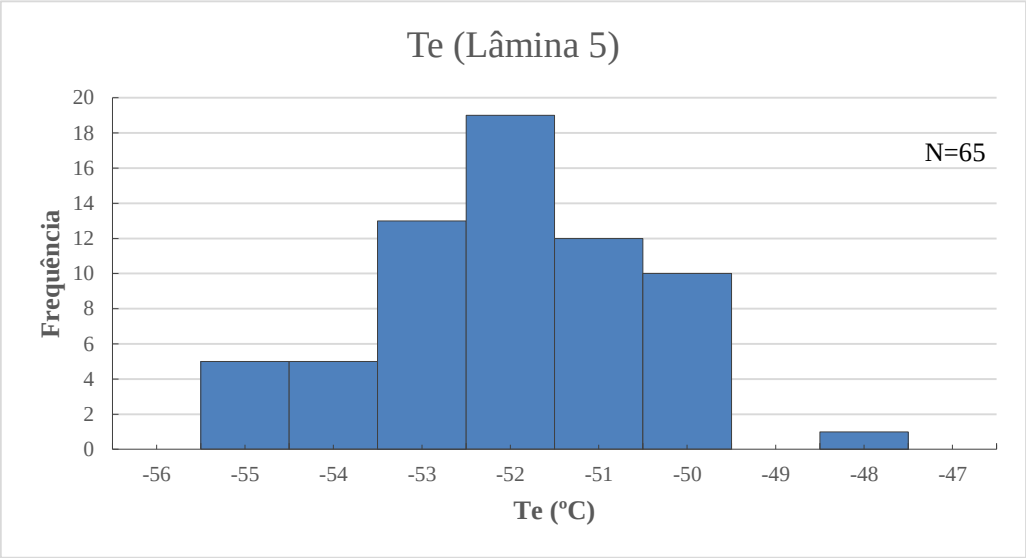

Figura 43 - Histograma de frequência das temperaturas do ponto eutético das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 5 (Sal 12 – vc27).

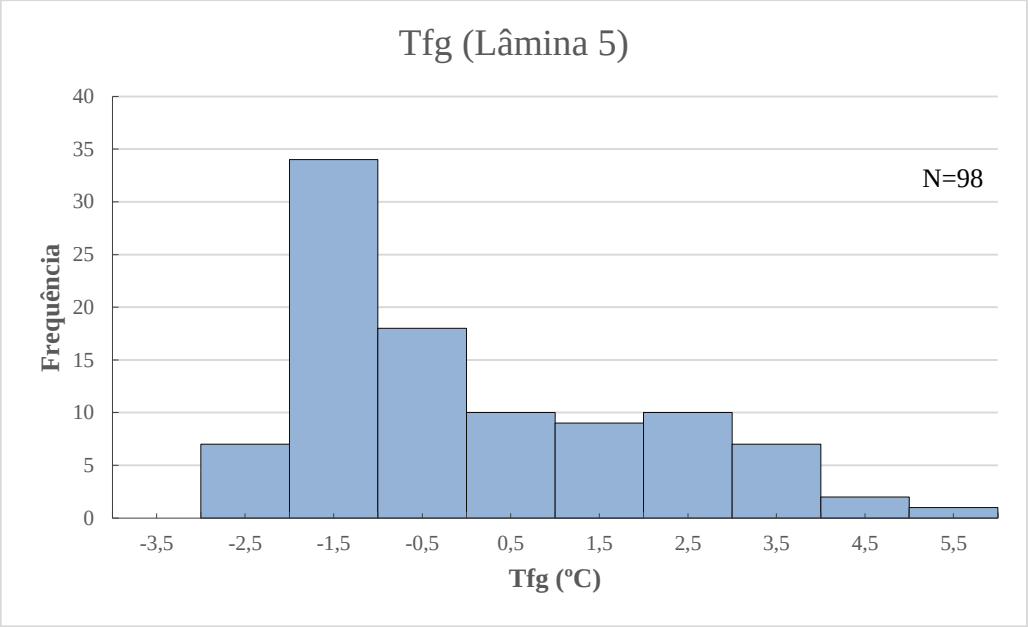

Figura 44 - Histograma de frequência das temperaturas de fusão do gelo das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 5 (Sal 12 – vc27).

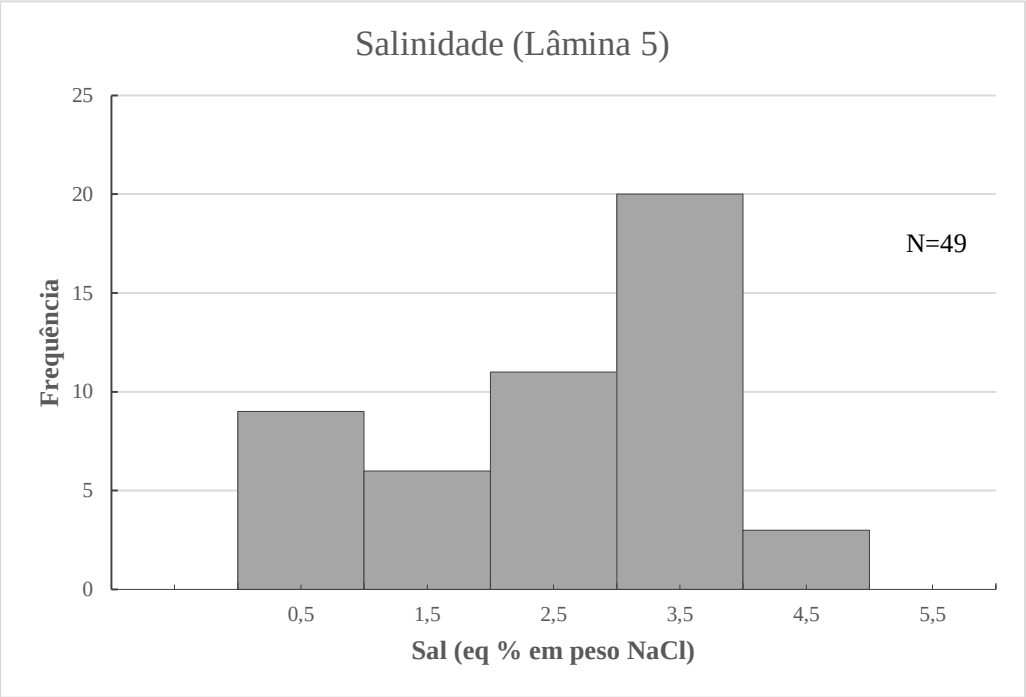

Figura 45 - Histograma de frequência de salinidade das inclusões fluidas bifásicas da lâmina 5 expressa em porcentagem equivalente em peso de NaCl (Sal 12 – vc27).

Observa-se no caso dos histogramas referentes a todas as lâminas estudadas que existe grande variação nas temperaturas de homogeneização (Th), situadas principalmente entre 55 e 220ºC, mas que podem atingir valores elevados até 320ºC (Figura 46).

Os histogramas das temperaturas eutéticas demostram intervalo de valores semelhantes em todas as lâminas estudadas (-57,5 a -49,5ºC). Esse intervalo de temperaturas é indicativo da existência de fluido com íon bivalente (Ca^{2+} e/ou Mg^{2+}) e da presença de um sistema composto por H_2O + NaCl + $CaCl_2$ podendo conter $MgCl_2$ em solução (Davis *et al*., 1990).

Nos histogramas representativos das temperaturas de fusão do gelo (Tfg) (figuras 28, 32, 36, 40 e 44) observa-se a existência de valores superiores a 0ºC em todas as amostras estudadas. Esses valores são indicativos de metaestabilidade resultantes de fluidos de baixa salinidade (Roedder, 1984) aprisionados em baixas temperaturas. Portanto, não foram considerados para a determinação da salinidade representada nos histogramas das figuras 29, 33, 37, 41 e 45. Nesses histogramas, observa-se que existem algumas diferenças nos intervalos de maior concentração de medidas no caso de cada lâmina estudada. Considerando todas as lâminas estudadas observa-se valores de Tfg situados principalmente entre -2,5 e 1ºC (Figura 48) indicativos de salinidades entre 0 e 4% em peso de NaCl equivalente (Figura 49). No entanto, considerando-se que as inclusões metaestáveis são indicativas de fluidos pouco salinos, a tendência seria uma maior concentração de valores em direção às salinidades mais baixas nos histogramas.

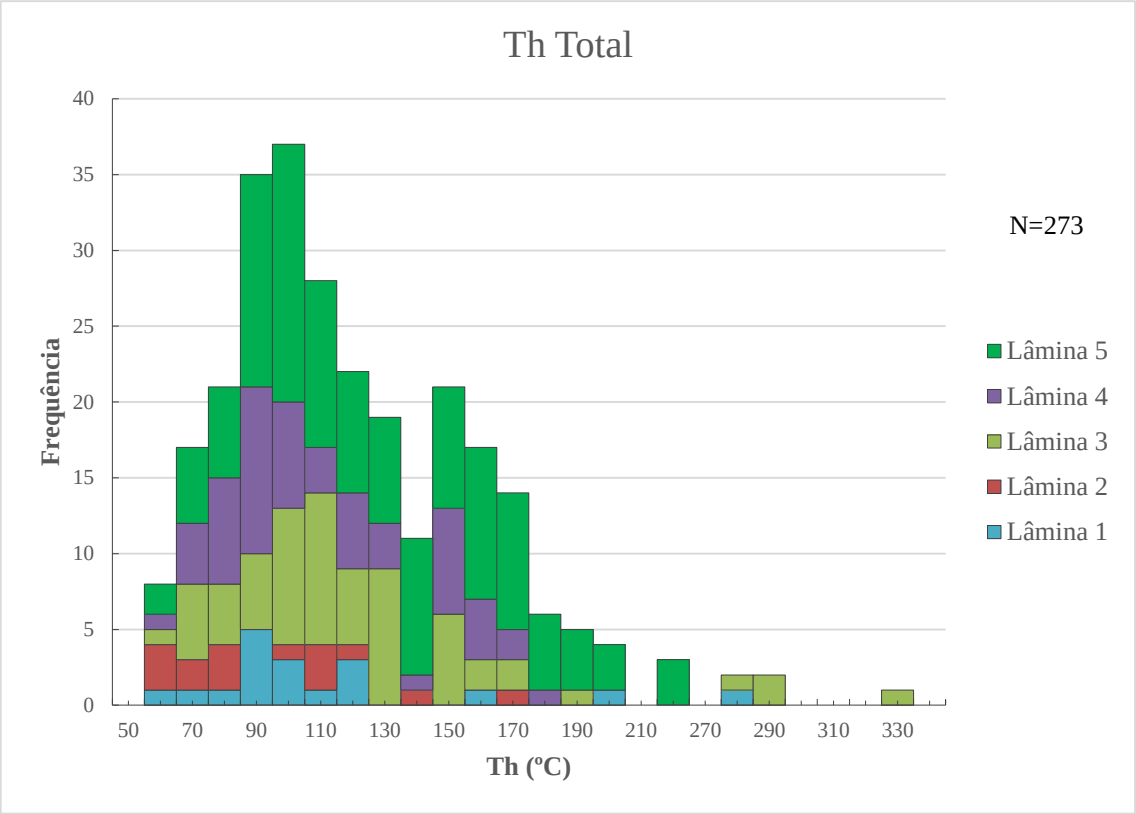

Figura 46 - Histograma de frequência das temperaturas de homogeneização (Th) para as 5 lâminas (PCB - v1 e v2; P.08 - vc3; Sal 12 - vc09 e vc27).

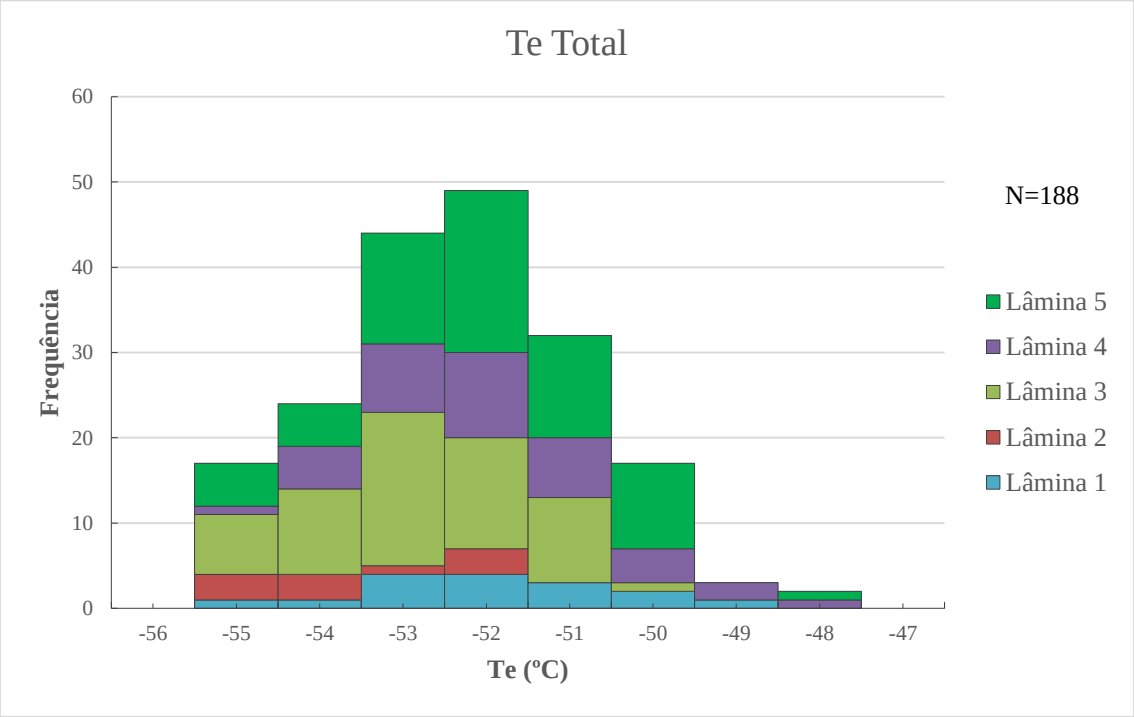

Figura 47 - Histograma de frequência das temperaturas do ponto eutético (Te) para as 5 lâminas (PCB - v1 e v2; P.08 - vc3; Sal 12 - vc09 e vc27).

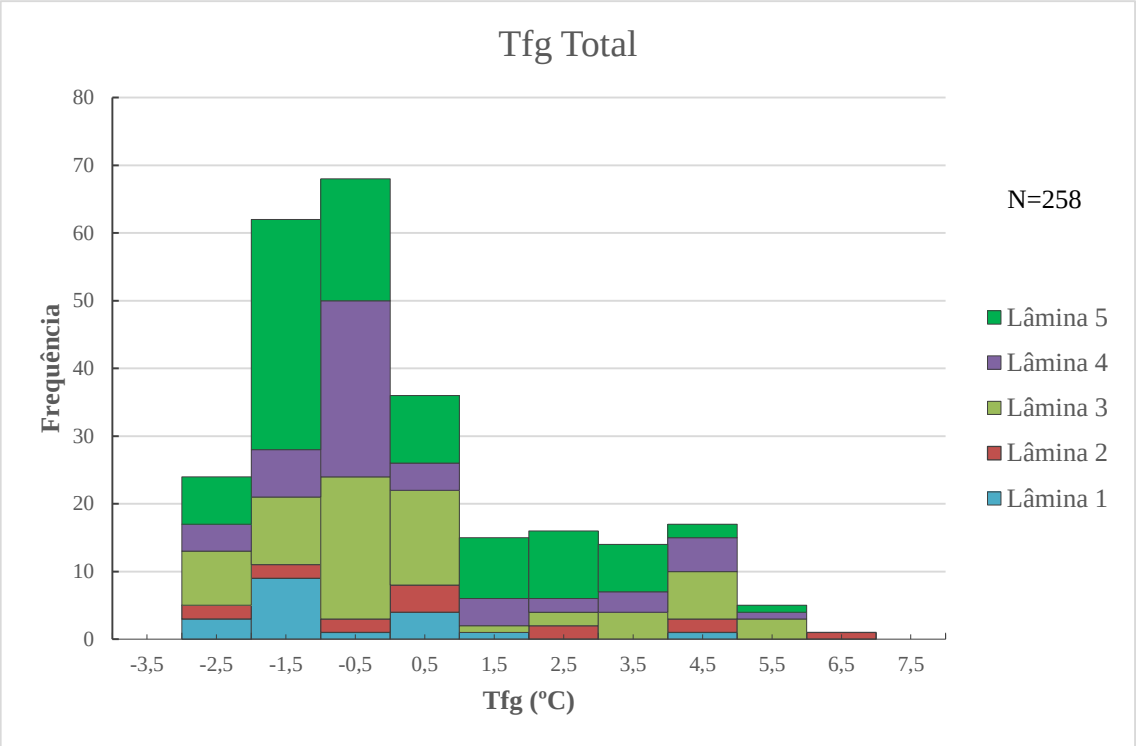

Figura 48 - Histograma de frequência das temperaturas de fusão do gelo (Tfg) para as 5 lâminas (PCB - v1 e v2; P08 - vc3; Sal 12 - vc09 e vc27).

