



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

SILAS ALEXANDRIA COSTA

USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA E IMAGEAMENTO
HIPERESPECTRAL NA ANÁLISE DO SISTEMA PETROLÍFERO IRATI-RIO BONITO,
BACIA DO PARANÁ

CAMPINAS

2024

SILAS ALEXANDRIA COSTA

USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA E IMAGEAMENTO
HIPERESPECTRAL NA ANÁLISE DO SISTEMA PETROLÍFERO IRATI-RIO BONITO,
BACIA DO PARANÁ

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM GEOCIÊNCIAS NA ÁREA DE
GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ROBERTO DE SOUZA FILHO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO SILAS ALEXANDRIA COSTA E
ORIENTADA PELO PROF. DR. CARLOS ROBERTO
DE SOUZA FILHO

CAMPINAS

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

C823u Costa, Silas Alexandria, 1992-
Uso da espectroscopia de reflectância e imageamento hiperespectral na análise do sistema petrolífero Irati-Rio Bonito, Bacia do Paraná / Silas Alexandria Costa. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Carlos Roberto de Souza Filho.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Geociências.

1. Carbonatos. 2. Hidrocarbonetos. 3. Espectroscopia de reflectância. 4. Imagem hiperespectral. I. Souza Filho, Carlos Roberto de, 1965-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Geociências. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Reflectance spectroscopy and hyperspectral imaging applied to the analysis of the irati-Rio Bonito petroleum system, Paraná Basin

Palavras-chave em inglês:

Carbonates

Hydrocarbons

Reflectance spectroscopy

Hyperspectral imaging

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora:

Carlos Roberto de Souza Filho [Orientador]

Diego Fernando Ducart

Washington de Jesus Sant'Anna da Franca Rocha

Data de defesa: 28-06-2024

Programa de Pós-Graduação: Geociências

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4937-4041>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4807648712482177>



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

AUTOR: Silas Alexandria Costa

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA E IMAGEAMENTO
HIPERESPECTRAL NA ANÁLISE DO SISTEMA PETROLÍFERO IRATI-RIO BONITO,
BACIA DO PARANÁ**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho

Aprovado em: 28 / 06 / 2024

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho - Presidente

Prof. Dr. Diego Fernando Ducart

Prof. Dr. Washington de Jesus Sant'Anna da Franca Rocha

A Ata de Defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora consta no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 28 de junho de 2024.

SÚMULA/BIOGRAFIA

Silas Alexandria Costa foi formado e incorporado como militar da Força Aérea Brasileira em 2011, atuando em associação ao Esquadrão de Comando da Base Aérea de Salvador e recebendo reconhecimento de Honra ao Mérito do Ministério da Defesa por excelente atividade e comportamento modelar em 2014. Recebeu o diploma de técnico em geologia pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia e o diploma de bacharel em geologia pela Universidade Federal da Bahia, respectivamente em 2012 e 2018. Em 2020, ingressou na Universidade Estadual de Campinas buscando o título de mestre em geociências. Algumas das suas principais experiências acadêmicas e de mercado foram como bolsista (CNPq, ANM, ANP); tutor, supervisor, tirocinista, assessor de projetos e analista. Durante alguns anos foi membro da Geoscience & Remote Sensing Society, sociedade técnica do Institute of Electrical and Electronics Engineers; International Society for Photogrammetry and Remote Sensing e Associação de Especialistas Latinoamericanos em Sensoriamento Remoto. Hodiernamente, concebe projetos na área de gerência de recursos naturais.

DEDICATÓRIA

À minha Mãe
in memoriam

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente agradecido ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho pela oportunidade de realizar o projeto e pela sua contínua cooperação, supervisão, amparo técnico e disponibilidade ao longo do mestrado. Ademais, agradeço por ter cumprido com integridade o seu papel, sempre apresentando novas ideias, sem as quais este trabalho não teria se concretizado.

Ofereço meus agradecimentos ao Dr. Saeid Asadzadeh e ao Dr. Diego Ducart por terem respondido atenciosa e pacientemente a algumas das minhas dúvidas desde o início das etapas iniciais da pesquisa.

Sou extremamente grato aos colegas Dr. Áquila Mesquita e Dra. Rebecca Scafutto por cederem apoio e despenderem constante adminículo e coadjuvação, sobretudo durante as etapas de campo e pós-campo.

Transmito meus sinceros agradecimentos aos colegas mestres Mateus Miranda, Najlah Zeitoum, Priscila Martins, Samara Medeiros, Thais Murer e Thiago Rivaben pelas atitudes de companheirismo desempenhadas dentro do âmbito acadêmico.

Me sinto em débito pelo encorajamento que recebi da minha família durante minha caminhada pela Unicamp.

Apoio Financeiro

O presente trabalho foi realizado com apoio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP 19.1, processo nº 042919.

EPÍGRAFE

“...no hay memoria a quien el tiempo no acabe, ni dolor que muerte no le consuma”

Miguel de Cervantes

RESUMO

A utilização em conjunto de tecnologias baseadas em espectroscopia de reflectância e imageamento hiperespectral pode oferecer um desempenho vantajoso na caracterização de alvos de superfície dentro e fora do ambiente de laboratório. Apesar de englobar um grupo de recursos altamente aplicáveis, poucas referências discorrem de maneira direta e atualizada sobre as potencialidades destes instrumentos integrados no contexto de reservatórios de hidrocarbonetos no Brasil. A Bacia do Paraná, que contém uma das maiores reservas de folhelhos betuminosos do mundo, abriga uma série de afloramentos arquétipos dentro da Formação Irati, o que inclui extensas sucessões de carbonatos e rochas pelíticas. Desta forma, nesta pesquisa foram utilizados alguns sistemas sensores no estudo de amostras selecionadas de afloramentos do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, análogos ao pré-sal, tendo em vista desenvolver um trabalho de descrição do processo de análise espectral primária que demonstre as potencialidades e barreiras encontradas numa aplicação prática neste âmbito. Além de espectrorradiômetro, este trabalho incorporou o uso de instrumentos de espectroscopia de imageamento, cujos produtos são amostras de superfície configuradas em matrizes de vasta cobertura espectral (*visible and near-infrared to short-wave infrared*, 0,4-2,5 μm). Alguns atributos das tecnologias utilizadas durante este estudo são evidenciados por meio da: (i) identificação de hidrocarboneto em mistura mineral, de maneira automatizada, num universo de dezenas de amostras; (ii) observação de mudanças na abundância relativa entre misturas minerais, de maneira clara através da leitura dos espectros; (iii) exibição de modelos minerais de superfície coloridos, de fácil leitura para o leitor/intérprete; (iv) detecção de variações mínimas de composição química, como o aumento do teor de gipsita em mistura com dolomita, ou a detecção fina de argilominerais magnesianos misturados à dolomita, o que é imperceptível ao olho nu. A partir desta abordagem, demonstra-se que as tecnologias utilizadas neste estudo podem ser um componente adequado na confecção de modelos preditivos para exploração de hidrocarbonetos, pois amplia a eficiência na definição de atributos qualitativos e semiquantitativos.

Palavras-chave: Carbonatos; hidrocarbonetos; espectroscopia de reflectância; imagem hiperespectral.

ABSTRACT

The combined use of technologies based on reflectance spectroscopy and hyperspectral imaging can offer advantageous performance in the characterization of surface targets inside and outside the laboratory environment. Despite encompassing a group of highly applicable resources, few references discuss in a direct and up-to-date manner the potential of these integrated instruments in the context of hydrocarbon reservoirs in Brazil. The Paraná Basin, which contains one of the world's largest reserves of bituminous shales, hosts a series of archetypal outcrops within the Irati Formation, which includes extensive successions of carbonates and pelitic rocks. Thus, in this research, some sensor systems were used in the study of selected samples from outcrops of the Irati-Rio Bonito Petroleum System, analogous to the pre-salt, with a view to developing a work describing the primary spectral analysis process that demonstrates the potential and barriers encountered in a practical application in this area. In addition to the spectroradiometer, this work incorporated the use of imaging spectroscopy instruments, whose products are surface samples configured in arrays with wide spectral coverage (visible and near-infrared to short-wave infrared, 0.4-2.5 μm). Some attributes of the technologies used during this study are evidenced by: (i) identification of hydrocarbons in mineral mixtures, in an automated manner, in a universe of dozens of samples; (ii) observation of changes in relative abundance between mineral mixtures, clearly through the reading of the spectra; (iii) display of colored surface mineral models, easy to read for the reader/interpreter; (iv) detection of minimal variations in chemical composition, such as the increase in gypsum content in a mixture with dolomite, or fine detection of magnesian clay minerals mixed with dolomite, which is imperceptible to the naked eye. From this approach, it is demonstrated that the technologies used in this study can be an adequate component in the creation of predictive models for hydrocarbon exploration, as it increases the efficiency in defining qualitative and semi-quantitative attributes.