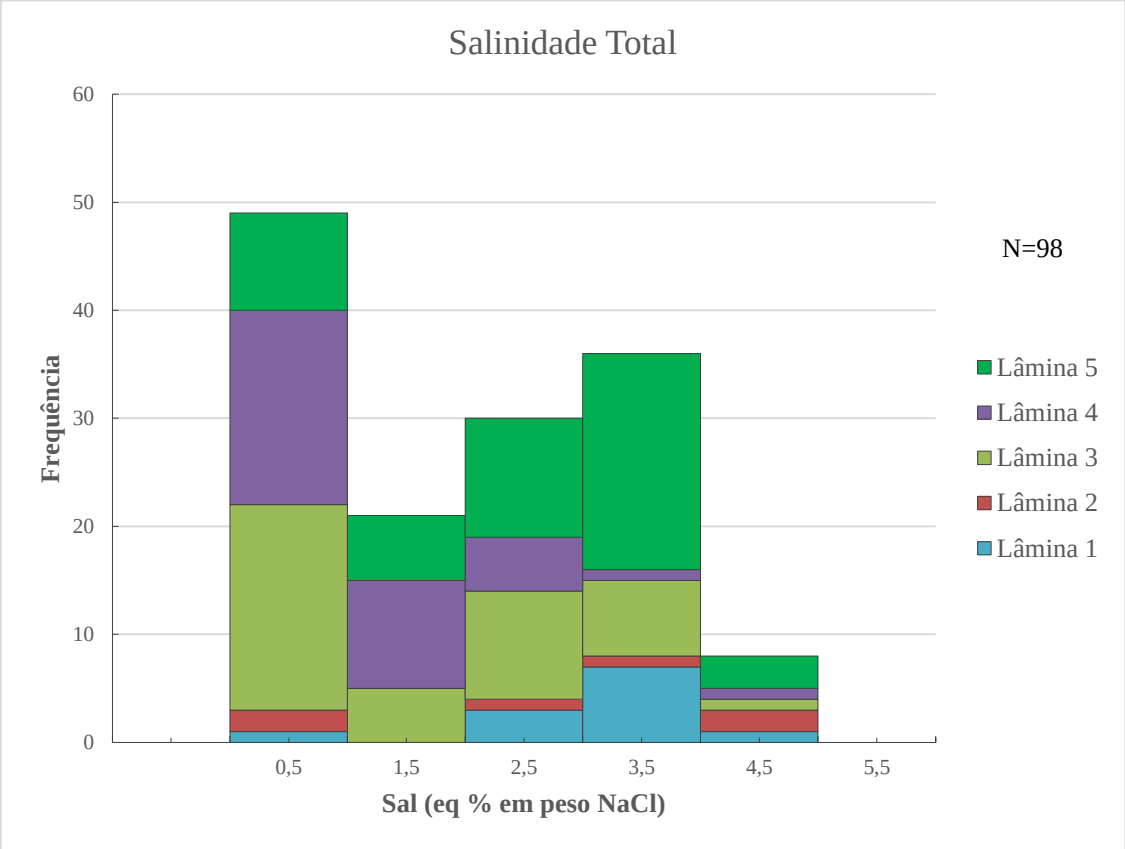

Figura 49 - Histograma de frequência de salinidade para as 5 lâminas (PCB - v1 e v2; P.08 - vc3; Sal 12 - vc09 e vc27).

8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

8.1. Características e origem dos paleofluidos

As temperaturas eutéticas das inclusões fluidas aquosas estudadas indicaram um sistema composto por H_2O + NaCl + $CaCl_2$ +/- $MgCl_2$. No entanto, deve ser observado que a presença do Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} pode ser representativa da composição do fluido original ou decorrente de trocas iônicas entre o fluido composto por H_2O + NaCl com o mineral carbonático hospedeiro das inclusões, conforme discute Crawford & Hollister (1992). Oliveira (2012) obteve temperaturas eutéticas semelhantes em inclusões analisadas tanto em veios de quartzo como de carbonatos da Formação Irati na borda lesta da Bacia do Paraná no estado de São Paulo, concluindo que os fluidos originais já apresentavam $CaCl_2$ e/ou $MgCl_2$. Supondo que esses veios sejam semelhantes aos estudados por Oliveira (2012), uma vez que possuem orientações semelhantes (NNW a NW; NNE a NE), diagnóstico do principal sistema de fraturas do cretáceo, parece ser possível que também neste caso, esses compostos já deveriam estar presentes nos fluidos aquosos originais. Deve ser observado que o carbonato estudado é constituído principalmente por calcita, de modo que é maior a probabilidade do sistema de fluidos ser composto apenas por H_2O + NaCl + $CaCl_2$.

As salinidades obtidas (0 a 4% em peso de NaCl equivalente) são bastante baixas quando comparadas às determinadas por Nomura *et al*. (2014) em veios de calcita horizontais paralelos ao acamamento da Formação Teresina, cujas inclusões atingiram cerca de 26% em peso de NaCl equivalente. Oliveira (2012) também obteve salinidades mais elevadas (até 22% em peso de NaCl equivalente) em quartzo de veios sub-verticais que cortam rochas carbonáticas da Formação Irati nas proximidades do distrito de Paraisolândia (SP). No entanto, esses autores também encontraram salinidades relativamente baixas em cimento de calcita espática em cavidades de dissolução de *chert* nodular brechado, em inclusões de calcita em veios verticais hospedados em dique de basalto do magmatismo Serra Geral, na Formação Teresina (Nomura *et al*., 2014), e em veios de calcita espática da Formação Irati (Oliveira 2012).

As elevadas variações das temperaturas de homogeneização observadas nos histogramas de frequência podem ser decorrentes de modificações das inclusões por

processos de reequilíbrio ou de escape de fluidos. Essas variações, principalmente de 55 a 220ºC, encontram-se associadas a uma quantidade substancial de valores de Tfg situados entre -2,5 e 0ºC (salinidades entre ~0 e 4,2% em peso de NaCl equivalente). Dispersões acentuadas nos valores de Th para Tfg com pequenas variações sugerem a existência de reequilíbrios das inclusões por processos de dilatação inelástica (*stretching*) originados pelo aumento de temperatura causado por soterramento ou pela presença de corpos ígneos.

O reequilíbrio por *stretching* exerce um efeito diferente em cada uma das inclusões. Isto resulta em significativa variação das temperaturas de homogeneização para fluidos de composição relativamente constante (Goldstein & Reynolds 1994, Prezbindowski & Larese 1987). Como discute Prezbindowski & Larese (1987), a máxima temperatura de homogeneização total corresponde à temperatura mínima do reequilíbrio por *stretching*. As salinidades baixas relativamente constantes associadas as temperaturas de homogeneização variáveis (Figura 54) são indicativas da ausência de reequilíbrios devido ao escape (*leakage*) e entrada de novas soluções aquosas (troca de fluidos). Contudo alguns valores mais elevados podem estar associados a fluidos aprisionados nos poros dos folhelhos e expulsos para as fraturas ou também a trocas iônicas entre as soluções e as unidades sobrejacentes à Formação Serra Alta.

Com base nos estudos de Goldstein & Reynolds (1994), os processos de *stretching* podem ser demonstrados pelos gráficos que relacionam as temperaturas de fusão do gelo com as de homogeneização do fluido para cada lâmina estudada (figuras 50 a 54).

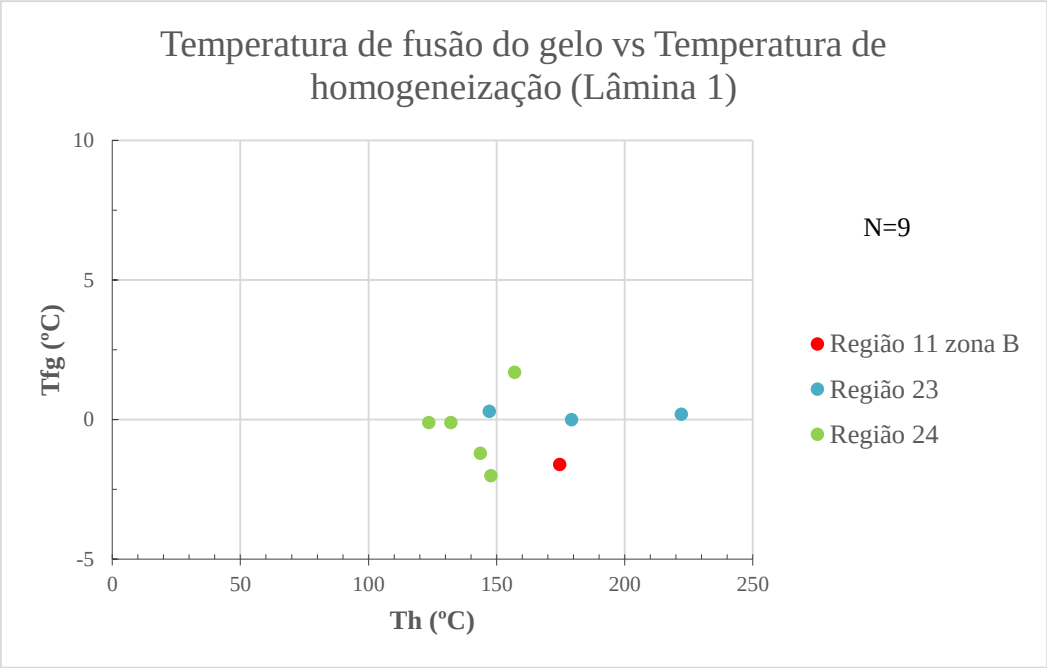

Figura 50 - Gráfico de correlação das temperaturas de fusão do gelo e temperaturas de homogeneização para a lâmina 1 (PCB - v1).

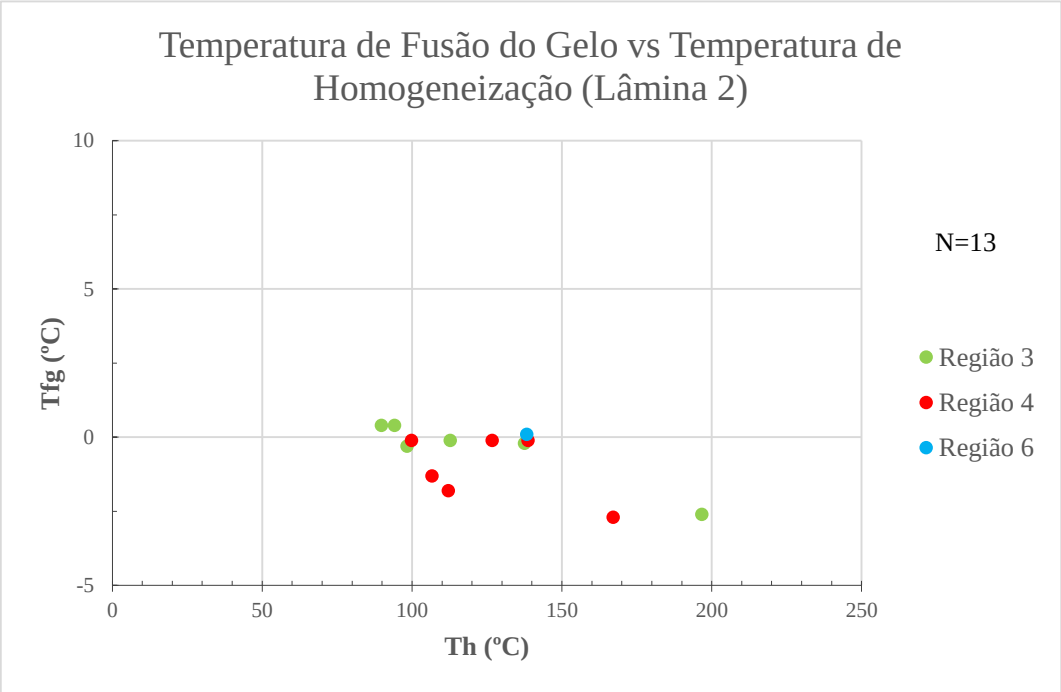

Figura 51 - Gráfico de correlação das temperaturas de fusão do gelo e temperaturas de homogeneização para a lâmina 2 (PCB - v2).

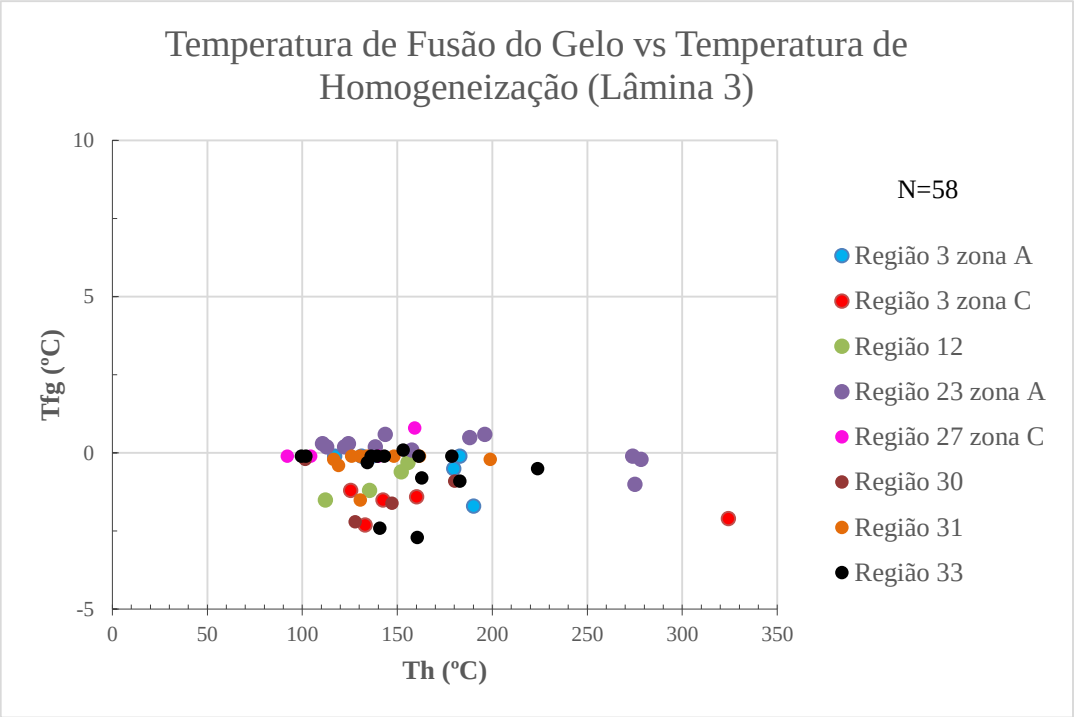

Figura 52 - Gráfico de correlação das temperaturas de fusão do gelo e temperaturas de homogeneização para a lâmina 3 (P.08 - vc3).

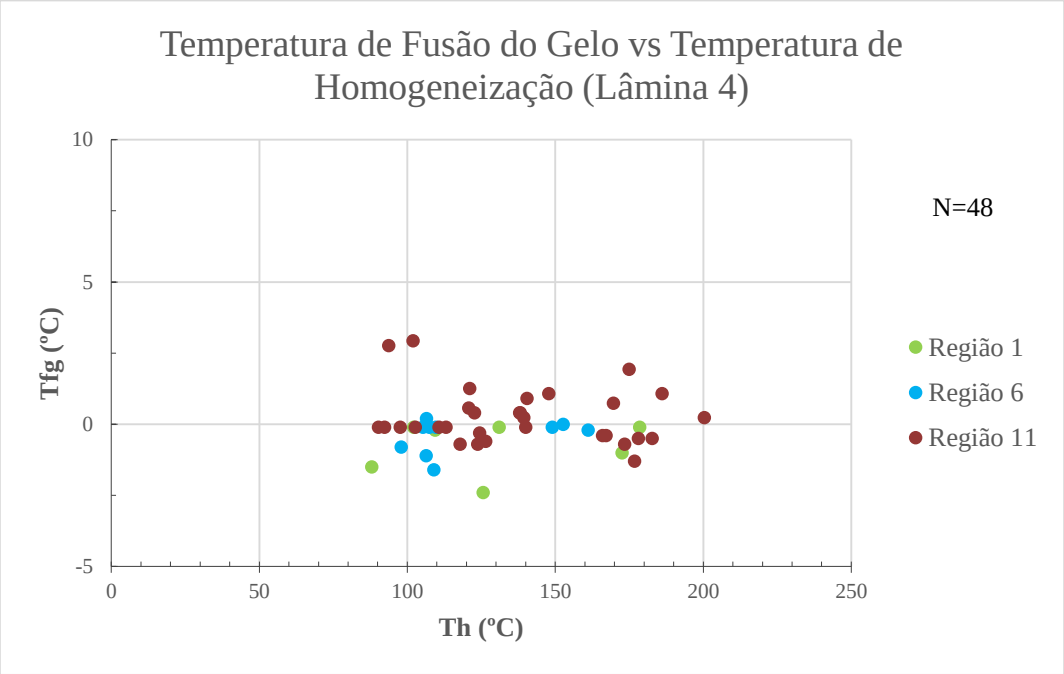

Figura 53 - Gráfico de correlação das temperaturas de fusão do gelo e temperaturas de homogeneização para a lâmina 4 (Sal 12 - vc09).

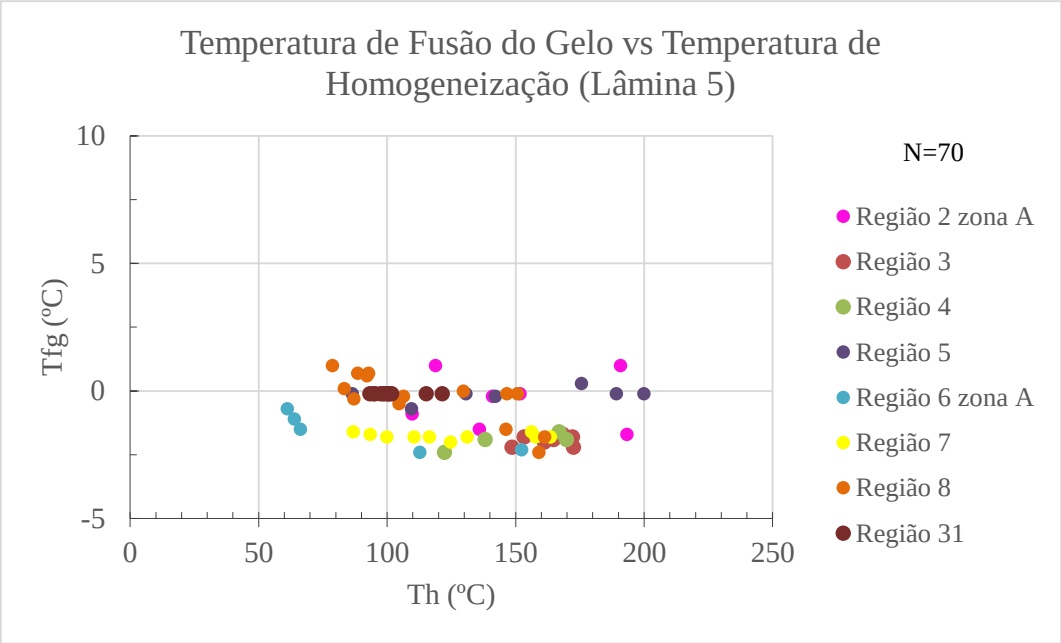

Figura 54 - Gráfico de correlação das temperaturas de fusão do gelo e temperaturas de homogeneização para a lâmina 5 (Sal 12 - vc27).

Esses diagramas (figuras 50 a 54), indicam significativa variação nas temperaturas de homogeneização para inclusões com temperaturas de fusão do gelo (Tfg) relativamente constantes (-2,5 a 0ºC). Isto sugere que as inclusões foram submetidas a reequilíbrio térmico por *stretching*. Esse processo é enfatizado quando se considera o diagrama Tfg versus Th para todas as lâminas estudadas (Figura 55), onde se observa principalmente uma variação de Th de ~60 a ~220ºC para as Tfg mencionadas.

Deve ser ainda observado que os valores de Tfg situados acima de 0ºC não devem ser considerados na dispersão propriamente dita, pois como são representativos de inclusões metaestáveis, suas salinidades são baixas e portanto as Tfg devem localizar-se entre os valores mencionados.

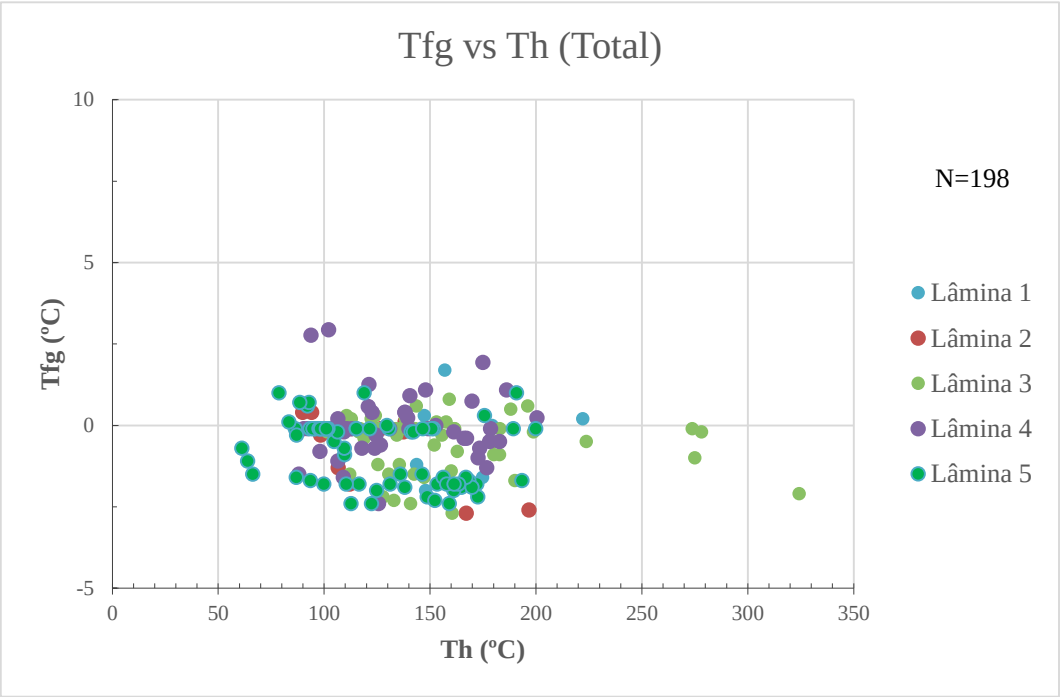

Figura 55 - Gráfico de correlação das temperaturas de fusão do gelo e temperaturas de homogeneização total (PCB - v1 e v2; P.08 - vc3; Sal 12 - vc09 e vc27).

Inclusões cujas temperaturas de homogeneização apresentam valores maiores que 220ºC podem ter sofrido outro tipo de modificação pós-aprisionamento, como por exemplo o escape de fluidos (*leakage*). Nesse processo, ocorre o vazamento da fase aquosa líquida da inclusão com consequente aumento de volume da fase vapor e portanto da temperatura de homogeneização (Roedder, 1984).

No diagrama da Figura 55 são observadas inclusões fluidas cujo volume da fase vapor situa-se acima da moda do histograma e das condições discutidas na literatura para o caso de reequilíbrio por *stretching*, sendo outro argumento a favor da existência de escape de fluidos em alguns casos como observado em algumas inclusões das figuras 22, 23 e 24.

A Figura 56 também indica que as relações volumétricas entre as fases encontram-se situadas principalmente entre 2,5 e 13,5%, o que está de acordo com a variação de volume discutida por Goldstein & Reynolds (1994) para inclusões fluidas aprisionadas na zona freática de baixa temperatura (<~50ºC) e que sofreram reequilíbrio por *stretching*. No entanto, embora com menor quantidade de valores de Th superiores ao intervalo mencionado, não pode ser descartada a hipótese de que os reequilíbrios por *strecthing*

atingiram temperaturas mais elevadas, ocasionando maior aumento no volume da fase vapor.

Goldstein & Reynolds (1994) também mencionam que a variação no volume da fase vapor reflete os comportamentos distintos das inclusões durante os processos de reequilíbrio. O aprisionamento dessas inclusões na zona freática de baixa temperatura com reequilíbrio posterior também é diagnosticado pela existência de inclusões monofásicas sempre associadas às bifásicas. As características das inclusões aprisionadas nessa zona encontram-se mais detalhadas em apêndice (Modo de ocorrência).

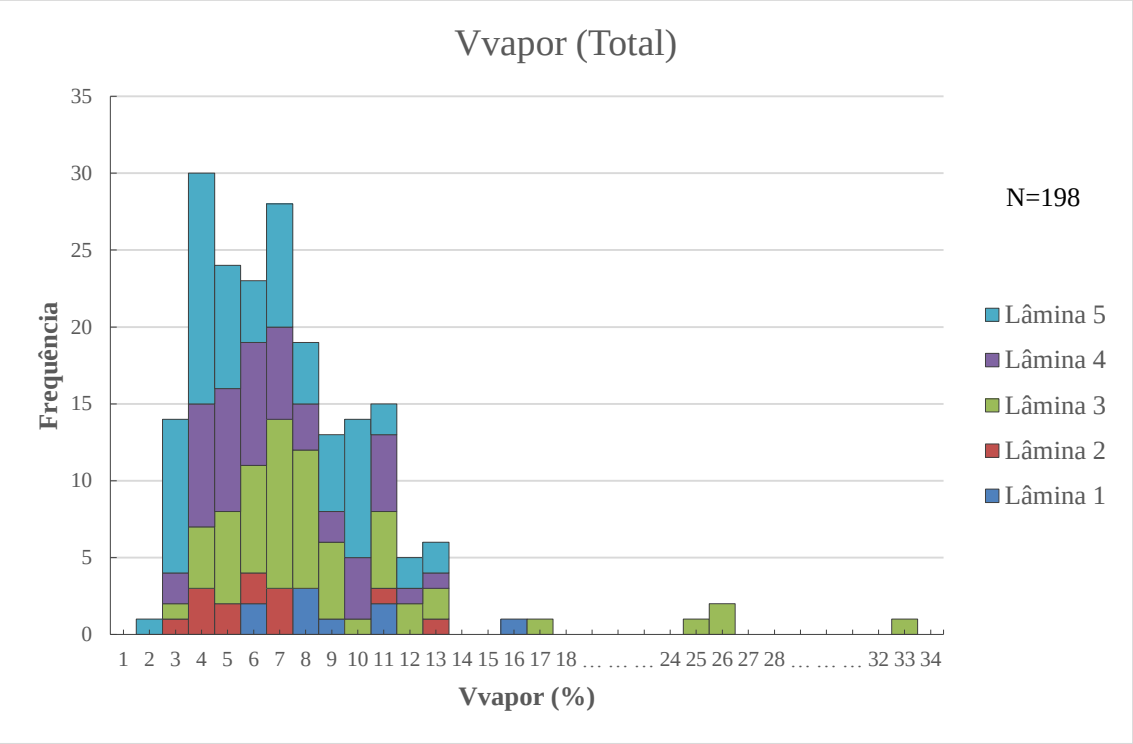

Figura 56 - Histograma de frequência de volume da fase vapor calculado para as 5 lâminas estudadas (PCB - v1 e v2; P.08 - vc3; Sal 12 - vc09 e vc27).

A grande quantidade de inclusões fluidas de salinidades baixas, isto é, Tfg aproximadamente 0ºC (Figura 55), indicam forte contribuição de fluidos meteóricos no sistema, as quais sofreram posteriormente reequilíbrios em maiores temperaturas.

A circulação e migração de fluidos aquosos seriam favorecidas durante os períodos de geração ou reativação de falhas, destacando-se o final do Permiano (Eocretáceo e Neocretáceo), períodos com suposta reativação de falhas da Bacia do Paraná (Rostirolla *et al.*, 2000; Riccomini *et al.*, 2005; Strugale *et al.*, 2007). Neste contexto a falha de

Jacutinga NNE a NE e estruturas subordinadas associadas a falhas regionais de direção NNW a NW seriam as principais estruturas regionais capacitadas para fomentar os caminhos de circulação e migração de fluidos na borda leste da Bacia, incluindo a área de estudo. A Formação Serra Alta, nas regiões estudadas, corrobora a influência dessas estruturas na circulação e migração de fluidos por apresentarem fraturas com direções de dois *trends* principais, um NNW a NW e outro NNE a NE (Figura 19).

Próximo às localidades de Pereiras e Tatuí (amostras PCB – v1 e v2, P.08 – vc3 e vc4, Sal 12 - vc09), fluidos aquosos teriam percolado ao longo das fraturas, onde teriam sido aprisionados essencialmente como inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias durante a formação dos veios de calcita nas fraturas.

A assinatura isotópica das razões medidas de $\delta^{13}C_{PDB}$, $\delta^{18}O_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{VSMOW}$, obtida tanto para os veios de constituição calcítica ($CaCO_3$) como para o cimento do folhelho da Formação Serra Alta também pode sugerir ação pervasiva de fluidos aquosos (Figuras 21 e 22).

Reações entre carbonato biogênico (bioclastos) e fluidos diagenéticos presentes no sistema podem facilmente eliminar o registro isotópico original (biogênico) no cimento se a interação água/rocha for elevada. Ou seja, independentemente do tempo de atuação dos processos diagenéticos, trocas isotópicas entre o carbonato original e os fluidos aquosos ocorrem porque as razões de difusão de estado sólido do carbono e oxigênio em temperaturas baixas são insignificantes (Sharp 2007). Como o cimento carbonático é abiótico as condições de precipitação inicial refletem um equilíbrio isotópico (carbono e oxigênio) com o fluido original.

A magnitude das alterações na composição isotópica de carbono e oxigênio no cimento carbonático que sofreu recristalização depende de vários fatores, tais como temperatura, composição isotópica de H_2O e HCO_3^- no fluido, a interação fluido/rocha e a susceptibilidade de recristalização do carbonato para fases estáveis (Sharp 2007).