Keywords: Carbonates; hydrocarbons; reflectance spectroscopy; hyperspectral imaging.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: ASPECTOS INTRODUTÓRIOS.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	16
3. OBJETIVOS.....	17
4. ÁREA DE ESTUDO.....	18
REFERÊNCIAS	20
CAPÍTULO 2: CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA	22
1. GEOLOGIA REGIONAL.....	22
1.1 Bacia do Paraná.....	22
2. GEOLOGIA LOCAL	26
2.1 Formação Irati.....	26
2.1.1 Membro Taquaral.....	28
2.1.2 Membro Assistência.....	28
REFERÊNCIAS	30
CAPÍTULO 3: ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA APLICADA A CARBONATOS, MINERAIS SECUNDÁRIOS ASSOCIADOS E HIDROCARBONETOS: FUNDAMENTOS E POTENCIAL	34
1. HISTÓRICO.....	35
1.1 Carbonatos.....	35
1.2 Hidrocarbonetos.....	36
1. CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS	38
2.1 Carbonatos.....	38
2.2 Minerais secundários associados.....	41
2.2.1 Esmectitas	42
2.2.2 Caulinita	43
2.2.3 Óxidos de ferro.....	44
2.2.4 Gipsita.....	46
2.3 Hidrocarbonetos	46
3 ALCANCE E POTENCIAL NO CONTEXTO DE RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS DE PETRÓLEO	48
3.1 Aplicações em campo.....	48

3.2 Aplicações em laboratório.....	50
4 OBSTÁCULOS NA CARACTERIZAÇÃO DE ALVOS	53
REFERÊNCIAS	54
CAPÍTULO 4: INTEGRAÇÃO DE DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA E DE IMAGEAMENTO NO ESTUDO DO SISTEMA PETROLÍFERO IRATI-RIO BONITO, BACIA DO PARANÁ, BRASIL	63
1. INTRODUÇÃO.....	63
2. GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO	66
• <i>Pedreira Partecal</i>	67
3. MATERIAIS.....	72
4. MÉTODOS	73
4.1 Espectroscopia de Reflectância com Sensor Não-Imageador	73
4.1.1 Aquisição	73
4.1.2 Processamento dos Dados	74
4.2 Imageamento Hiperespectral	75
4.2.1 Aquisição	75
4.2.2 Processamento dos Dados	76
4.2.2.1 Introdução.....	76
4.2.2.2 Obtenção de valores de reflectância de superfície.....	78
4.2.2.3 Redução da dimensionalidade dos dados	79
4.2.2.4 Bibliotecas espectrais e extração de <i>endmembers</i>	79
4.2.2.5 Processamento espectral	79
• <i>Minimum Noise Fraction (MNF)</i>	80
• <i>Pixel Purity Index (PPI)</i>	80
• <i>Remoção do continuum</i>	80
• <i>Detecção das feições de absorção</i>	81
• <i>Regiões de Interesse (ROIs)</i>	81
• <i>Classificação espectral</i>	81
5 RESULTADOS: ANÁLISE ESPECTRAL EM LABORATÓRIO COM OS SENSORES ASD E HYSPEX	83
5.1 Análise das amostras	83
6 DISCUSSÕES.....	113
• <i>Minerais carbonáticos</i>	113

• <i>Metamorfismo de contato e minerais magnesiano</i>	115
• <i>Sobre a gênese dos minerais e HC</i>	117
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	120
REFERÊNCIAS.....	122

CAPÍTULO 1: ASPECTOS INTRODUTÓRIOS

1. INTRODUÇÃO

As tecnologias atuais baseadas em espectroscopia de reflectância são capazes de gerar um grande volume de informação na caracterização de uma variedade de alvos envolvidos no campo da geologia exploratória (Baissa *et al.*, 2011; Haest *et al.*, 2012; Okyay e Khan, 2016; Snyder *et al.*, 2016; Booyesen *et al.*, 2019).

A prática de integração de dados de instrumentos de espectroscopia de reflectância pode proporcionar uma composição de dados robustos na análise de reservatórios de petróleo (Pringle *et al.*, 2006; Krupnik *et al.*, 2016). Neste contexto, uma série de parâmetros petrofísicos e outras informações úteis podem ser inferidas com o auxílio destas tecnologias, a saber: (i) tamanho dos grãos, textura, porosidade, grau de empacotamento, diversidade mineralógica e pureza química das rochas; (ii) conteúdo de matéria orgânica em pacotes sedimentares; (iii) halos gerados por metamorfismo de contato; (iv) distribuição espacial da porosidade secundária em fácies carbonáticas; (v) processos de dolomitização, entre outras possibilidades (Gaffey, 1984, 1986; Crowley, 1986; Hunt e Salisbury, 1971; Van der Meer, 1995).

A espectroscopia de reflectância e o imageamento hiperespectral proporcionam, por exemplo, a caracterização de grande parte da mineralogia de rochas carbonáticas e de vários dos seus constituintes minerais acessórios, incluindo argilominerais e sulfatos. É igualmente possível detectar, mapear e quantificar constituintes de hidrocarbonetos (HCs) através das feições de absorção diagnósticas no infravermelho (Ellis *et al.*, 2001; Winkelmann, 2005; Smailbegovic *et al.*, 2009; Asadzdeh e Souza Filho, 2016). Partindo disto, no âmbito da exploração, é possível incrementar um conjunto pré-existente de dados de perfis de subsuperfície, dados geofísicos, etc.

O petróleo e o gás natural são os recursos energéticos mais requisitados do planeta. Mesmo diante de uma forte tendência atual de eletrificação de meios de transporte e adoção de energias renováveis, estima-se que pelo menos até o ano de 2040, os HCs ainda serão as matrizes energéticas mais consumidas no mundo (Oil & Gas Journal, 2017). Neste contexto, o estudo de reservatórios carbonáticos tem uma posição de destaque, visto que até 50% das reservas mundiais de HCs estão contidas nestes reservatórios (Ford, 2007).

Vários detalhes cruciais para o sucesso em locações e prevenção de problemas operacionais durante a perfuração de poços em complexos carbonáticos podem não ser cobertos somente pelas informações combinadas de testemunhos de sondagem, perfis de poço

e sísmica. Técnicas de espectroscopia de reflectância e imageamento hiperespectral podem preencher as lacunas nas escalas suprapoço e subsísmica com dados substanciais e portanto, proporcionar informações de grande importância na construção e aprimoramento de modelos de reservatórios, incluindo sistemas carbonáticos análogos.

No Brasil, existem inúmeras bacias sedimentares que abrigam sequências de sistemas carbonáticos, podendo estas serem, sob algum ponto de vista, consideradas como análogas de outros sistemas de interesse. O estudo mais aprofundado e em maior escala de análogos brasileiros (*i.e.*, por variadas instituições de pesquisa) se deu a partir da segunda década do século XXI. Isso ocorreu principalmente porque a compreensão destes sistemas é fundamental no melhor entendimento dos mais importantes reservatórios de HCs na margem continental sul-americana (*i.e.*, o pré-sal). Desta forma, pormenorizar tais sistemas análogos é um primeiro passo para futuras contribuições na criação de modelos de fluxo de fluidos em reservatórios carbonáticos, por exemplo, o que pode aumentar a probabilidade de acerto nas locações e prevenir problemas operacionais durante a perfuração de poços.

O presente trabalho destinou-se a abordar o alcance e a aplicabilidade combinada de espectrorradiômetro e instrumentos imageamento hiperespectral numa análise de amostras de mão. Um estudo de caso contextualizado num cenário de sequências sedimentares carbonáticas corroborou no entendimento da aplicação de algumas das técnicas mais modernas de aquisição e processamento de dados destas tecnologias em programas de exploração petrolífera.

Embora o emprego dos equipamentos utilizados neste trabalho possa ser estendido para o campo, este estudo restringiu-se ao ambiente de laboratório. Dentre os produtos finais, são apresentados assinaturas espectrais e alguns mapas minerais de superfície de amostras de mão, os quais favorecem a visualização da disposição espacial de minerais, bem como a distinção da abundância relativa entre misturas minerais.

Apesar de englobar um grupo de recursos altamente aplicáveis, poucas referências discorrem de maneira direta e atualizada sobre as potencialidades de tecnologias de espectroscopia de reflectância e imageamento hiperespectral combinadas para o estudo e caracterização de reservatórios de HCs no Brasil. A partir da presente abordagem, demonstra-se que a aplicação desta técnica pode ser um expressivo componente na confecção de modelos preditivos para exploração de HCs, pois amplia a eficiência na definição de atributos qualitativos e semiquantitativos de alvos.

2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Na presente dissertação, são apresentados quatro itens principais, dispostos como capítulos: (i) aspectos introdutórios; (ii) configuração geológica; (iii) fundamentação teórica e (iv) artigo.

No primeiro capítulo, são apresentados os aspectos introdutórios, tais como a justificativa e a relevância da pesquisa, os objetivos e a área de estudo. O segundo capítulo aborda os pontos de destaque das características geológicas gerais da região de estudo. O terceiro capítulo apresenta um compêndio a respeito dos princípios físicos envolvidos na aquisição dos dados e o potencial das tecnologias baseadas em espectroscopia de reflectância. O último capítulo, em formato de artigo, discorre principalmente sobre os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho, os resultados, as discussões e as considerações finais do estudo. As referências utilizadas ao longo do texto são apresentadas ao final de cada capítulo.

3. OBJETIVOS

Como objetivo principal, este trabalho visa testar métodos de espectroscopia de reflectância e imageamento em sequências sedimentares visando sua caracterização espectro-mineralógica.

Os objetivos específicos são:

- (i) Explorar um fluxo de trabalho otimizado para aquisição, classificação e integração de dados de espectroscopia de reflectância e imageamento hiperespectral obtidos em laboratório;
- (ii) Contribuir no entendimento da aplicação de dados de espectroscopia de reflectância e imageamento hiperespectral em programas de exploração petrolífera, através do estudo de sequências sedimentares no Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito.

4. ÁREA DE ESTUDO

A Bacia do Paraná, detentora da maior reserva de folhelhos betuminosos do Brasil e uma das maiores do mundo (Silva, 2007), abarca o Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito. Este sistema apresenta uma série de afloramentos arquétipos com extensas sucessões de carbonatos, por vezes intrudidos por corpos magmáticos, o que estruturalmente pode ser interessante para estudo como análogo. Do referido Sistema, foram coletadas amostras que são o objeto de estudo deste trabalho.

A área estudada (Figura 1.1) encontra-se na região Centro-Leste do Estado de São Paulo, nos entornos da cidade de Rio Claro.

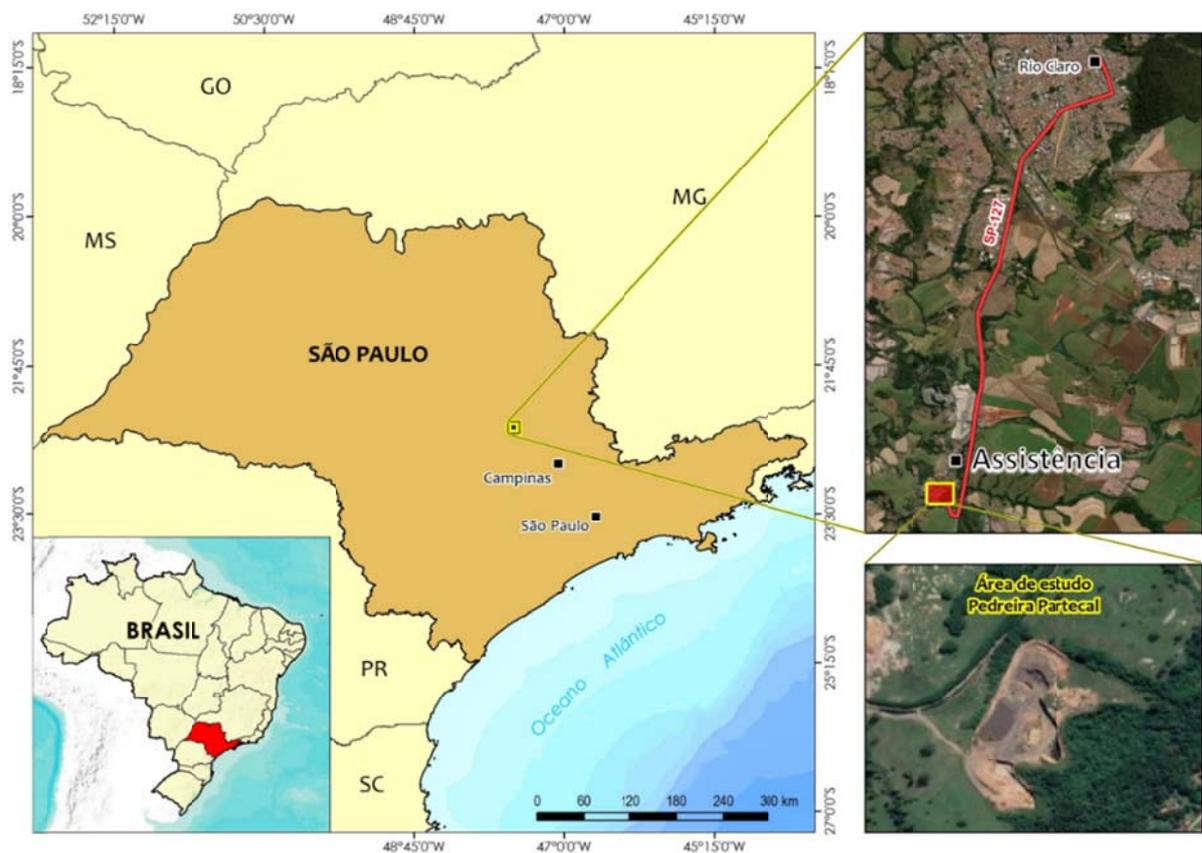


Figura 1.1 - Mapa de situação e acesso.

O acesso à área de estudo a partir do centro de Rio Claro, se dá pela Rodovia SP-127 (Rodovia Fausto Santo Mauro), percorrendo uma distância aproximada de 8,5 km no sentido sul, em direção a Piracicaba, e chegando até o distrito de Assistência (Figura 1.1). As localidades selecionadas expõem sequências do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito em seções verticais arquétipo, com baixo grau de meteorização, compostas por rochas carbonáticas e folhelhos.

As sequências de rochas estudadas constituem duas frentes de lavra da Pedreira

Partecal, conforme demonstrado na Figura 1.2. As atividades de mineração ocasionam uma mudança muito dinâmica na disposição dos afloramentos. Desta maneira, é importante ressaltar que o estudo foi realizado em bancadas aflorantes entre os dias 25 e 29 de agosto de 2021. A concessão de lavra pertence à empresa Partecal Partezani, que baseia suas atividades na extração de dolomito e calcário dolomítico.