Supondo a interface fluido/rocha presente em um sistema diagenético heterogêneo em função da estratigrafia (variação de fácies), tectônica local (falhas e fraturas) e ambiente sedimentar da Bacia do Paraná, os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ para o cimento carbonático dos folhelhos da Formação Serra Alta (Figura 21), revelam duas gerações ou duas fases de precipitação distintas da calcita. A primeira população ($\delta^{13}C$ entre -2,3 e -4,6‰ e $\delta^{18}O$ entre -7,6 e 1,4‰), sugere um cimento menos alterado diageneticamente (menor fracionamento isotópico em relação ao carbonato biogênico original), onde a

razão fluido/rocha é baixa e os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ se mantêm aproximadamente constantes, isto é, o cimento teria menos interação com o fluido percolante, de modo que preserva assinatura isotópica próxima ao fluido marinho original (Figura 57). Com o crescimento da razão fluido/rocha e o aumento de dissolução, o fluido vai incorporar mais íons na sua composição fazendo com que os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ se tornem mais negativos, porém essa alteração não ocorre à mesma taxa. O oxigênio é o principal componente desse fluido enquanto o carbono é apenas componente traço. Portanto, a diagênese precoce irá afetar mais as razões isotópicas de oxigênio do que de carbono (Sharp, 2007). De fato, para a mesma quantidade de água, os valores de $\delta^{18}O$ são mais negativos do que os valores de $\delta^{13}C$ para o cimento de calcita do folhelho da Formação Serra Alta (Figura 21). À medida que entra mais água no sistema, a razão fluido/rocha também aumenta e os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ da calcita precipitada a partir do fluido diagenético tornam-se mais negativos ($\delta^{13}C$ entre -6,24 e -8,6‰ e $\delta^{18}O$ entre -8,4 e -4,1‰), dando origem a nova geração de cimento que por sua vez, é mais tardio, mais alterado diageneticamente e com assinatura isotópica compatível com um fluido diagenético de origem meteórica (Figura 57). Esta variação nos padrões isotópicos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ sugere CO_2 proveniente de fluidos meteóricos percolantes aquecidos a baixas temperaturas (< 50ºC) ou fluidos hidrotermais, provavelmente com mistura de ambos.

Quanto aos valores obtidos de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ para o cimento do folhelho, situados entre 22,2 e 32,3‰ (Figura 22), os mesmos indicam assinaturas típicas compatíveis com carbonatos de rochas sedimentares marinhas (Sharp, 2007). No entanto, notar que para as amostras dos veios de calcita, a baixa variação de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ (24,5 e 26,3‰), sugere, na fase de preenchimento das fraturas, precipitação de calcita a partir de um fluido relativamente mais homogêneo, sem evidências de mistura de fluidos de origem diversa.

Considerando a temperatura (t) mínima de aprisionamento das inclusões fluidas ao redor de 50ºC, os valores de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ do fluido, calculados a partir da equação de fraccionamento isotópico de Zheng (1994), variam entre 0,56 e 2,36‰. Essa variação sugere fluidos com assinatura isotópica semelhante a água meteórica, provavelmente, fluidos meteóricos modificados pela interação com fluidos diagenéticos pré-existentes e já alterados pela interação com sedimentos ou rochas sedimentares na bacia (Figura 58).

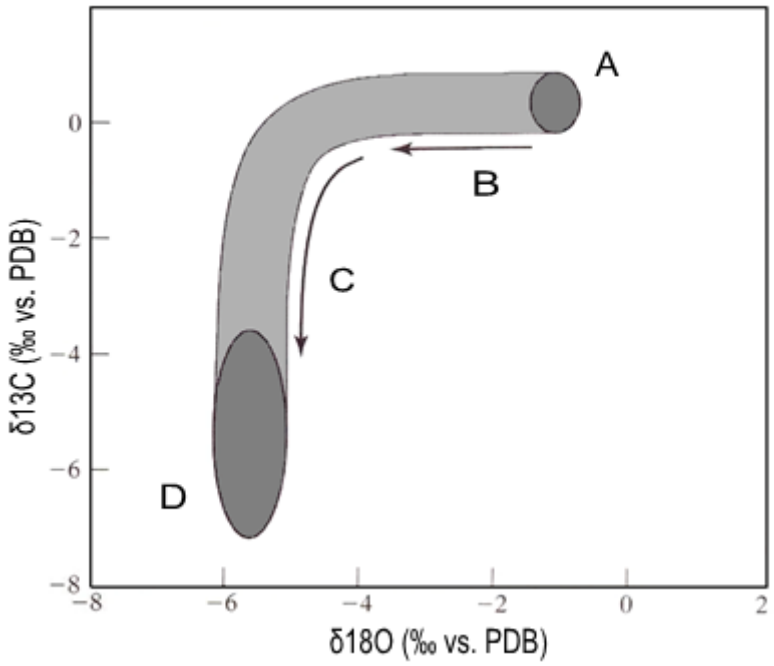

Figura 57 - Diagrama das variações de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ que acompanham a alteração do carbonato marinho pelos fluidos diagenéticos de origem meteórica. **A)** Valor isotópico do carbonato de cálcio precipitado a partir da água do mar; **B)** Carbonato diagenético precipitado mediante condição de baixa razão fluido/rocha, que afeta principalmente assinatura isotópica do oxigênio; **C)** Carbonato diagenético precipitado em condição de elevada razão fluido/rocha, que afeta principalmente assinatura isotópica do carbono, com equilíbrio isotópico do oxigênio já atingido em estágios anteriores; **D)** Carbonato diagenético com valores isotópicos totalmente alterados em relação ao carbonato original (Modificado de Sharp, 2007).

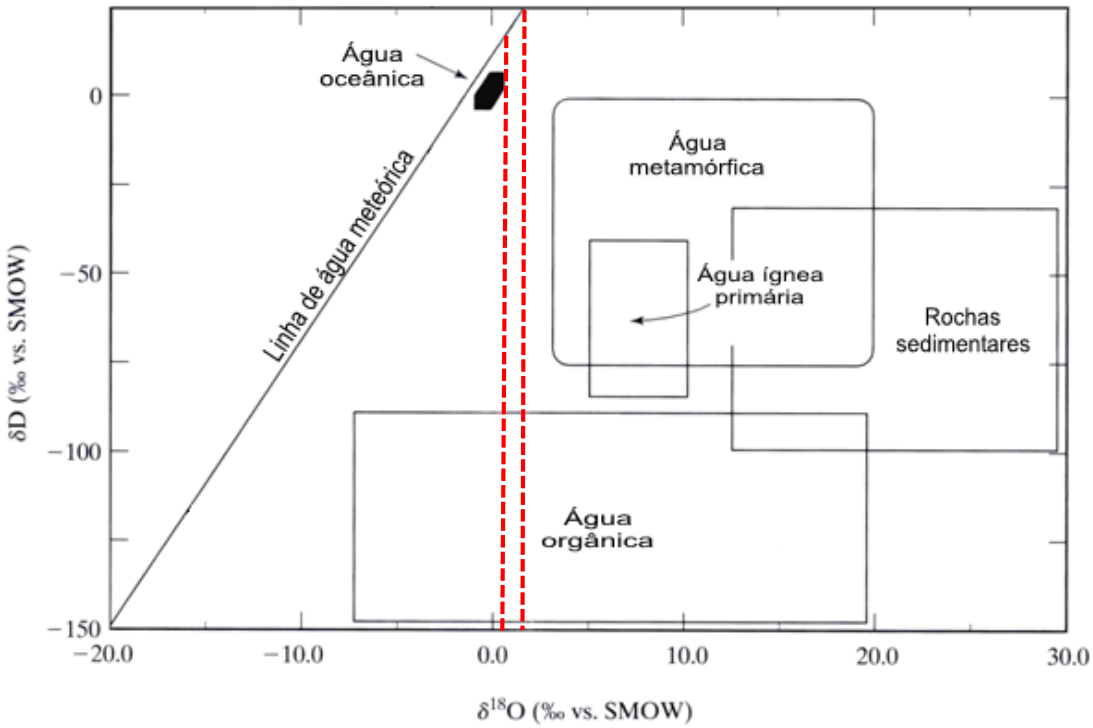

Figura 58 - Campos isotópicos genéricos para fluidos de diferentes origens. Linhas tracejadas indicam intervalo aproximado dos valores fracionados (Modificado de Sharp, 2007).

Assim, a hipótese de origem meteórica para os fluidos percolantes nas fraturas corrobora a salinidade baixa registrada nas inclusões fluidas dos veios de calcita, entre ~0 e 4,2% em peso de NaCl equivalente, mas com alguma influência ou modificação por meio de fluidos pré-existentes, que interagiram com carbonatos marinhos das unidades estratigráficas adjacentes (formações Irati e Teresina) à Formação Serra Alta.

Água de origem marinha preservada no folhelho desde o Eopermiano (idade deposicional da Formação Serra Alta) até ao Eocretáceo (idade das fraturas) com possível expulsão e percolação entre as fraturas, seria improvável em termos do intervalo de tempo envolvido, cerca de 150Ma, e a baixa salinidade das inclusões fluidas encontradas nos veios de calcita da Formação Serra Alta.

8.2. Concentração de COT e maturidade térmica dos folhelhos

As amostras analisadas (Tabela 2) coletadas ao longo da fácies de folhelho cinza escuro da Formação Serra Alta, à exceção da amostra Sal 12-2, apresentam teores de carbono orgânico entre 0,04 e 0,33%, que indicam potencial de geração de óleo e gás considerado baixo segundo a classificação de Peters & Cassa (1994). Contudo, estes valores podem não ser representativos das concentrações originais de carbono orgânico, já que, a presença de diques ou *sills* associados ao magmatismo Serra Geral na região de estudo (Araújo *et al*., 2000; Araújo, 2003; Souza *et al*., 2008), podem ter alterado termicamente os folhelhos e reduzido o teor de carbono orgânico pela geração de hidrocarbonetos. A maturidade térmica elevada dos folhelhos estudados é compatível com as temperaturas de homogeneização registradas pelas inclusões fluidas dos veios de calcita, bem como o índice de hidrogênio baixo obtido nas amostras. Assim, o baixo teor de carbono e alta razão H/C (Tabela 2 e Figura 20) podem estar relacionados à geração de hidrocarbonetos, à elevada maturidade térmica e entrada dos folhelhos na janela de geração de óleo e gás (60 a 120ºC e >150ºC, respectivamente). Contudo, atenta-se ao fato das amostras coletadas pertencerem a rochas expostas e sujeitas a alteração intempérica, provavelmente subvalorizando os reais valores de carbono orgânico da Formação Serra Alta. Segundo Bertassoli (2012), resultados de cromatografia gasosa obtidos para amostras de folhelho de afloramentos da Formação Serra Alta, apresentam concentrações

de metano (CH_4) entre 4,41 e 13,51ppm, indicando que existe a possibilidade de gás termogênico nos folhelhos permianos da Bacia do Paraná (Figura 59).

AMOSTRA	MÉDIA CH_4 (PPM)	COT (%)
DB – 02	4,80	0,26
DB – 05A	13,51	0,27
DB – 05B	10,20	0,26
DB – 05C	14,17	0,22
DB – 09A	4,43	0,34
DB – 09B	5,62	0,26
DB – 09C	5,07	0,32
DB – 11	5,22	0,28
DB – 12	6,38	0,29
DB – 16	5,06	0,24
DB – 18	4,41	0,32

Figura 59 - Concentrações de CH_4 obtidas nas análises de cromatografia gasosa e COT em amostras de folhelho da Formação Serra Alta (Bertassoli, 2012).

8.3. Considerações sobre geração e migração de hidrocarbonetos

Segundo os teores de COT obtidos em quase todas as amostras analisadas, a Formação Serra Alta apresenta-se com baixo potencial de geração de hidrocarbonetos.

As temperaturas de homogeneização de inclusões fluidas aquosas hospedadas em calcita de veios da unidade na área de estudo situam-se no intervalo de 55 a 220ºC, resultante de reequilíbrios térmicos por *stretching.* Como mencionado anteriormente, os valores máximos de Th correspondem às temperaturas mínimas atingidas pelo reequilíbrio. Desse modo, os valores mais elevados de Th (220ºC) representariam as temperaturas mínimas que afetaram a Formação Serra Alta na área de estudo. Esta temperatura seria compatível com a zona de geração de gás seco (CH_4).

Milani *et al*. (2007) sugere que a profundidade máxima estimada para a borda leste da Bacia do Paraná é de cerca de 1500m. Assim, temperaturas elevadas de homogeneização (220ºC) não poderiam ser explicadas apenas pelo soterramento quando

se considera o gradiente geotérmico do ambiente tectônico da bacia (~35ºC/Km), o que representaria um acréscimo de cerca de 50ºC nas temperaturas de aprisionamento. Assim haveria a necessidade da presença de uma fonte adicional de calor provavelmente decorrente do magmatismo Serra Geral, tal como interpretado por Oliveira (2012) na Formação Irati e por Nomura *et al.*, (2014) na Formação Teresina.

As temperaturas de homogeneização obtidas para a Formação Serra Alta são semelhantes às obtidas para as formações adjacentes (Irati e Teresina). Deste modo, o aquecimento provocado pelo magmatismo Serra Geral teria afetado de modo relativamente uniforme estas três unidades permianas na borda leste da Bacia do Paraná.

Alguns autores propõem que o elevado grau de maturidade térmica das unidades permianas resultaria da eventual presença de corpos ígneos (*sills* e diques) associados ao magmatismo Serra Geral que proporcionaram às formações atingir temperaturas mais elevadas e formar gás. Contudo, as temperaturas relativamente uniformes obtidas por meio das inclusões fluidas das unidades permianas indicam aquecimento pervasivo e regional e não apenas vinculado à presença ocasional de diques e *sills*.

O aprisionamento dos fluidos nos veios de calcita ocorreu em temperaturas baixas (ao redor de 50ºC) antes do pico térmico do cretáceo, o que explicaria a ausência de inclusões fluidas primárias de hidrocarbonetos nos veios de calcita. Contudo, hidrocarbonetos porventura formados nos folhelhos durante a fase de pico térmico poderiam ficar registrados em inclusões fluidas secundárias na calcita, as quais não foram observadas nas amostras estudadas. O metano detectado (Figura 59) poderia relacionar o baixo teor de carbono orgânico observado nos folhelhos a uma possível geração de hidrocarbonetos, caso o metano seja de origem termogênica como se faz pensar, que pelas altas temperaturas alcançadas pela Formação Serra Alta atingiram a janela de geração de gás. Estudos posteriores poderão testar esta hipótese, visto que o metano também pode ser de origem biogênica.

9. CONCLUSÕES

- A Formação Serra Alta na área estudada é representada por sequência de folhelhos de cor cinza escuro com laminação heterolítica, ocorrência de diques clásticos e fraturas sub-verticais a verticais preenchidas por calcita. Localmente, observam-se níveis constituídos por bioclastos.

- A Formação Serra Alta, nas regiões de estudo possui concentrações de carbono orgânico total (COT) abaixo de 0,5%, o que permite a avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos da unidade como baixo.

- O índice de H/C sugere querogênio do tipo I ou II (matéria orgânica lacustre ou marinha).

- As fraturas preenchidas por calcita apresentam direções preferenciais de NNE a NE e NNW a NW. Estruturas com direções semelhantes aos lineamentos de Jacutinga e Guapiara, que estão associadas aos períodos de geração/reativação de falhas da bacia do Paraná durante o final do Permiano, Eocretáceo e Neocretáceo.

- Os paleofluidos aquosos presentes em veios de calcita foram aprisionados como inclusões em zona freática de baixa temperatura (<~50ºC) dada a coexistência de inclusões fluidas monofásicas associadas a bifásicas, com pequenas variações volumétricas entre as fases. O sistema exibe composição, H_2O + NaCl + $CaCl_2$, e salinidade baixa (0 a 4,2% em peso equivalente de NaCl), com maior tendência para os valores mais baixos de salinidade, quando consideradas as inclusões metaestáveis.

- As variações elevadas nas Th das inclusões fluidas, com significativo número de medidas entre 55 a 220ºC, podem ser decorrentes de modificações por processos de reequilíbrio por *stretching*, devido a aquecimento posterior ao aprisionamento dos fluidos.

- As Th acima de 150ºC indicam elevada maturidade térmica alcançada pela Formação Serra Alta em função do soterramento e do magmatismo Serra Geral.

- As Th das inclusões fluidas presentes nos veios de calcita que preenchem as fraturas, sugerem que a Formação Serra Alta atingiu temperaturas suficientes para a geração de óleo (60 a 120ºC, com pico térmico aos 90ºC) e gás (>150ºC).

- O baixo teor de carbono evidenciado poderia estar relacionado com a produção de gás durante o pico térmico do Cretáceo.

- Os máximos valores de Th (220ºC) decorrentes dos reequilíbrios corresponderiam à temperatura mínima do pico térmico em que a calcita e a Formação Serra Alta teriam sido submetidas.

- Os poucos valores de Th maiores que 220ºC também poderiam ser decorrentes de reequilíbrios a maiores temperaturas ou possivelmente de escape de fluidos (*leakage*).

- As temperaturas obtidas nas inclusões de calcita na região de estudo não podem ser explicadas apenas pelo soterramento da Formação Serra Alta, estimado em 1500m de profundidade. Essas temperaturas apenas poderiam ser atingidas por meio de uma fonte adicional de calor, possivelmente associada ao magmatismo Serra Geral.

- Os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ para o cimento carbonático dos folhelhos da Formação Serra Alta revelam duas gerações ou duas fases distintas de precipitação de calcita.

- Os valores obtidos de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ para o cimento de calcita do folhelho, situados entre 22,2 e 32,3‰, indicam assinaturas compatíveis com carbonato de rochas sedimentares. Notar que para as amostras dos veios de calcita, entre 24,5 e 26,3‰, a assinatura isotópica define um campo de valores de oxigênio mais uniformes que para o cimento, sugerindo, na fase de preenchimento das fraturas, precipitação da calcita a partir de um fluido relativamente mais homogêneo e sem evidencias de mistura de fluidos de origem diversa.

- Considerando a temperatura mínima de aprisionamento das inclusões fluidas ao redor de 50ºC, os valores de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ do fluido aquoso, calculados a partir de determinada equação de fraccionamento isotópico, variam entre 0,56 e 2,36‰. Essa variação é indicativa de assinatura isotópica típica de fluidos meteóricos, o que também é evidenciado pelas baixas salinidades obtidas nos estudos microtermométricos.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, P. A., Allen, J. R. 2005. Basin analysis: principles and applications. Blackwell Pub. 549p.

Almeida F. F. M. & Melo M. S. 1981. A Bacia do Paraná e o vulcanismo Mesozóico. In: IPT, Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500000, São Paulo, monografia n° 6, 1: 46-81.

Araújo, L. M., Triguis, J. A., Cerqueira, J. R, Freitas, L. C. S. 2000. The Atypical Permian petroleum system of the Parana Basin, Brasil. In: Mello, M. R Katz, B. J. Petroleum Systems of South Atlantic Margin AAPG Memoir, 73: 377 – 402.

Araújo, C. C. 2003. Gênese das ocorrências de arenito asfáltico da borda leste da Bacia do Paraná, SP. Tese Doutorado – Instituto Geociências. Universidade de São Paulo.

Bakker, R. J. 2003. Package Fluids 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk properties. Chemical Geology 194: 3-23.

Bello, R. M. S. 1996. Apostila do curso sobre inclusões fluidas, Instituto de Geociências - USP.

Bertassoli, D. J. J. 2012. Avaliação de controles geológicos sobre o teor de carbono orgânico na Formação Serra Alta. Monografia de trabalho de formatura, IGC, USP.

Brito, I. M. 1981. Estratigrafia da Bacia do Paraná. III - Grupo Passa Dois. An. Acad., Brasil., Cien., Rio Janeiro, v. 53, nº 3, 56-77.

Crawford, M. L., Hollister, L. S. 1992. Fluid–rock interactions during Metamorphism. In: Walter, J. V., Wood, B. J. (EDS). Advances in Physical Chemistry, 4: 1-35.

Davis, D. W., Lowenstein, T. K., Spencer, R. J. 1990. Melting Behavior of fluid inclusions in laboratory - Grown halite crystals in the systems NaCl - H_2O, NaCl - KCl - H_2O, NaCl - $MgCl_2$ - H_2O, and NaCl - $CaCl_2$ - H_2O: Geochimica et Cosmochimica Acta, 54: 591-601.

Ferreira F. J. F., Moraes R. A. V., Ferrari M. P., Vianna R. B. 1981. Contribuição ao estudo do alinhamento estrutural de Guapiara. In: Simpósio Regional de Geologia, 3, Curitiba, Atas, Curitiba, SBG, Núcleo de São Paulo, 1, 226-240.

Fúlfaro, V. J., Saad, A. R., Santos, M. V. 1982. Bacia do Paraná - Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 12, nº 4, 233-256.

Fuzikawa, K. 1985. Inclusões fluidas: métodos usuais de estudo e aplicações. Contribuições à geologia e à petrologia. SBGM, 29-44.

Goldstein, R., H., Reynolds, T., J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. Society for Sedimentary Geology short course, 31.

Gordon Jr., M. 1947. Classificação das formações gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Notas preliminares e Estudos, Rio de Janeiro, DNPM/DGM, 38: 1-20.

Hollister, L. S. 1981. Information Intrinsically available from fluid inclusion, In: Hollister, L. S. & Crawford M. L. (Eds) Fluid inclusions: Applications to Petrology, Calgary, Mineralogical Association of Canada, 1-12 (Short Course, handbook, v. 6).

Holz, M., França, A.B., Souza, P.A., Iannuzi, R., Rohn, R., 2010. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. J. South Am. Earth Sci. 29 (2), 381-399.

Hunt, J. M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology. H. Freeman and Company, Cap 5, 8, and 10. 2nd ed. New York. USA.

Méndez J. D. 2012. Fácies carbonáticas da Formação Teresina. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 71p.

Menezes, T. R., Mendonça Filho, J.G., Araújo, M. C., Souza, I. V. A. F. & Mendonça, J. O. 2008. Fácies orgânica: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. Revista Brasileira de Geociências, 38 (2-suplemento), 1-17.

Meglhioratti, T., Rohn, R., Lourenço, A. T. A. 2005. Estratigrafia do grupo Passa Dois na região de Sapopema-Congoinhas/PR (Permiano, Bacia do Paraná). Simpósio de Geologia do Sudeste, Niterói, RJ (Abstracts).

Milani, E. J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica estratigráfica fanerozóica do Gondwana Sul-Ocidental. Tese Doutorado IGC, Rio Grande do Sul.

Milani, E. J., Ramos, V. A. 1998. Orogenias paleozóicas no domínio Sul-Ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências, v. 28, nº 4, 473-484.

Milani, E. J., Zalan, P.Y. 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., Brandão, J. A. S. L., Zalán, P. V., Gamboa, L. A. P. 2000. Petróleo na margem continental Brasileira, Geologia, exploração, resultados e perspectivas. Brazilian Journal of Geophysics, v. 18, nº 3, 351-396.

Milani, E. J., Araújo, L. M. 2003. Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. In: Bizzi, L. A., Schobbenhaus. C., Vidotti, R. M., Gonçalves, J. H. (Eds). Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. Brasília: CPRM, 541-576.

Milani, E. J., Rangel, H. D., Bueno, G. V., Stica, J. M., Winter, W. R., Caixeta, J. M. 2007. Bacias Sedimentares Brasileiras: cartas estratigráficas. Boletim Geociências Petrobrás, RJ, 15(2): 265-287.

Milani, E. J., França, A. B., Medeiros, R. A. 2007a. Rochas Geradoras e rochas reservatório da bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, estado de Paraná. In: Bacia do Paraná. Boletim de Geociências Petrobrás. Rio Janeiro, v. 15, nº 1, 135-162.

Munz, I. A. 2001. Petroleum inclusions in sedimentar basins: systematics, analytical methods and applications. Lithos, 55: 195-212.

Nijhuis, H. J., and A. B. Baak. 1990. A calibrated prospect appraisal system: Procedings of the Indonesian Petroleum Association, 19th Annual convention, 69-83.

Nomura, S. F. 2012. Hidrotermalismo na Formação Teresina evidenciado por minerais autigênicos e inclusões fluidas. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Nomura, S. F, Sawakuchi, A. O, Bello, R. M. S, Méndez-Duque, J., Fuzikawa, K, Giannini, P. C. F, Dantas, M. S. S. 2014. Paleotemperatures and paleofluidos recorded in fluid inclusions from calcite veins from northern flank of the Ponta Grossa dyke swarm: Implications for hydrocarbon generation and migration in the Paraná Basin. Marine and Petroleum Geology, 52: 107-124.

Oliveira, A. F. 2012. Paleotemperaturas e paleofluidos da Formação Irati na borda leste da bacia do Paraná: implicações para a geração e migração de hidrocarbonetos. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Peters, K. E., Cassa, M. R. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. AAPG Memoir nº 60, 93-120.

Prezbindowski, D. R., Larese, R. E. 1987. Experimental stretching of fluid inclusions in calcite - Implications for diagenetic studies. Geology, 15: 333-336.

Riccomini C., Almeida R. P., Turra B. B., Chamani M. A. C., Fairchild T.R., Hachiro J. 2005. Reativação de falha do embasamento causa sismicidade no

permotriássico da Bacia do Paraná. 12º Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos - IV International Symposium on Tectonics, Curitiba, Boletim de Resumos Expandidos, 18-20.

Roedder, E., Skinner, B. J. 1968. Experimental evidence that fluid inclusions do not leak. Economic Geology, 63: 715-730.

Roedder, E. 1972. Composition of Fluid inclusions. Data of Geochemistry, USGS, Paper 440JJ, 6th ed., 164.

Roedder, E. 1977. Fluid inclusions as tools in mineral exploration. Economic Geology, 72: 503-525.

Roedder, E. 1982. Fluid inclusions in gemstones: valuable defects. In: International Gemological Symposium, Santa Monica, Proceedings, Santa Monica, Geomological Institute of America, 479-502.

Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. In: RIBBE, P. H. Reviews in mineralogy. Mineralogical Society of America, 12: 646.

Ronov, A. B. 1958. Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). Geochemistry (a translation of Geokhimiya), nº 5, 510-536.

Rostirolla S. P., Assine M. L., Fernandes L. A., Artur P. C. 2000. Reativação de paleolineamentos durante a evolução da bacia do Paraná – o exemplo do Alto Estrutural de Quatiguá. Revista Brasileira de Geociências, 30(4): 639-648.

Sanford, R. M. & Lange, F. W. 1960. Basin study approach to oil evaluation of Paraná miogeosyncline, South Brazil. AAPG Buletin, 44: 1316-1370.

Sharp, Z. 2007. Principles of Stable Isotope Geochemistry. Pearson Prentice Hall, New Jersey, 1st ed. Chap., 2, 3, 5, 6, 7 and 8.

Shepherd, T. J., Ranking, A. H., Alderton, D. H. 1985. A practical guide do fluid inclusions studies. Blackie and Son Ltd, New York, 239p.

Schneider, R. L., Muhlmann, 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. Anais XXVIII, São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1: 41-65.

Soares, P. C., Landim, P. M. B., Fúlfaro, V. J. 1978. Tectonic cycles and sedimentary sequences in the Brazilian intracratonic basins. Geological Society of America Bulletin, Boulder, v. 89, nº 2, 181-191.

Sorby, H. C., 1858. On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. Geol. Soc. London Quart. Jour., 14(1): 453-500.

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, v. 38, nº 2 (suplemento), 138-148.

Stugale M., Rostirolla S. P., Mancini F., Portela Filho C. V., Ferreira F. J. F., Freitas R. C. 2007. Structural framework and Mesozoic-Cenozoic evolution of Ponta Grossa Arch, Paraná Basin, southern Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 24: 203-227.

Touret, J. L. R. 1977. The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. In: Nato Advanced Study Institute Series, D. G. Fraser (ed.), Thermodynamics in Geology, 203-227.

Touret, J. L. R. 1981. Fluid Inclusions in high grade metamorphic rocks. In: Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology. L. S. Hollister and M. L. Crawford (Editors), Min. Ass. Canada, Calgary, 182-208.

Touret, J.L.R. & Dietvorst, P. 1983. Fluid inclusions in high-grade anatetic metamorphites. Journal of Geological Society of London, 140: 635-649.

Vail, P. R., Mitchum, R. M., Thompson, S. 1977. Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 3: relative changes of sea level from coastal onlap. In: AAPG. Memoir, 26. Payton, C. E. (Ed.). Seismic stratigraphy: applications to hydrocarbon exploration. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 63-81.

Weber, J. C., Ferrill D. A., Roden-Tice M. K. 2001. Calcite and quartz microstructural geothermometry of low-grade metasedimentary rocks, Northern Range, Trinidad. Journal of Structural Geology 23: 93-112.

Weisbrod, A., Poty, B., Touret, J. 1976. Les inclusions fluids en géochimie-pétrologie: tendances actuelles. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog., 99: 140-152.

White, I. C. 1908. Relatório sobre as coal measures e as rochas associadas do sul do Brasil. Rio de Janeiro: Comissão das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, 300p.

Zaine M. F. 1980. Uma barreira geográfica no Paleozóico Superior na região de Fartura, SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 89p.

Zálan, P. V., Wolff, S., Conceição, J. C. J.; Marques, A., Astolfi, M. A. M., Vieira, I. S., Appi, V. T., Zanotto, O. A. 1990. Bacia do Paraná. In: Gabaglia G. P. R.; Milani, E. J. Origem e evolução de bacias sedimentares. 2ª edição. Rio de Janeiro. Petrobrás, 135-168.

Zheng, Y. F. 1994. Oxygen isotope fractionation in metal monoxides. Mineral Mag, 58(A): 1000-1001.

APÊNDICE

APÊNDICE

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Inclusões fluidas são pequenos volumes de fluidos aprisionados dentro de cavidades ou irregularidades presentes na estrutura de um determinado mineral, constituindo verdadeiras fontes de informação sobre as soluções presentes durante um determinado tipo de evento geológico. Esses fluidos, que podem ter origens e composições diferentes, ficam retidos como inclusões durante os processos de cristalização ou recristalização dos minerais hospedeiros e de cicatrização de fraturas (Roedder 1982, 1984; Shepherd *et al*., 1985), e armazenam informações sobre as caracteristicas das soluções envolvidas em determinado processo. Essas informações são obtidas por meio de observações petrográficas, análises microtermométricas e geoquímicas do conteúdo das próprias inclusões (Roedder, 1977, 1982, 1984; Goldstein & Reynolds, 1994).

O aprisionamento de inclusões fluidas pode ocorrer de diversas formas, muitas delas nem sempre se conseguem identificar. Durante a cristalização ou recristalização de um mineral a partir de um ou mais fluidos, estes podem ficar retidos nas irregularidades existentes na superfície do cristal, e qualquer fenômeno que interfira com o crescimento ideal de um mineral, que cause defeitos e imperfeições na sua rede cristalina, pode e deve causar o aprisionamento de parte do fluido envolvido. De modo geral, os fluidos aprisionados podem ser homogêneos, constituindo inclusões de fase única. Posteriormente, com o soerguimento e resfriamento ocorre o aparecimento de uma bolha de gás ou vapor nas inclusões.