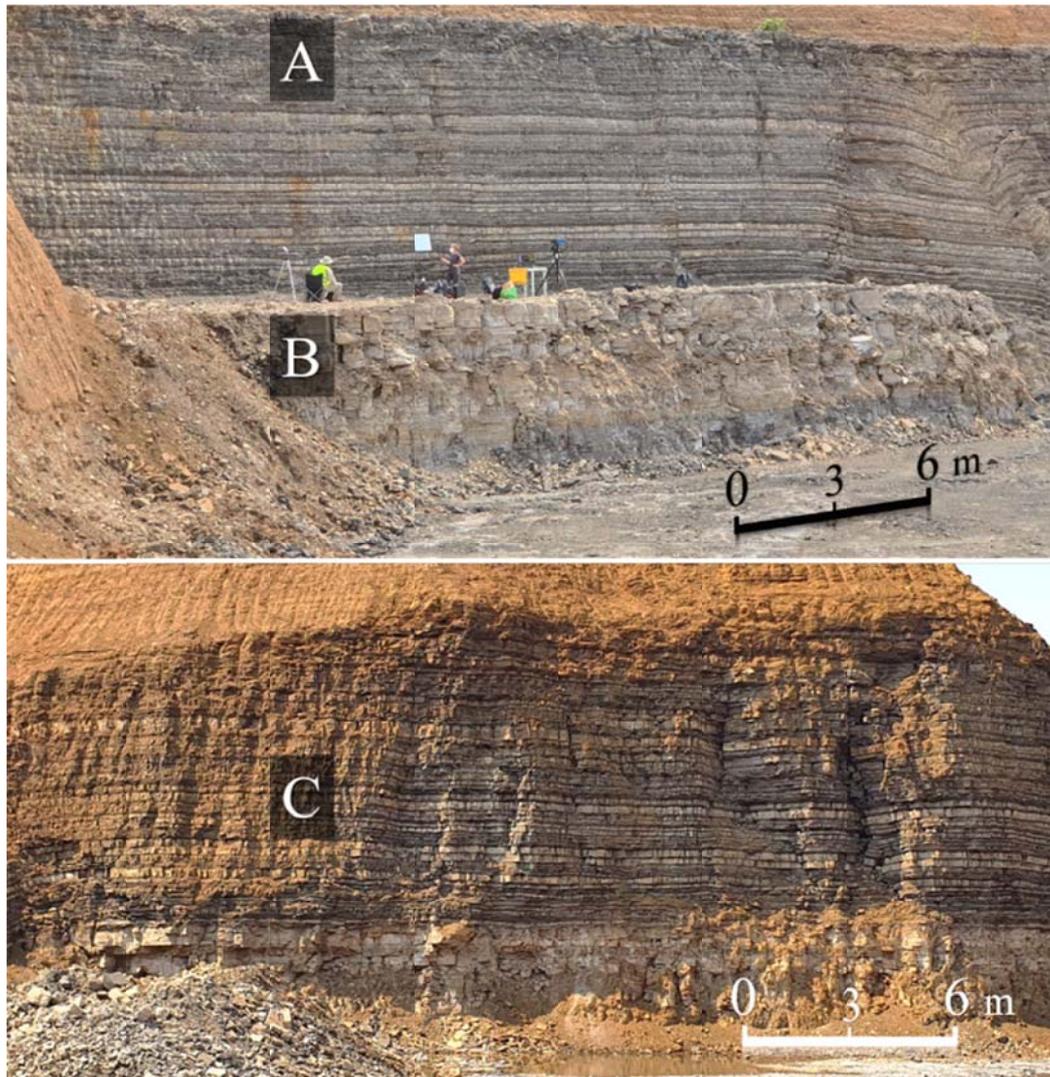


Figura 1.2 - Registro dos dias 26 e 27 de agosto de 2021 na Pedreira Partecal. (A) e (B) compõem uma frente de lavra; (C) compõe uma outra frente de lavra.

REFERÊNCIAS

- ASADZADEH, S.; SOUZA FILHO, C. R. de. Investigating the capability of WorldView-3 superspectral data for direct hydrocarbon detection. *Remote Sensing of Environment*, v. 173, p. 162-173, 2016.
- BAISSA, R. *et al.* Using HySpex SWIR-320m hyperspectral data for the identification and mapping of minerals in hand specimens of carbonate rocks from the Ankloute Formation (Agadir Basin, Western Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, v. 61, n. 1, p. 1-9, 2011.
- BOOYSEN, R. *et al.* The potential of multi-sensor remote sensing mineral exploration: examples from Southern Africa. In: *IGARSS 2019-2019 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*. IEEE, 2019. p. 6027-6030.
- CROWLEY, J. K. Visible and near-infrared spectra of carbonate rocks: Reflectance variations related to petrographic texture and impurities. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 91, n. B5, p. 5001-5012, 1986.
- ELLIS, J. M.; DAVIS, H. H.; ZAMUDIO, J. A. Exploring for onshore oil seeps with hyperspectral imaging. *Oil and Gas Journal*, v. 99, n. 37, p. 49-58, 2001.
- FORD, D. Jovan Cvijić and the founding of karst geomorphology. *Environmental Geology*, v. 51, n. 5, p. 675-684, 2007.
- GAFFEY, S. J. Spectral reflectance of carbonate minerals and rocks in the visible and near-infrared (0.35-2.55 μm): Application in carbonate petrology. Tese de Doutorado. 236 pp., Univ. of Hawaii, Honolulu, 1984.
- GAFFEY, S. J. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 μm); calcite, aragonite, and dolomite. *American Mineralogist*, v. 71, n. 1-2, p. 151-162, 1986.
- HAEST, M. *et al.* Quantitative mineralogy from infrared spectroscopic data. I. Validation of mineral abundance and composition scripts at the Rocklea channel iron deposit in Western Australia. *Economic Geology*, v. 107, n. 2, p. 209-228, 2012.
- HUNT, G. R.; SALISBURY, J. W. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. II. Carbonates. *Modern Geology*, v. 2, p. 23-30, 1971.
- KRUPNIK, Diana *et al.* Study of Upper Albian rudist buildups in the Edwards Formation using ground-based hyperspectral imaging and terrestrial laser scanning. *Sedimentary Geology*, v. 345, p. 154-167, 2016.

- OIL & GAS JOURNAL, (OGJ editors). EIA: World energy consumption to increase 28% by 2040. Houston, 2017. Disponível em: <www.ogj.com/articles/2017/09/eia-world-energy-consumption-to-increase-28-by-2040.html>. Acesso em: 19 abr. 2021.
- OKYAY, U.; KHAN, S. D. Remote detection of fluid-related diagenetic mineralogical variations in the Wingate Sandstone at different spatial and spectral resolutions. *International journal of applied earth observation and geoinformation*, v. 44, p. 70-87, 2016.
- PRINGLE, J. K. *et al.* Virtual outcrop models of petroleum reservoir analogues: a review of the current state-of-the-art. *First break*, v. 24, n. 3, 2006.
- SILVA, C. G. A. Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná. 2007.
- SMAILBEGOVIC, A. *et al.* Spectroscopic and hyperspectral evaluation of possible hydrocarbon occurrences in estuarine sediments, North Charleston, South Carolina, USA. In: 2009 First Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing. IEEE, 2009. p. 1-5.
- SNYDER, C. J. *et al.* Thin-bedded reservoir analogs in an ancient delta using terrestrial laser scanner and high-resolution ground-based hyperspectral cameras. *Sedimentary Geology*, v. 342, p. 154-164, 2016.
- VAN DER MEER, F. Spectral reflectance of carbonate mineral mixtures and bidirectional reflectance theory: Quantitative analysis techniques for application in remote sensing. *Remote Sensing Reviews*, v. 13, n. 1-2, p. 67-94, 1995.
- WINKELMANN, K. H. On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil. 2005. Tese de Doutorado. BTU Cottbus-Senftenberg.

CAPÍTULO 2: CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA

1. GEOLOGIA REGIONAL

A área de estudo, objeto deste trabalho, está inserida na margem NE da Bacia do Paraná (Figura 2.1). Morfologia, estrutura, evolução tectônica, estratigrafia de sequências e outros aspectos referentes a esta bacia são abordados por vários autores de maneira abundante (e.g., Soares 1974; Zalán *et al.*, 1990; Riccomini 1992; Hachiro *et al.*, 1993; Hachiro e Coimbra 1993; Assine *et al.*, 1994; Zaine 1994; Hachiro 1996; Sousa, 1997, 2002; Assine *et al.*, 1998; Milani e Ramos 1998; Milani e Zalán 1999; Quintas *et al.*, 1999; Milani e Thomaz Filho 2000). Posto isto, este tópico expõe uma síntese da literatura com respeito à configuração geológica regional.

1.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma extensa depressão intracratônica desenvolvida completamente sobre crosta continental e localizada na parte centro-leste da América do Sul. Possui profundidade de mais de 7.000 m em seu depocentro, dentre os quais, 5.500 m são de rochas sedimentares, incluindo algumas sucessões com características de rochas geradoras e outras com atributos de reservatório (Morelato, 2017).

Pacotes de rochas sedimentares e basaltos do Paleozoico ao Cenozoico cobrem cerca de 1.600.000 km². Aproximadamente 1.100.000 km² da bacia encontra-se dentro dos limites do Brasil, enquanto que a área restante se atém aos países vizinhos Paraguai, Argentina e Uruguai. É considerada uma bacia simétrica e apresenta uma feição elíptica em direção NNE-SSW, eixo paralelo ao Rio Paraná (Milani, 1997; Milani *et al.*, 2007; Cioccarri e Mizusaki 2019).

A Bacia segue uma estrutura pré-existente do embasamento pré-cambriano e demonstra traços estruturais expressivos, tais como os Arcos de Ponta Grossa e Rio Grande e o Sinclinal de Torres (Milani, 1997; Milani e Ramos, 1998; Milani, 2007). O embasamento da bacia do Paraná é formado por segmentos cratônicos (arqueanos e paleoproterozoicos) limitados por faixas móveis neoproterozoicas de grande extensão, interpretados como suturas tectônicas originadas durante a Orogênese Brasileira-Panafricana (Milani, 1997; Hasui, 2010). A evolução da Bacia do Paraná está ligada a uma fase pós-Brasileira de estabilização e acomodação tectônica, iniciada no Neo-Ordoviciano e encerrada no Cretáceo Superior (Milani *et al.*, 2007).

O registro tectonoestratigráfico sugere a interação de eventos orogênicos nas

bordas da Placa Sul-americana, com fenômenos epirogênicos marcados por épocas de subsidência, soerguimento e magmatismo no interior da placa (Milani e Ramos, 1998).

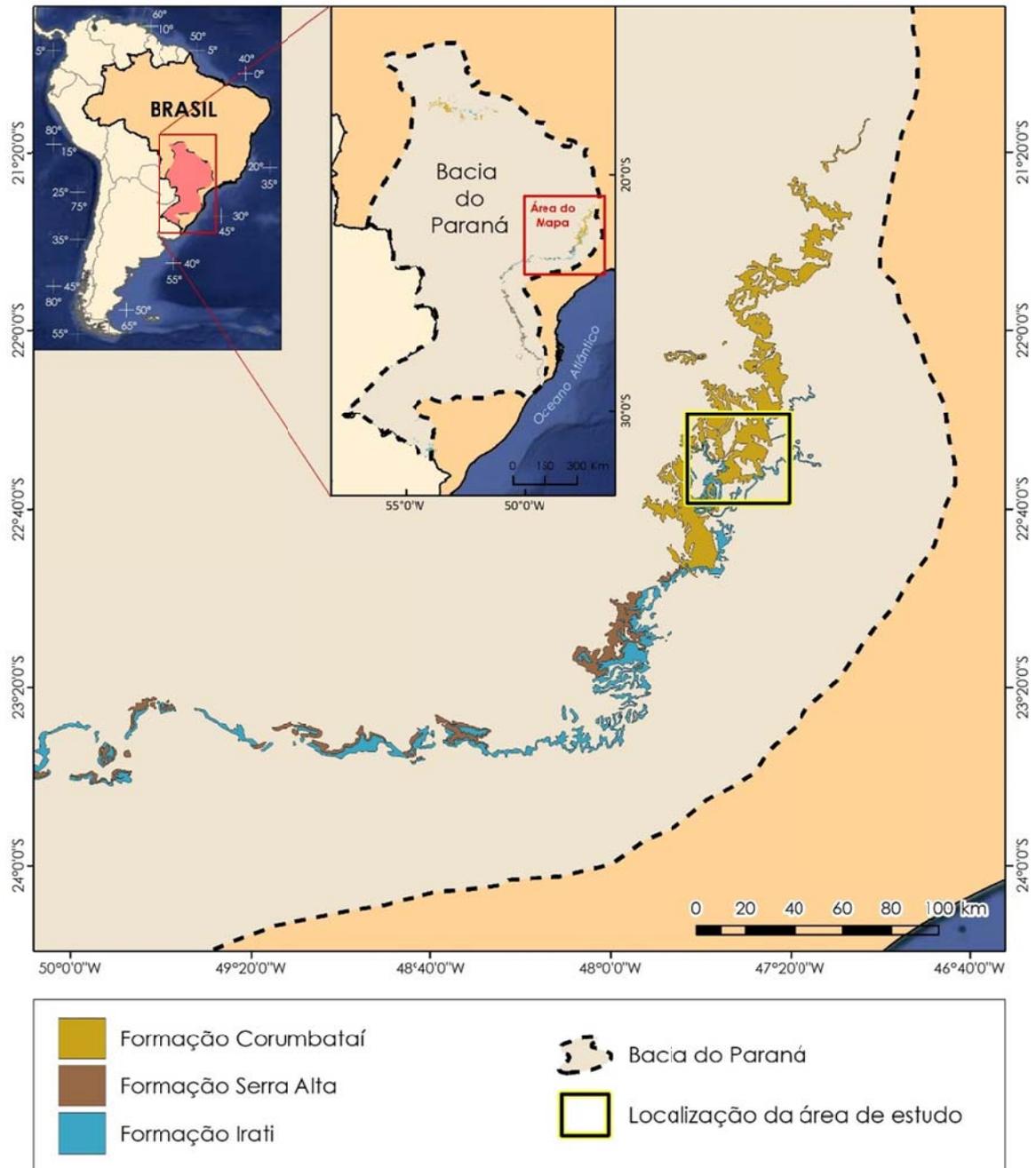


Figura 2.1 - Bacia do Paraná. Em destaque, a margem NE da Bacia, a formação Irati e as formações Corumbataí e Serra Alta, como referência de contato (adaptado de Perrotta *et al.*, 2006).

No seu contexto litoestratigráfico, a Bacia apresenta uma grande manifestação de vulcanismo fissural ocorrida em região continental a partir da abertura do Atlântico Sul durante o Jurássico-Cretáceo (Thomaz Filho *et al.*, 2000). O início da abertura continental foi

caracterizado pelo predomínio de derrames e secundariamente soleiras, os quais geraram um efeito térmico nas rochas encaixantes sedimentares. Este evento resultou no empilhamento de até 2.000 m de lavas sobre sedimentos, além de intrudir-se por entre os mesmos (Milani e Thomaz Filho, 2000). Desta maneira, aproximadamente 2/3 do volume da bacia é coberta por rochas ígneas, reconhecida como Província Magmática Paraná-Etendeka (Hawkesworth *et al.*, 2000). Na Bacia do Paraná, este evento em 130 Ma corresponde à Formação Serra Geral (Cioccarri e Mizusaki 2019).

Baseando-se em critérios cronológicos e individualizados por superfícies de discordância regional, a Bacia do Paraná foi subdividida em seis supersequências (Vail *et al.*, 1977; Milani, 1997; Milani e Ramos, 1998), dentre as quais, no contexto deste trabalho, destaca-se a Supersequência Gondwana I (Figuras 2.2 e 2.3). Formada no Carbonífero-Eocretáceo, esta é a supersequência que possui o maior volume de rochas sedimentares da bacia, alcançando até 2.500 m. Engloba o Grupo Itararé e as Formações Dourados, Tatuí, Rio Bonito, Palermo, Irati, Corumbataí, Serra Alta, Teresina, Piramboia, Rio do Rasto e Sanga do Cabral.