Existem muitos mecanismos que podem causar imperfeições num cristal em crescimento, os quais seriam responsáveis pelo aprisionamento de inclusões fluidas durante a cristalização de um mineral, destacando-se entre eles, 1) a cristalização rápida, que pode causar a formação de cristais dendríticos, os quais são posteriormente recobertos por crescimento posterior; 2) a dissolução parcial de um cristal preexistente, formando reentrâncias e superfícies curvas, posteriormente recoberto por novo crescimento; 3) fraturamento do cristal em desenvolvimento com crescimento posterior; 4) presença de um outro sólido já cristalizado na superfície do mineral em crescimento – esse sólido pode ser aprisionado como inclusão cristalina, acompanhada por algum fluido. Em todos

esses casos, o crescimento posterior pode causar o aprisionamento de inclusões (Roedder 1984, Shepherd *et al*., 1985).

A presença de fluidos aprisionados como inclusões em minerais tem sido estudada desde século XIX. Destaca-se o trabalho de Sorby (1858), que apresenta inúmeros desenhos ilustrativos de inclusões vítreas e de cavidades preenchidas por fases fluidas e sólidas, tanto presentes em cristais formados artificialmente, como em minerais naturais de rochas vulcânicas e plutônicas. Além dessa importante contribuição, o mesmo autor, foi o primeiro pesquisador a propor a utilização dessas inclusões como um potencial geotermômetro. Assim, pela primeira vez, levantou a hipótese de que os fluidos aprisionados nas cavidades teriam sido originalmente homogêneos, e que as bolhas observadas, na maioria das inclusões, seriam o resultado da contração diferencial entre o líquido e o mineral hospedeiro durante o resfriamento, desde as temperaturas de aprisionamento, mais elevadas, até a temperatura ambiente. Desse modo, o autor sugeriu que, aplicando o processo de forma inversa, poderia ser determinada a temperatura de aprisionamento, isto é, aquecendo-se as inclusões fluidas desde a temperatura ambiente até o completo desaparecimento das várias fases, esta temperatura final (Th) representaria a temperatura mínima de formação (Roedder 1984, Fuzikawa 1985, Shepherd *et al*., 1985).

O estudo das inclusões fluidas por meio de observações petrográficas e análises microtermométricas permite, muitas vezes, a determinação de suas características físico-químicas, tais como, composições, densidades, salinidades, temperatura e pressão de aprisionamento, bem como a compreensão de aspectos de sua interação com as rochas encaixantes e de alteração das mesmas, como discutido em Bello, R. M. S., 1996; Roedder, 1977, 1982, 1984; Goldstein & Reynolds, 1994.

Como os fluidos constituem registros das diferentes etapas de evolução das rochas, seu estudo pode fornecer importante contribuição sobre o conhecimento de vários ambientes geológicos. Este método tem sido aplicado na sedimentologia, estratigrafia e pesquisa de petróleo, uma vez que fornece informações diretas acerca dos fluidos, estabelece relações entre um pacote sedimentar e a evolução das condições de pressão e temperatura em bacias sedimentares petrolíferas, permite a determinação da origem de grãos detríticos (área fonte) e a identificação do caminho percorrido pelo óleo e de suas possíveis rochas armazenadas. Também pode ajudar a estabelecer se uma bacia sedimentar foi aquecida além da janela de temperatura de maturação do óleo. (Roedder, 1984; Prezbindowski e Larese, 1987; Goldstein & Reynolds, 1994; Munz, 2001).

CLASSIFICAÇÃO DE INCLUSÕES FLUIDAS

Classificação quanto a origem e modo de ocorrência

Roedder (1984) e Hollister (1981), entre outros, distinguem três grupos de inclusões fluidas: primárias; secundárias e pseudo-secundárias, de acordo com sua origem e modo de ocorrência (Figura 1).

As inclusões fluidas primárias são aquelas aprisionadas durante a cristalização do mineral hospedeiro. Neste caso, constituem amostras originais dos fluidos presentes durante a formação dos minerais e podem ocorrer segundo arranjos planares, paralelos às faces de crescimento dos cristais, e, também, como inclusões isoladas ou grupos de inclusões não orientadas, dispostas de modo aleatório no interior dos grãos.

As inclusões fluidas secundárias são aquelas aprisionadas posteriormente à formação do mineral hospedeiro, principalmente, através de processos de cicatrização de fraturas abertas em material já cristalizado. Desse modo, representam fluidos posteriores, que podem apresentar características e idades totalmente distintas das soluções originais. Ocorrem, normalmente, delineando fraturas cicatrizadas que atingem a superfície do cristal.

As inclusões pseudo-secundárias são formadas quando ocorre um fraturamento e sua cicatrização ainda durante o crescimento do mineral hospedeiro. Neste caso, os fluidos constituem amostras das soluções originais e as inclusões ocorrem ao longo de planos de fraturas cicatrizadas que, no entanto, não atingem a superfície do cristal (Roedder 1984, Shepherd *et al.*, 1985).

O estudo e a observação ao microscópio destes tipos de inclusões, considerando-se a distribuição e modo de ocorrência, pode permitir a individualização de grupos distintos, bem como, o aperfeiçoamento de modelos cronológicos relativos, importantes para estudos posteriores (Touret & Dietvorst, 1983).

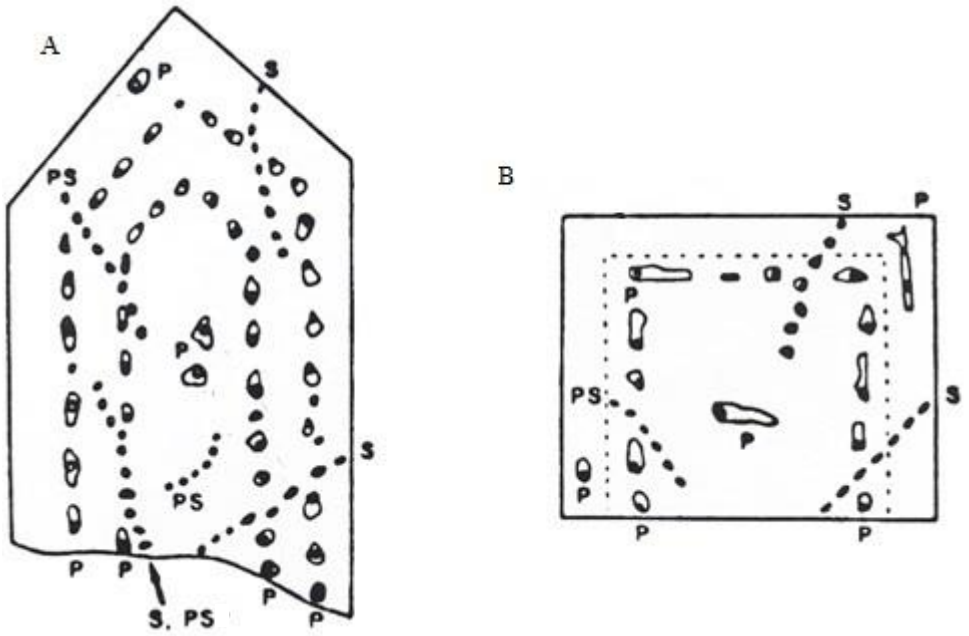

Figura 1 - Esquema ilustrativo da distribuição de inclusões fluidas primárias, secundárias e pseudo-secundárias no quartzo e fluorita. **A)** quartzo, seção paralela ao eixo c; **B)** fluorita, seção paralela à face do cubo (Extraído de Goldstein & Reynolds, 1994);

Touret (1977, 1981) mostra uma cronologia relativa que pode ser estabelecida segundo várias premissas sendo elas, a) a partir do número de inclusões fluidas, isto é, inclusões isoladas seriam mais antigas em relação às que se dispõem segundo grandes alinhamentos; b) a partir do grau de cicatrização das fraturas, ou seja, algumas inclusões, principalmente aquosas, distribuem-se ao longo de fraturas levemente cicatrizadas, que ainda se encontram abertas, sendo por isso, mais tardias; c) a partir da extensão do alinhamento e de suas relações com os limites dos grãos, as inclusões dispostas em alinhamentos localizados no interior de um cristal são mais antigas do que aqueles que cruzam os seus limites; d) a intersecção entre alinhamentos indica, frequentemente, suas idades relativas.

Classificação quanto a composição e número de fases à temperatura ambiente ~25ºC

A grande maioria das inclusões fluidas consiste de um líquido de baixa viscosidade e uma bolha de gás ou vapor.

O líquido de baixa viscosidade, geralmente é composto por uma solução aquosa que contém várias quantidades de soluto. Esse soluto pode ser constituído por Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4, podendo também, conter menores quantidades de outros íons, sendo que o Na e o Cl são predominantes.

A bolha pode ser constituída por vapor de água ou por gás altamente comprimido, (CO_2, CH_4) que estava originalmente dissolvido no fluido aprisionado. O CO_2 pode aparecer na forma líquida e/ou gasosa e predominar em relação a solução aquosa. O CH_4, no ambiente diagenético, ocorre como fluido supercrítico, ou seja, um fluido que tem algumas características da fase líquida e outras da fase gasosa.

Quanto ao número de fases as inclusões fluidas podem ser classificadas como, a) monofásicas quando apresentam apenas uma fase, seja ela liquida ou gasosa; b) bifásicas quando contém duas fases, sejam elas líquida + gasosa, líquida + sólida, líquida + líquida ou sólida + gasosa; c) trifásicas quando apresentam um conjunto de três fases, sendo as mais comuns as de líquido + líquido + gás e de líquido + gás + sólido; d) polifásicas ou multifásicas quando são constituídas por quatro ou mais fases, por exemplo líquido 1 + líquido 2 + gás + sólidos (Roedder, 1984, Shepherd *et al*., 1985).

Após o aprisionamento de uma inclusão, a partir de um sistema homogêneo, esta pode sofrer algumas modificações, como, o aparecimento de uma fase vapor, resultante da maior contração do líquido em relação ao mineral hospedeiro com o resfriamento. A partir do resfriamento até chegar à temperatura ambiente, também podem ocorrer outras modificações, assim como, a formação de sólidos de saturação, quando as soluções originais possuem altas salinidade. Além destas modificações, também podem ocorrer processos que causam o escape de fluidos (*leakage*), a crepitação e até mesmo o estrangulamento das inclusões (*necking down*) (Roedder 1982, 1984).

Feições de escape são comumente visualizadas ao microscópio como finos prolongamentos dispostos nas bordas ou ao redor da inclusão. O escape de fluidos (*leakage*) e a crepitação ocorrem devido às diferenças entre a pressão interna da inclusão e a pressão externa do ambiente que vai diminuindo. Essa diferença entre as pressões

pode causar o aparecimento de microfraturas ao redor da inclusão provocando a fuga do próprio fluido ou no caso dessa diferença atingir valores extremos, pode ocorrer a crepitação (explosão) das inclusões (Roedder e Skinner, 1968; Roedder, 1977, 1984).

O estrangulamento (*necking down*) advém dos processos de dissolução e recristalização atuantes no mineral hospedeiro quando este é minimamente solúvel na solução aprisionada. Assim, inclusões com formas irregulares e de grandes dimensões, durante o aprisionamento, podem sofrer subdivisões em inclusões menores de morfologia mais regular. Se o estrangulamento for desenvolvido após o aparecimento da bolha de vapor serão formadas novas inclusões com diferentes proporções volumétricas entre as fases e composições distintas entre si (figuras 2A e B); portanto, apresentam diferentes densidades, que não correspondem às do fluido original.

Inclusões que apresentam ao microscópio características de terem sofrido modificações posteriores devem ser evitadas durante os estudos.

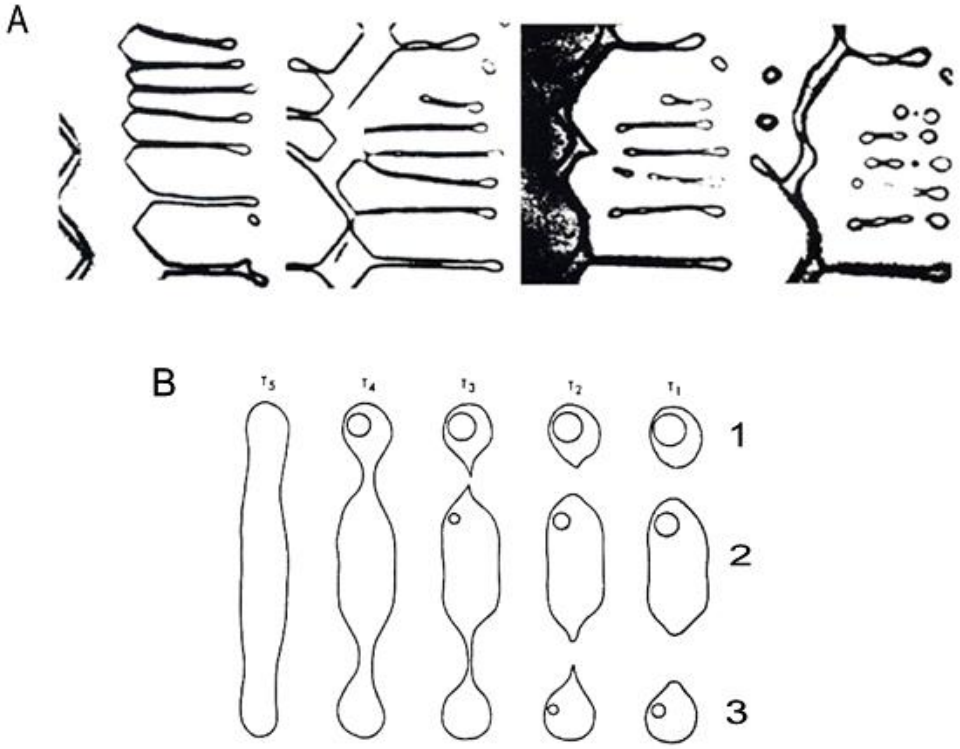

Figura 2 - A) Imagem ilustrativa de *necking down* em inclusões fluidas e algumas feições de escape; **B)** Processo de formação de *necking down* em uma inclusão fluida tubular. Notar que a inclusão original foi aprisionada na T5 e durante o resfriamento, a subdivisão vai ocorrer em diferentes temperaturas (T5 a T1) até formar três inclusões com proporções distintas (1, 2 e 3) fornecendo valores de densidades diferentes entre si em relação ao fluido original. Quando aquecidas as três inclusões homogeneízam em diferentes temperaturas, sendo nenhuma representativa da temperatura de homogeneização real (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994);

MICROTERMOMETRIA

Temperaturas importantes para os estudos

Temperatura de homogeneização total (Th) - indica as temperaturas mínimas de aprisionamento se este ocorreu a partir de um sistema de fluidos homogêneos, a qual, por meio de equações termodinâmicas referentes ao sistema presente permite a determinação das pressões mínimas. A homogeneização total de uma inclusão pode ocorrer de três modos distintos: a) pela diminuição da bolha devido à contração da fase vapor; b) pelo aumento da bolha devido à expansão da fase vapor; c) pelo desaparecimento da bolha sem mudanças de volume.

Durante uma etapa de aquecimento e sequência de medições, é observado na Figura 3 um aumento progressivo na temperatura e uma diminuição de volume da bolha de forma gradual, até chegar à temperatura de homogeneização final onde já não existe bolha. Esta é a denominada temperatura de homogeneização (Th), para o estado líquido, onde os componentes da inclusão se transformaram em um único fluido homogêneo.

No caso de homogeneização para o vapor, por outro lado, observa-se um aumento gradual no tamanho da bolha até que esta atinja toda a superfície da inclusão.