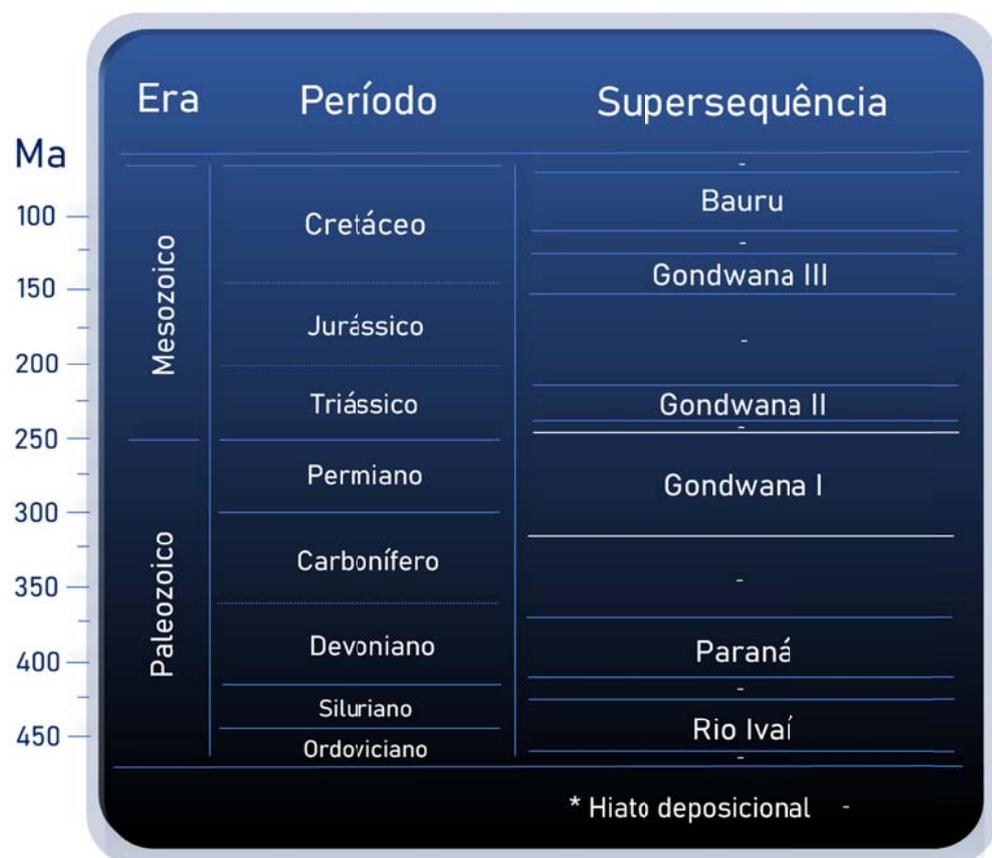


Figura 2.2 - Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná (modificado de Milani *et al.*, 2007).



Figura 2.3 - Estratigrafia da Supersequência Gondwana I, Bacia do Paraná (após Castro, 2019).

No que diz respeito às acumulações de betume na Bacia do Paraná, estas ocorrem em grande parte ao longo de altos estruturais e zonas de falha (Araújo *et al.*, 2006). Fraturas que abrigam óleo apresentam a mesma direção de lineamentos estruturais importantes da Bacia e são normalmente interpretadas como de natureza extensional, formadas no início do Cretáceo em resposta à ruptura do Gondwana.

Os folhelhos encontrados nas formações Vila Maria, Ponta Grossa e Irati representam as rochas potenciais geradoras de HCs na Bacia do Paraná. Em particular, nas formações Ponta Grossa e Irati, a maturação induzida pelo calor proveniente das intrusões ígneas parece desempenhar um papel substancial na geração de óleo, condensado e gás (Milani *et al.*, 1990, Araújo *et al.*, 2000, Milani *et al.*, 2006).

De acordo com Morelato (2017), a Bacia do Paraná apresenta dois sistemas petrolíferos comprovados: Ponta Grossa-Itararé e o Irati-Rio Bonito/Piramboia. O Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito (borda leste da Bacia), que combina geração de HCs nos folhelhos permianos da Formação Irati com acumulação nos arenitos da Formação Rio Bonito e/ou Piramboia é o sistema alvo de estudo deste trabalho.

2. GEOLOGIA LOCAL

A área encontra-se na porção norte do Alto Estrutural de Pitanga, sendo influenciada pelo Sistema de Falhas Passa Cinco-Cabeça. É composta por rochas sedimentares depositadas em sua maioria no Permiano e por intrusões e derrames Jurássicos-Cretáceos da Bacia do Paraná. As sequências locais são representadas pelos Grupos Tubarão e Passa-Dois, sotopostos por soleiras de diabásio. O Grupo Passa-Dois engloba, dentre outras, a Formação Irati que é a unidade-alvo deste trabalho.

A estratigrafia local pode ser separada cronologicamente em três grandes grupos: (i) sequências Paleozoicas, correspondentes ao Grupo Itararé e às Formações Tatuí, Irati e Corumbataí; (ii) sequências Mesozoicas, equivalentes às Formações Piramboia, Botucatu e Serra Geral e (iii) sequências Cenozoicas, compostas pela Formação Rio Claro e demais sedimentos recentes.

2.1 Formação Irati

White (1908) foi pioneiro na utilização da nomenclatura Iraty para designar a sequência de folhelhos negros contendo fragmentos de ossos da espécie *Mesosaurus brasiliensis* aflorante na cidade paranaense de Irati. Barbosa e Gomes (1958) sugeriram uma divisão hierárquica da estratigrafia da formação nos Membros Taquaral (base) e Assistência (topo). Devido ao estudo de dados de furos de sondagem da Petrobras a partir de 1960, foi concebida a ideia de extensão da Formação Irati na Bacia do Paraná. Atualmente, é considerada a mais importante unidade potencialmente geradora de HCs da Bacia do Paraná, embora seja aflorante somente em poucas regiões, principalmente nas bordas da bacia. Na porção norte da Bacia, a Formação Irati é caracterizada predominantemente por carbonatos e evaporitos, sendo que os folhelhos betuminosos foram depositados preferencialmente em sua porção meridional (Milani *et al.*, 2007).

A Formação Irati ocorre em profundidades de até 3.000 m e a sua média de espessura é de cerca de 40 m, atingindo 70 m no Uruguai, onde é denominada Formação Mangrullo (Caorsi e Goni, 1958; Mendes *et al.*, 1966). Está inserida na base do Grupo Passa-Dois, posta acima da Formação Palermo e sob a Formação Serra Alta, encontrando-se, portanto, na porção intermediária da Supersequência Gondwana I.

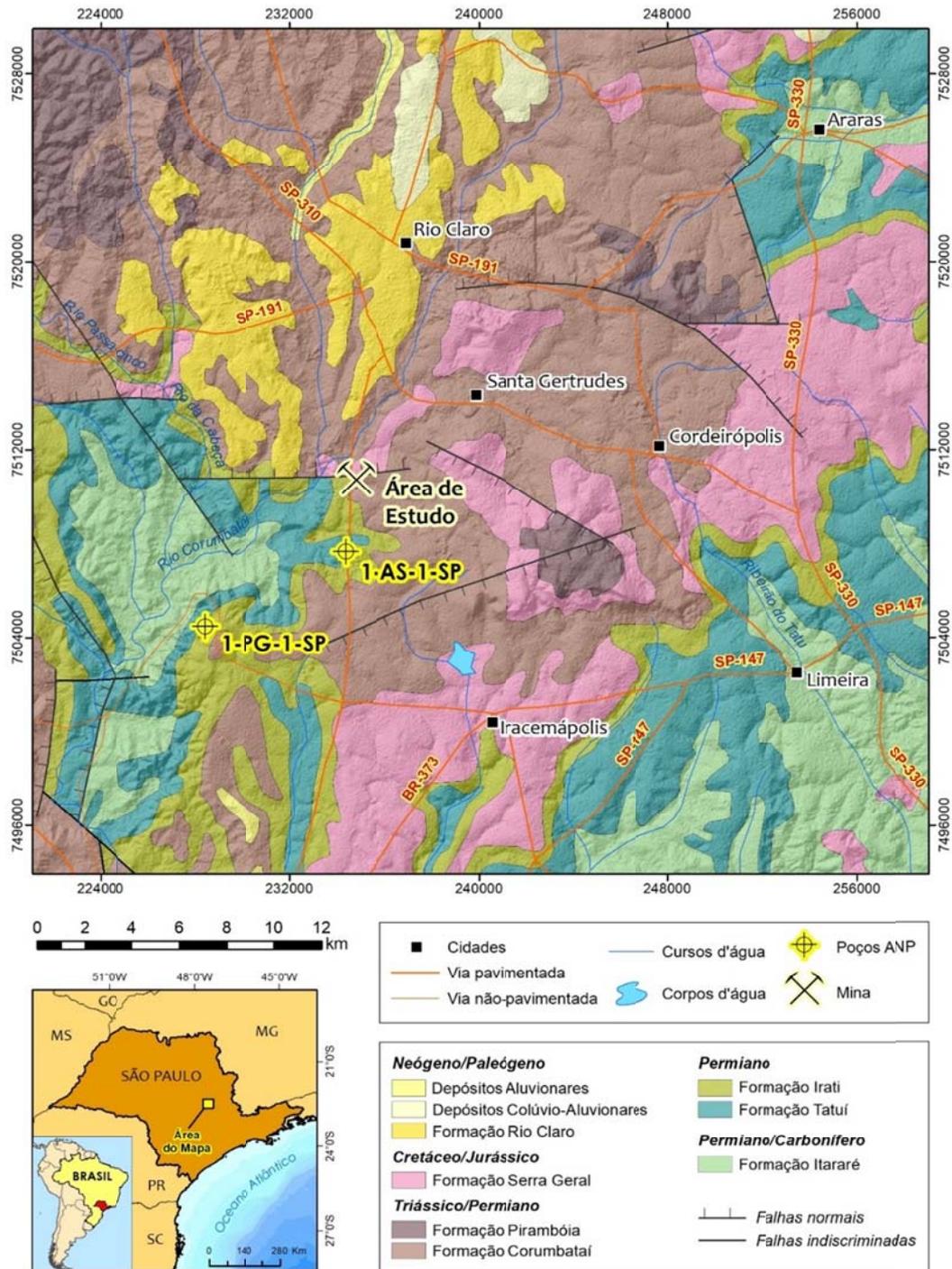


Figura 2.4 - Área de estudo e configuração geológica local em escala 1:750.000 (adaptado de Perrotta *et al.*, 2006).