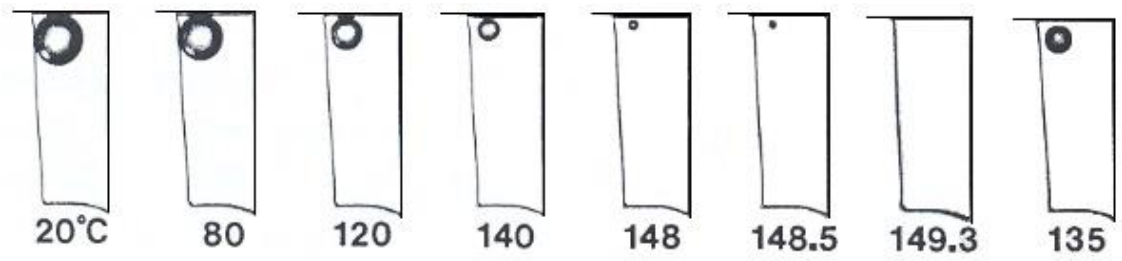

Figura 3 - Exemplo de várias etapas durante o processo de homogeneização de uma inclusão fluida aquecida até aos 149,3ºC (Extraído de Goldstein & Reynolds, 1994);

Temperatura do ponto eutético

A temperatura do ponto eutético (Te) representa o início da fusão da solução aquosa salina congelada e indica a composição do sistema aprisionado, por meio dos tipos de íons dissolvidos na solução. Essa temperatura deve ser registrada quando ocorre o aparecimento da primeira gota de líquido, o que muitas vezes, é evidenciado por uma variação na textura da fase congelada, como é discutido adiante (Figura 7).

Temperatura de fusão do gelo

A temperatura de fusão do gelo (Tfg) é usada para estimar a salinidade do fluido aprisionado, sendo expressa como equivalente à porcentagem em peso do sal. Sabe-se, por exemplo, que o ponto de fusão de um sistema constituído por água pura ocorre em temperaturas próximas a 0ºC (ponto triplo), sendo o seu rebaixamento indicativo da presença de sais dissolvidos no sistema (Roedder 1984; Shepherd *et al*., 1985; Fuzikawa 1985). Assim, conhecendo-se os tipos de íons presentes na solução aquosa é possível determinar diretamente a porcentagem em peso do sal, por meio dos diagramas temperatura (T) versus porcentagem em peso de sal (X), referentes ao sistema pretendido (Figura 7).

Os dados de salinidade e de temperatura de homogeneização total permitem a determinação da densidade dos fluidos presentes nas inclusões.

A determinação da salinidade, densidade e frações molares de H_20 e NaCl é calculada através do programa BULK, do software FLUIDS (Bakker, 2003), o qual usa equações de estado, de acordo com a composição do sistema e valores das temperaturas (Th) e (Tfg) ou da proporção da fase líquida.

MUDANÇAS DE FASE DE INCLUSÕES FLUIDAS EM MINERAIS DIAGENÉTICOS

A interpretação da microtermometria é feita comparando-os com os dados P-V-T-X, obtidos através de sistemas estudados experimentalmente, por meio de equações de estado onde são considerados os parâmetros de não idealidade de soluções e condições de gases não perfeitos. Estes dados experimentais para os intervalos apropriados de pressão e temperatura são limitados mesmo nos sistemas mais simples. Nestes casos, nos sistemas unitários (H_2O, CH_4), como não existem variações composicionais, os dados podem ser interpretados usando o espaço tridimensional P-V-T (Figura 4a).

Assumindo, um sistema unitário simples constituído por H_2O, onde, partindo do princípio que foram mantidas as propriedades químicas do fluido inicial, assim como o volume da inclusão, à medida que esta é sujeita a um decréscimo de temperatura, as suas condições de P-T estarão limitadas aos pontos pertencentes a isócora A-C (reta de volume constante e consequentemente de densidade constante) no espaço P-V-T.

Tomando como exemplo, o aprisionamento de uma inclusão fluida a partir da precipitação de um determinado mineral diagenético a uma temperatura de 197ºC e pressão aproximadamente de 475 bars, situada no ponto A (Figura 4b), à medida que vai ocorrendo uma diminuição para temperatura ambiente, o caminho P-T percorrido pela inclusão vai ficar restrito à isócora de densidade 0,90 g/cm^3. Assim à temperatura de 190ºC, ponto B, a inclusão possui uma pressão interna de 300 bars, e o seu espaço P-T corresponde à fase líquida. À medida que a temperatura desce até o ponto C, 167ºC a 7 bars, a curva líquido - vapor é interseptada e deveria se formar uma bolha minúscula de vapor na inclusão (Figura 4a). Na verdade, tal cenário não acontece devido à metaestabilidade, isto é, a bolha precisaria ter um volume mínimo para poder reduzir o efeito da tensão superficial e evitar o colapso da própria; assim, muitas vezes, a fase líquida pode persistir até temperaturas mais baixas. À medida que a inclusão é resfriada do ponto C para o ponto F o volume da bolha de vapor, quando esta é formada, cresce e a pressão interna decresce de forma gradual. Entre o ponto D e E a inclusão apresenta uma pressão de 1 bar (semelhante à pressão da superfície terrestre) e menos de 100ºC de temperatura, e no ponto F terá uma pressão interna ainda menor semelhante ao vácuo (Figura 4b). Esse diagrama também indica que durante a maior parte da história do resfriamento, a pressão interna das inclusões é mais baixa que a pressão dos fluidos dos

poros circundantes, cujas condições se deslocam ao longo do gradiente termobárico considerado, enquanto que nas inclusões o deslocamento ocorre segundo sua isócora.

a) **b)**

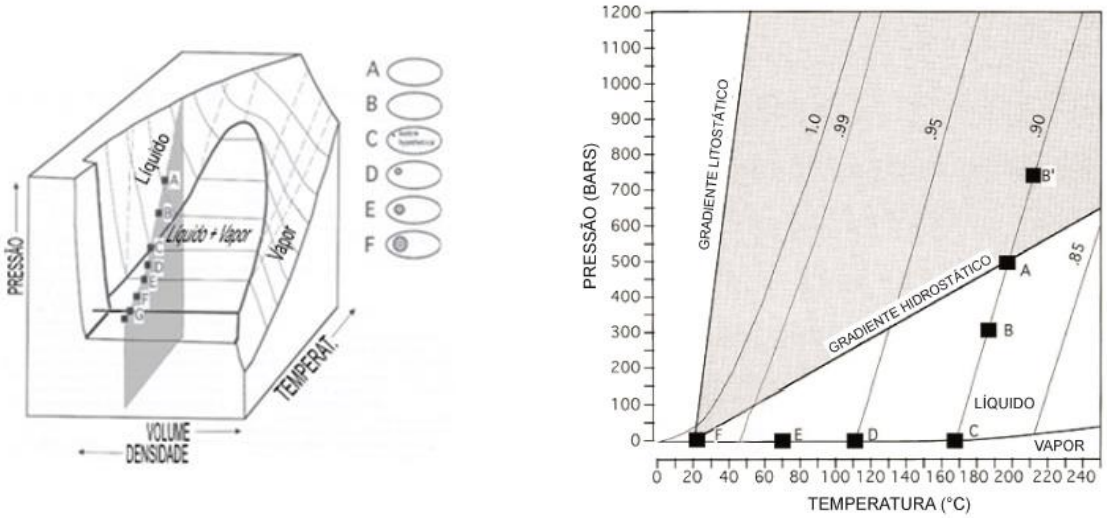

Figura 4 - a) Diagrama esquemático PVT para sistema unitário H_2O (superfícies metaestáveis omitidas). As linhas tracejadas são linhas de volume e densidade constante chamadas isócoras; **b)** Projeção P-T de um sistema puro composto por H_2O para condições diagenéticas. Visualiza-se o comportamento de uma inclusão aprisionada em A, no interior de um cristal diagenético, sob condições de resfriamento e soerguimento progressivos, com passagem pela curva de equilíbrio líquido (L) – vapor (V), até chegar à temperatura ambiente (extraído de Goldstein & Reynolds 1994);

De modo diferente ao discutido acima, observa-se que as inclusões aprisionadas em condições próximas às superficiais, por exemplo, a inclusão A´´ da figura 4b, nunca irão desenvolver a bolha de vapor quando atingem a curva L-V, uma vez que a contração do líquido causada pela diminuição da temperatura de aprisionamento até as condições ambientes são muito reduzidas.

Quando uma inclusão aquosa é resfriada em laboratório, parte do líquido deveria sofrer congelamento, quando é atingido o ponto triplo do sistema (ponto G, figura 4a). Na realidade isso não ocorre exatamente no ponto triplo, devido à metaestabilidade, sendo o congelamento apenas observado em temperaturas mais baixas (ponto H, figura 4a). No entanto, na fase de aquecimento a partir do ponto H, o gelo funde completamente no ponto triplo G. Por isso, no estudo das inclusões fluidas, as medidas devem ser obtidas nas etapas de aquecimento após o congelamento total dos fluidos, o que permite a obtenção de medidas mais precisas.

Para um sistema unitário simples constituído por CH_4 o processo é análogo ao constituído por H_2O, como pode ser visto comparando a projeção P-T do CH_4 (Figura 5) com a da H_2O, diferindo apenas pelo fato da curva líquido - vapor estar situada em menores temperaturas sendo que o ponto crítico (limite máximo para que o sistema se comporte como duas fases) ocorre nas condições P-T a -82,1ºC e 46,3 bars. Existem, no entanto, alguns aspectos importantes a considerar neste tipo de projeções P-T. Primeiro, as inclusões fluidas de CH_4 puro contém apenas uma fase simples homogênea sob condições naturais. Condições diagenéticas naturais existem a pressões e temperaturas maiores do que aquelas onde é possível distinguir entre CH_4 gasoso e líquido, uma vez que se encontram acima do ponto crítico. Assim, nestas condições o CH_4 é assumido como um fluido e não como gás ou líquido. Segundo Goldstein & Reynolds (1994), a maioria das inclusões de CH_4 puro apresentam densidades em torno de 0,05 a 0,25 g/cm3 (Figura 5), e, portanto, sofrem homogeneização, no laboratório, entre -97 e -82ºC, onde as isócoras interceptam a curva líquido - vapor do sistema (Figura 5). Por último, diferentemente do sistema constituído por H_2O pura, uma inclusão de CH_4 em temperaturas de superfície terá pressões internas maiores que 200 bars, enquanto que a pressão à superfície é de apenas 1 bar.

Na Figura 5 observa-se que com o resfriamento, a inclusão A atinge a curva líquido-vapor em B, onde deve ser nucleada uma bolha de CH_4 gasoso. Com o posterior resfriamento essa bolha aumenta de tamanho e com o procedimento inverso, isto é aquecendo-se a inclusão a partir dessas temperaturas ela sofrerá homogeneização para o líquido no ponto B. A inclusão A´ terá comportamento semelhante, embora sua homogeneização ocorrerá para o gás, uma vez que ela foi aprisionada em condições situadas abaixo da isócora crítica.

Com um resfriamento ainda maior, o CH_4 deveria sofrer congelamento em -182,5ºC. No entanto, de modo semelhante ao sistema composto por água pura, é necessário um super congelamento, até temperaturas situadas abaixo do ponto triplo para que seja nucleado o CH_4 sólido, o que normalmente ocorre abaixo de -190ºC. Essas temperaturas estão fora dos limites atingidos pelos equipamentos microtermométricos e, portanto, a presença de CH_4 apenas pode ser obtida com a utilização de outros métodos, como por exemplo a espectroscopia micro Raman.

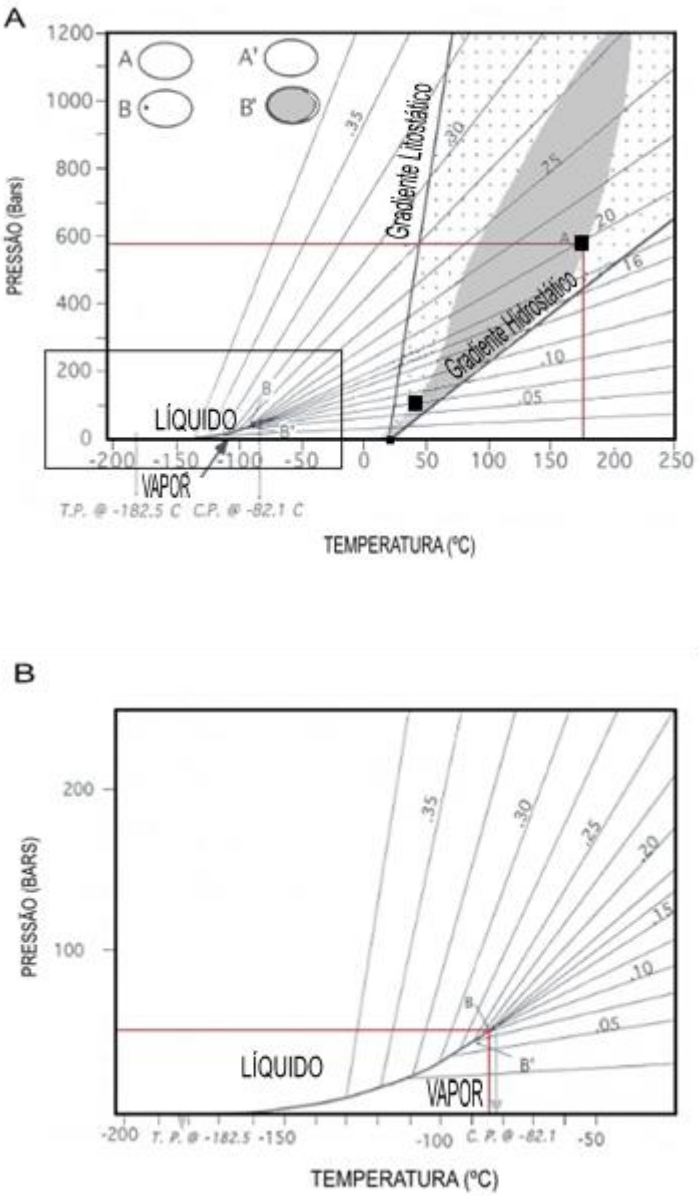

Figura 5 - A) Projeção P-T do sistema composto por CH_4 e linhas de constante densidade (isócoras) g/cm^3; **B)** Ampliação da área contornada por retângulo em A. Ponto Crítico a -82,1ºC e 46,3bars e ponto triplo a -182,5ºC (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994);

Para um sistema binário constituído, por exemplo, por H_2O-NaCl, as projeções de P-T do limite das fases líquido (L) – vapor (V) são semelhantes às do sistema unitário constituído por H_2O pura, embora ocorram deslocamentos em função da quantidade de sal adicionado ao sistema (Figura 6). A presença de NaCl causa um aumento no ponto crítico da água pura, e a curva L+V é estendida para maiores temperaturas. Também ocorrem mudanças nas inclinações das isócoras devido às modificações nas densidades, causadas pela presença de sais no sistema.

Nesse sistema, a temperatura de fusão final do gelo (Tfg) está relacionada à quantidade de NaCl presente e este fato permite-nos aproximar uma salinidade para a inclusão fluida (Figura 7).

Durante o congelamento, e através do diagrama da Figura 7 que relaciona a temperatura (T) com a porcentagem em peso de sal (X), podemos observar as mudanças de fase de quatro inclusões fluidas. A composição das inclusões é a seguinte: A1, 10% em peso de NaCl; A2, 23,2% em peso de NaCl; A3, 25% em peso de NaCl; A4, 27,5% em peso de NaCl. Quando a inclusão A1 é resfriada em laboratório o gelo deveria se formar em uma temperatura negativa situada no ponto E1; no entanto, tal fato não ocorre devido à metaestabilidade, como referido anteriormente, e o gelo irá se formar apenas no ponto B1, já no campo vapor (V) + gelo (I) + hidrohalita ($NaCl.2H_2O$). Nessa temperatura, a inclusão estará preenchida por vapor, gelo e hidrohalita, mas como o gelo tem menor densidade que o líquido, vai ocupar a maior parte do volume total da inclusão, sendo que a fase vapor se apresentará reduzida. As inclusões A2 e A3 apresentam comportamento semelhante. Ao aquecer essas três inclusões estas irão nuclear o primeiro líquido nos pontos C à temperatura eutética (Te) de -21,2ºC característica desse sistema e terão composição de 23,2% de NaCl (Figura 7).