Tradicionalmente, considerava-se que a Formação Irati havia sido depositada durante o Período Permiano Superior, embora Santos *et al.* (2006), através do método U-Pb (via SHRIMP), tenha atribuído uma idade entre 278 Ma \pm 2,2 Ma (*i.e.*, Permiano Inferior).

Segundo Schneider *et al.* (1974), a deposição da Formação Irati seria encaixada no ápice do evento transgressivo que afetou o Permo-Carbonífero da bacia. Desta forma, teria

sido sedimentada em ambiente misto (*i.e.*, lagunar e plataformar associados/condições de mar restrito) onde é possível considerar um ambiente marinho de águas calmas na porção basal e marinho de águas rasas na porção superior. Sob estas condições, teriam sido acumulados fundamentalmente carbonatos, evaporitos e argilitos.

Esta Formação, como um todo, é extremamente monótona, no sentido de apesar de haver uma certa variação de espessura de camadas em outras partes da bacia, a litologia mantém-se a mesma por muitos quilômetros (Amaral, 1967). A litologia do Irati é constituída essencialmente de dolomitos, às vezes mais, às vezes menos calcíticos, e folhelhos pretos, por vezes, pirobetuminosos, sendo que é notável a constância de sílex sob a forma de concreções, nódulos ou então, como leitos decimétricos de grande extensão na horizontal, tanto nas rochas calcárias quanto nos folhelhos. A maior variação observada na litologia do Irati diz respeito às proporções entre rochas carbonáticas e folhelho. Os folhelhos ocorrem na porção superior da Formação, entre os estados de São Paulo e Rio Grande do Sul (Amaral, 1967, 1971; Montanheiro e Yamamoto, 1999; Soares, 2003; Milani *et al.*, 2007).

Estima-se que cerca de 70% da Formação Irati seja intrudida por diabásios do Grupo Serra Geral, variavelmente em forma de diques e soleiras com espessuras de até 200 m (Petri e Fúlfaro 1983; Corrêa, 2006).

A matéria orgânica geradora de óleo, impregnada nos folhelhos e carbonatos da Formação Irati é encontrada imatura em condições normais de soterramento ou matura/supermatura quando influenciada termicamente por rochas intrusivas ígneas do magmatismo Serra Geral (Souza *et al.*, 2005).

2.1.1 Membro Taquaral

O Membro Taquaral compõe a base da Formação Irati e marca o início da supersequência Gondwana I. A sucessão é predominantemente composta por folhelhos sílticos cinza escuros a pretos. Localmente, no estado de São Paulo, ocorrem finas camadas de arenito conglomerático com grânulos de sílex, dentes e fragmentos de ossos de peixes (Hachiro, 1996). Do ponto de vista estratigráfico, encontra-se acima do Grupo Tubarão, de idade Permo-Carbonífera, e abaixo da Formação Estrada Nova e Corumbataí, de idade Permiana.

2.1.2 Membro Assistência

O Membro Assistência compõe o topo da Formação Irati e apresenta um contato concordante na base com o Membro Taquaral e no topo com a Formação Serra Alta. No centro da Bacia do Paraná, o Membro Assistência apresenta espessuras de até 40 m (Barbosa

e Almeida, 1949; Barbosa e Gomes, 1958). Esta unidade é constituída por folhelhos cinza-escuros e folhelhos pretos, associados a calcários e ocasionais evaporitos (Hachiro, 1996). A alternância entre folhelhos e calcários dolomíticos forma estratificações rítmicas que são interpretadas por Amaral (1967, 1971) como resultado de uma alternância climática entre períodos secos e úmidos, responsáveis respectivamente pela deposição de calcários e folhelhos. Segundo Zanardo *et al.* (2016), o contato entre as Formações Irati e Corumbataí é considerado um *datum* de referência confiável e a transição entre estas formações é marcada por um pacote rítmico de siltitos e folhelhos, com espessura métrica variável, localmente com as intercalações dos calcários.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, L. M. et al. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. MEMOIRS-AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS, p. 377-402, 2000.
- ARAÚJO, C. C. et al. Arenitos asfálticos na Bacia do Paraná: estudo das ocorrências no Alto Estrutural de Anhembi. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 14, n. 1, p. 47-70, 2006.
- AMARAL, Sérgio Estanislau do. Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Irati no Estado de São Paulo. 1967. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- AMARAL, S. E. Geologia e petrologia da formação Irati (permiano) no estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências e Astronomia, 1971.
- ASSINE, Mario L.; SOARES, Paulo C.; MILANI, Édison J. Seqüências tectono-sedimentares mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, sul do Brasil. Brazilian Journal of Geology, v. 24, n. 2, p. 77-89, 1994.
- ASSINE, Mário Luís; ALVARENGA, Carlos J. S; PERINOTTO, José Alexandre J. Formação Iapó: glaciação continental no limite Ordoviciano/Siluriano da Bacia do Paraná. Brazilian Journal of Geology, v. 28, n. 1, p. 51-60, 1998.
- BARBOSA, Octavio; GOMES, Franklin de Andrade. Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo. Ministério da Agricultura, Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia, 1958.
- BARBOSA, Octavio; ALMEIDA, F.F. M de. Nota sobre a estratigrafia da Série Tubarão em São Paulo. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 21, p. 65-68, 1949.
- CAORSI, Juan H.; GOÑI, Juan C. Geología uruguaya. Instituto Geologico del Uruguay, 1958.
- CASTRO, Alexandre Millen de. Determinação das Alterações Provocadas pelas Intrusões Cretáceas nos Calcários da Formação Irati. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná.
- CIOCCARI, G. M.; MIZUSAKI, A. M. P. Atypical petroleum systems in Brazilian paleozoic basins-A Review. Geociências, v. 38, n. 2, p. 367-390, 2019.
- CORRÊA, L.M.S.A. Avaliação do efeito térmico das soleiras de diabásio nas rochas geradoras da Formação Irati (Bacia do Paraná, Brasil) através de técnicas de modelagem numérica. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

- HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M.; MATOS, S. L. F. O caráter cronoestratigráfico da unidade Irati. In: Simpósio sobre cronoestratigrafia da Bacia do Paraná. 1993. p. 62-63.
- HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M. Ciclos de Milankovitch nas seqüências rítmicas da unidade Irati. I Simpósio Sobre Cronoestratigrafia Da Bacia Do Paraná. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, p. 72-74, 1993.
- HACHIRO, Jorge. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. São Paulo, 1996. 182p. Tese de Doutorado. IG/USP.
- HASUI, Yociteru. A grande colisão pré-cambriana do sudeste brasileiro e a estruturação regional. *Geociências*, p. 141-169, 2010.
- HAWKESWORTH, C. J. et al. Tectonic controls on magmatism associated with continental break-up: an example from the Paraná-Etendeka Province. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 179, n. 2, p. 335-349, 2000.
- MENDES, Josué Camargo et al. A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, v. 15, n. 3, p. 23-43, 1966.
- MILANI, E. J. et al. Bacia do Paraná: possibilidades petrolíferas da calha central. *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*, v. 4, n. 1, p. 21-34, 1990.
- MILANI, Edison J. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. 1997. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MILANI, Edison J.; RAMOS, Victor A. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 28, n. 4, p. 473-484, 1998.
- MILANI, Edison J.; ZALAN, Pedro V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes-Newsmagazine of the International Union of Geological Sciences*, v. 22, n. 3, p. 199-205, 1999.
- MILANI, Edison J.; THOMAZ FILHO, Antonio. Sedimentary basins of south America. *Tectonic Evolution of South America*, v. 31, p. 389-449, 2000.
- MILANI, Edison José; FRANÇA, Almério Barros; MEDEIROS, R. A. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2006.
- MILANI, Edison J. et al. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.
- MONTANHEIRO, Tarcisio J.; YAMAMOTO, Jorge K. Prospecção e caracterização de pozolanas na Bacia do Paraná, Estado de São Paulo. 1999.