A inclusão A1 de menor salinidade, com o aquecimento subsequente a partir do Te, apresentará inicialmente a dissolução de toda hidrohalita, e desloca-se na curva gelo + líquido + vapor. Com uma elevação de temperatura ainda maior, se deslocará sobre essa curva até que o gelo funde totalmente na temperatura correspondente ao ponto E1. Essa temperatura (Tfg) possibilita a obtenção direta da salinidade da solução que é lida diretamente no diagrama.

A inclusão A3, com o aquecimento a partir de Te, apresentará inicialmente a dissolução de todo o gelo, restando hidrohalita + líquido + vapor. Com a posterior elevação da temperatura essa inclusão vai se deslocando sobre a curva hidrohalita + líquido + vapor, até que toda hidrohalita sofra fusão no ponto E3. Também neste caso, a salinidade é lida diretamente no diagrama, considerando-se a temperatura de fusão da hidrohalita.

A inclusão A2 possui a própria composição do eutético do sistema (23,2 % em peso de NaCl) e passa diretamente para o campo Líquido + vapor, com a dissolução concomitante de hidrohalita e gelo. Sua salinidade representa a composição do próprio eutético.

A inclusão A4 está sendo tratada separadamente, por representar uma solução com alta salinidade, com cristais de NaCl estáveis à temperatura ambiente. Para a determinação da salinidade dessa inclusão deve ser feito um aquecimento para temperaturas superiores à do ponto A4. Num ponto intermediário B4, observa-se um arredondamento dos cristais de halita devido à sua dissolução parcial, estando presente ainda uma bolha de vapor de menor volume. O cristal de halita, no exemplo da Figura 7 irá atingir a curva halita + líquido + vapor no ponto C4, onde o sal dissolve totalmente e a solução passa para o campo líquido + vapor. Nesse caso, a salinidade obtida diretamente a partir da temperatura de dissolução da halita sobre a curva halita + líquido + vapor, fornecerá um valor bastante impreciso devido à alta inclinação da mesma. Assim, um valor mais preciso da composição do fluido deve ser obtido por meio da curva de solubilidade da halita (Figura 8).

Se em vez da halita a fase estável à temperatura ambiente for constituída por cristais de silvita (KCl), a salinidade da solução será obtida a partir da curva de solubilidade desse mineral (Figura 8).

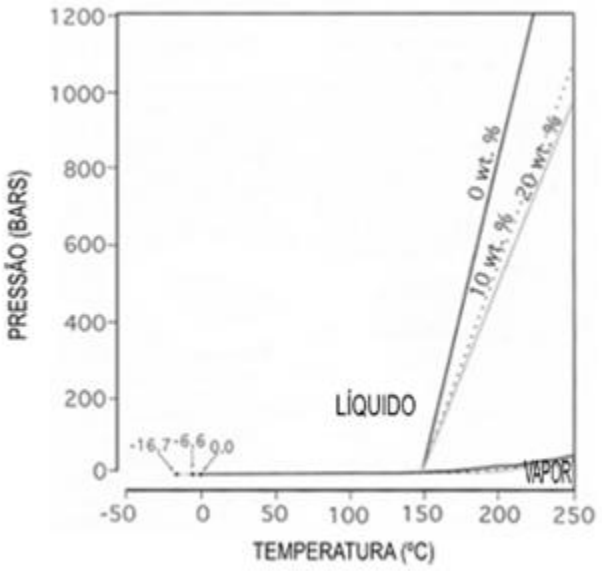

Figura 6 - Diagrama P-T de um sistema composto por H_2O e NaCl, mostrando a diferença nas posições das curvas de equilíbrio de fase L-V e também das isócoras, com adição de sal no sistema (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994);

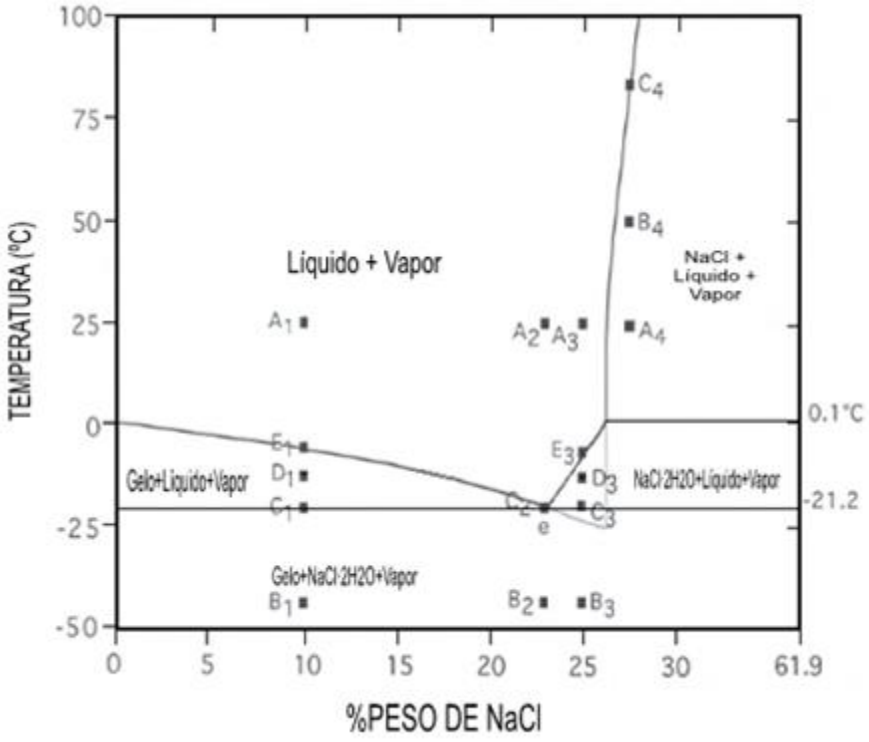

Figura 7 - Diagrama T-X para baixa temperatura e baixa salinidade, de um sistema composto por H_2O e NaCl (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994);

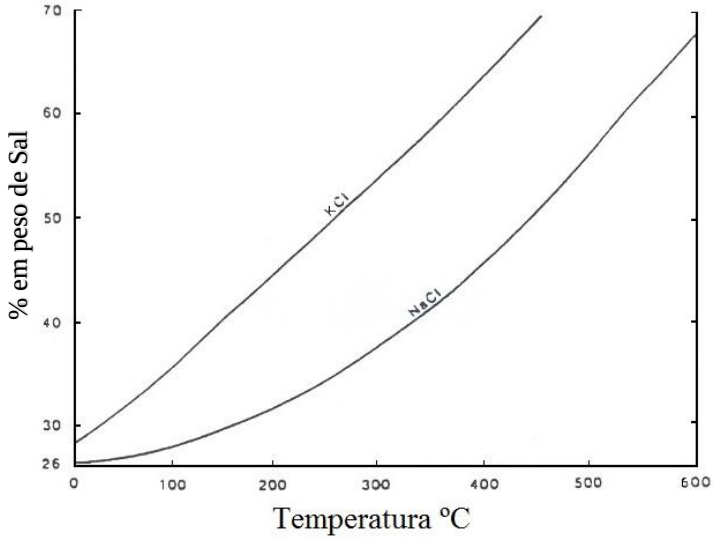

Figura 8 - Curvas de solubilidade para NaCl e KCl em solução aquosa (Modificado de Shepherd *et al.*, 1985);

MODO DE OCORRÊNCIA DE IF EM AMBIENTES DIAGENÉTICOS DE BAIXA E ALTA TEMPERATURA E SEUS COMPORTAMENTOS DEVIDO A REEQUILÍBRIOS POSTERIORES

Apenas com o uso da petrografia e sem recorrer à microtermometria, também é possível estudar as condições de aprisionamento e subsequente história térmica de assembleias de inclusões fluidas (assumindo que estas possuem formas e tamanhos diferentes), em contextos diagenéticos distintos. As principais caraterísticas de várias assembleias de inclusões fluidas aprisionadas em três ambientes diagenéticos diferentes, sendo eles, zona vadosa, zona freática de baixa temperatura (< 50ºC) e regiões de maiores temperaturas (>50ºC) são discutidas por Goldstein & Reynolds, (1994).

A zona vadosa está situada acima do nível freático e é uma zona mais porosa, visto que contem água e ar sob a pressão de uma atmosfera. As inclusões fluidas dessa zona são caracterizadas por serem monofásicas líquidas (diagnóstico de aprisionamento abaixo dos 50ºC sem qualquer tipo de reequilíbrio) e bifásicas (L+V) cujas fases apresentam razões altamente variáveis (Figura 9A). As inclusões bifásicas são aquelas que aprisionaram a solução aquosa junto ao ar presente nessa zona, representando um aprisionamento heterogêneo. Essas inclusões quando aquecidas no laboratório, irão homogeneizar em temperaturas muito variáveis, nenhuma delas significativa para caracterizar as condições iniciais de aprisionamento, uma vez que a bolha não é proveniente do equilíbrio entre as fases. Se essas inclusões são submetidas a um moderado aquecimento, por exemplo, durante um soterramento, algumas monofásicas podem sofrer reequilíbrio e apresentarem à temperatura ambiente uma bolha de vapor originalmente inexistente (Figura 9B). Com o aquecimento mais elevado, devido ao soterramento ou a anomalias térmicas, todas as inclusões fluidas aprisionadas poderão sofrer reequilíbrios por estiramento devido à dilatação inelástica do mineral (*stretching*) e à temperatura ambiente serão bifásicas (Figura 9C). As inclusões fluidas bifásicas que apresentam bolhas de maiores dimensões permanecem com uma pressão interna de uma atmosfera e representam as características iniciais do fluido nesta zona. As inclusões que desenvolveram uma fase vapor com o reequilíbrio irão possuir, à temperatura ambiente, uma pressão interna muito baixa, próxima ao vácuo, uma vez que com o posterior soerguimento e resfriamento seguirão a curva L-V como explicado anteriormente na Figura 4. Havendo ou não reequilíbrios o aprisionamento de fluidos nessa zona origina

inclusões bem características, com razões muito variáveis entre as fases líquida e vapor (L-V), podendo a bolha de vapor constituir a maior parte do volume da inclusão.

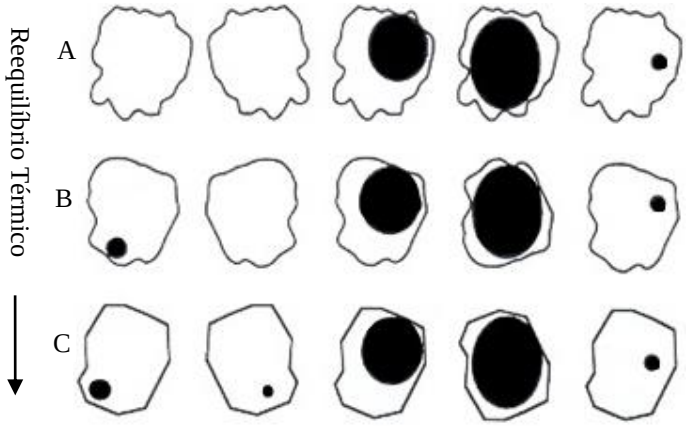

Figura 9 - Assembleia de inclusões fluidas em zona vadosa e respectivos comportamentos por reequilíbrio posterior (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994);

A zona freática de baixa temperatura (<50ºC) existe abaixo do nível freático e as inclusões fluidas são caracterizadas por soluções aquosas com uma única fase líquida (Figura 10A), no entanto, também podem conter pequenas quantidades de gases como CO_2 e CH_4. Se não ocorrer soterramento nem reequilíbrios térmicos as inclusões fluidas aquosas se apresentarão monofásicas (diagnóstico de aprisionamento em zonas freáticas de baixa temperatura) (Figura 10A). Com aquecimento, algumas ou todas as inclusões fluidas poderão sofrer reequilíbrios térmicos por *stretching* e o resultado será a coexistência de inclusões fluidas monofásicas e bifásicas (Figura 10B). Para as inclusões bifásicas, as proporções entre as fases líquida (L) e vapor (V) não variam muito; contudo, a fase vapor poderá variar desde bem pequena até cerca de 15% do volume da inclusão, devido aos reequilíbrios posteriores. Porém, se o aquecimento continuar para temperaturas mais elevadas, todas as inclusões fluidas sofrerão reequilíbrio e à temperatura ambiente serão bifásicas, também com razões L-V pouco variáveis (Figura 10C). A pressão interna das inclusões será próxima ao vácuo, no caso das constituídas apenas por soluções aquosas, ou mais elevada, quando também estiverem presentes voláteis como, por exemplo o CO_2 ou o CH_4.

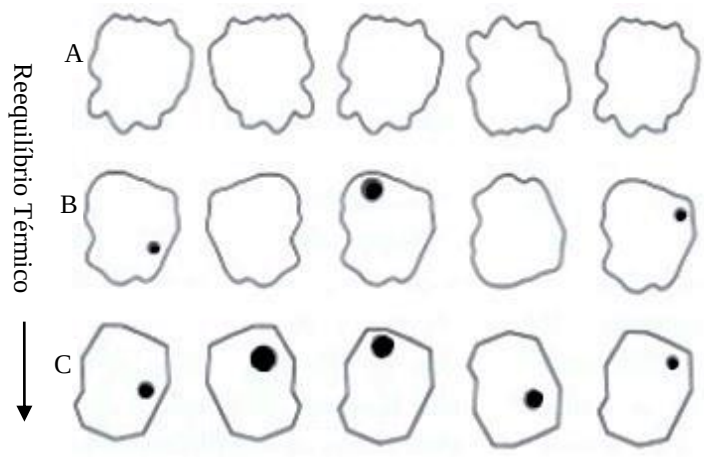

Figura 10 - Assembleia de Inclusões fluidas em zona freática de baixa temperatura e respectivos comportamentos por reequilíbrio posterior (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994);

A região de temperaturas elevadas (> 50ºC) ocorre em uma profundidade maior onde o pacote sedimentar está sujeito a pressões mais elevadas e a um soterramento mais intenso. As inclusões aprisionadas nessa regiões tambem são dominadas por soluções aquosas e constituídas apenas por uma única fase líquida, embora possam existir sistemas com a presença de alguns gases. Devido ao soerguimento, consequente resfriamento e sem reequilíbrio, todas as inclusões fluidas apresentarão à temperatura ambiente fase vapor com volume inferior a 15% do volume da inclusão (Figura 11A). Essas inclusões terão razões entre L-V muito semelhantes (diagnóstico de aprisionamento em regiões de elevadas temperaturas). Com o aquecimento por soterramento posterior ou anomalias térmicas, todas as inclusões permanecerão bifásicas e algumas terão bolhas maiores devido a reequilíbrios por estiramento; assim a razão L-V será menor do que aquelas que não sofreram reequilíbrios (Figura 11B). Como o reequilíbrio atua de modo diferente em cada uma das inclusões fluidas, vão existir diferenças nas razões entre as fases de equilíbrio líquido e vapor presentes no sistema. De modo análogo ao caso anterior a pressão interna nas inclusões fluidas vai ser próxima ao vácuo ou mais alta se no sistema estiverem presentes outros voláteis (CO_2, CH_4).

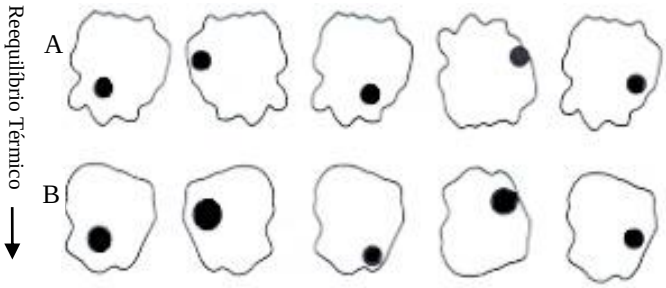

Figura 11 - Assembleia de inclusões fluidas em uma região de elevadas temperaturas (>50ºC) e respectivos comportamentos por reequilíbrio posterior (Modificado de Goldstein & Reynolds, 1994);