- MORELATTO, R. Superintendência de Definição de Blocos - SDB. Bacia do Paraná. Sumário Geológico e Setores em Oferta, 2017.
- PERROTTA, M. M. et al. Geologia e recursos minerais do estado de São Paulo. Repositório Institucional de Geociências. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/2966>. Escala 1:750.000, CPRM 2006.
- PETRI, Setembrino; FÚLFARO, Vicente José. Geologia do Brasil. São Paulo, T.A. Queiroz/EDUSP. 634p. 1983.
- QUINTAS, Márcia Cristina Lopes; MANTOVANI, Marta Silvia Maria; ZALÁN, Pedro Victor. Contribuição ao estudo da evolução mecânica da Bacia do Paraná. *Brazilian Journal of Geology*, v. 29, n. 2, p. 217-226, 1999.
- RICCOMINI, C. Estilos estruturais da região do Domo de Pitanga, Bacia do Paraná, SP. *Boletim IG-USP. Publicação Especial*, n. 12, p. 93-94, 1992.
- SANTOS, Roberto Ventura et al. Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana research*, v. 9, n. 4, p. 456-463, 2006.
- SCHNEIDER, R. L. et al. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre. p. 41-65, 1974.
- SOARES, Paulo C. Elementos estruturais da parte nordeste da Bacia do Paraná: classificação e gênese. In: Congresso Brasileiro de Geologia. 1974. p. 107-121.
- SOARES, M. B. A taphonomic model for the Mesosauride assemblage of the Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Geologica Acta*, v. 1, n. 4, p. 349, 2003.
- SOUSA, MOL. Caracterização estrutural do Domo de Pitanga–SP. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 1997.
- SOUSA, Maria Osvalneide Lucena. Evolução tectônica dos altos estruturais de Pitanga, Artemis, Pau D'Alho e Jibóia - Centro do Estado de São Paulo. 206 f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2002.
- SOUZA, I. V. A. F.; MENDONÇA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R. Avaliação da influência térmica das intrusivas ígneas no principal horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., Salvador, 2005.
- THOMAZ FILHO, Antonio et al. Rifting and magmatism associated with the South America and Africa break up. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, n. 1, p. 017-019, 2000.

- VAIL, P. R.; MITCHUM JR, R. M.; THOMPSON III, Samuel. Seismic stratigraphy and global changes of sea level: Part 3. Relative changes of sea level from Coastal Onlap: section 2. Application of seismic reflection Configuration to Stratigraphic Interpretation. 1977.
- WHITE, Israel Charles. Relatório sobre as Coal Measures e rochas associadas do sul do Brasil. Relatório final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, v. 1, p. 2-300, 1908.
- ZAINE, José E. Geologia da formação Rio Claro na Folha Rio Claro (SP). 1994. 90 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas.
- ZALÁN, Pedro. V. et al. Bacia do Paraná. Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. Petrobras/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro, p. 135-168. 1990.
- ZANARDO, Antenor et al. Formação Corumbataí na região de Rio Claro/SP: petrografia e implicações genéticas. Geociências (São Paulo), v. 35, n. 3, p. 322-345, 2016.

CAPÍTULO 3: ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA APLICADA A CARBONATOS, MINERAIS SECUNDÁRIOS ASSOCIADOS E HIDROCARBONETOS: FUNDAMENTOS E POTENCIAL

A espectroscopia é uma vasta área da ciência que tem por escopo investigar a interação entre energia radiativa e matéria (Skoog *et al.*, 2013). Esta técnica pode basear-se, por exemplo, na análise de espectros gerados por processos físicos ou ópticos, como absorção, reflexão e transmissão (Clark, 1999; Zaini, 2019). As tecnologias utilizadas neste trabalho são fundamentadas em espectros de reflectância obtidos a partir de comprimentos de onda correspondentes ao visível (VNIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR). Desta forma, este capítulo trata-se de uma síntese dos fundamentos de espectroscopia de reflectância e suas aplicações em materiais geológicos predominantes nas áreas de estudo (*i.e.*, fundamentalmente carbonatos e misturas de carbonatos com minerais secundários ou HCs).

1. HISTÓRICO

A espectroscopia no infravermelho vem expandindo seu potencial paralelamente aos avanços tecnológicos dos instrumentos de detecção, os quais são aplicados nos mais diversos ramos do conhecimento. Os primeiros usos na indústria com tecnologias atuantes nesta faixa de cobertura espectral surgiram pelo menos a partir da década de 1950 (Siesler *et al.*, 2008), mas somente nos últimos anos, sensores remotos de alta resolução têm sido miniaturizados e disponibilizados para uso no campo e em laboratório (Greenberger *et al.*, 2015).

1.1 Carbonatos

Espectros de calcita na região do infravermelho foram estudados e documentados há pelo menos 100 anos atrás. Um dos estudos pioneiros abordando este tipo de interpretação é o de Brester (1924), que ainda menciona a existência de trabalhos anteriores na área, embora não os referencie:

“Die Messung des Reflexionsvermögens verschiedener Kristalle für ultrarote Strahlung ist schon mehrfach Gegenstand eingehender experimenteller Forschung gewesen.” (Brester, 1924).

“Medidas de reflectância de radiação infravermelha para vários cristais têm sido objeto de pesquisas experimentais detalhadas frequentes.” (Brester, 1924).

Kornfeld (1924) examinou as vibrações naturais do íon carbonato e as correlacionou com comprimentos de onda específicos no espectro do infravermelho. Até o início da década de 1930, outros trabalhos correlatos foram publicados no periódico *Zeitschrift für Physik*. Análises já bem completas do espectro da calcita foram publicados na década de 1940 (*e.g.*, Cabannes, 1944; Halford, 1946; Hornig, 1948) e espectros de absorção de alta resolução de calcita na região de 2.000 nm a 3.500 nm foram reportados e analisados por Hexter (1958). A partir da década de 70, estudos de destaque na literatura atual abordaram a espectroscopia de minerais carbonáticos envolvendo a região do visível e infravermelho (*e.g.*, Hunt e Salisbury, 1971; Gaffey, 1984; Crowley, 1986; Van der Meer, 1995).

Alguns dos múltiplos trabalhos com minerais carbonáticos também trataram de análises relativas a trechos do infravermelho médio (MIR), entre 5.000 nm a 15.000 nm (*e.g.*, Hunt *et al.*, 1950; Gatehouse *et al.*, 1958; Weir e Lippincott, 1961; Adler e Kerr, 1962; Schroeder *et al.*, 1962; Hovis, 1966; Angino, 1967; Chester e Elderfield, 1967; Scheetz e White, 1977), sendo que estudos específicos relacionados ao infravermelho termal (TIR) (8.000 nm a 13.000 nm) em carbonatos foram primeiramente abordados pela técnica de transmissão (*e.g.*, Hunt e Turner, 1953; Gatehouse *et al.*, 1958; Weir e Lippincott, 1961; Adler e Kerr, 1962; 1963; Chester e Elderfie, 1967; Scheetz e White, 1977; Salisbury *et al.*,

1987) e posteriormente, por meio da análise de espectros de emissividade (*e.g.*, Ruff *et al.*, 1997; Lane e Christensen, 1997; Lane, 1999 e Zaini *et al.*, 2012). Gaffey (1984) procurou sistematizar a relação entre feições espectrais, composição mineralógica e química das rochas e minerais carbonáticos. Zaini (2019) abordou de maneira atualizada e abrangente como se dá a caracterização de minerais carbonáticos por meio de espectroscopia de reflectância, aplicada ao controle de qualidade de cimento.

1.2 Hidrocarbonetos

Métodos baseados em espectros no infravermelho foram incorporados à análise de HCs pelo menos desde a década de 30 (*e.g.*, Rose, 1938; Fry *et al.*, 1946; Kent e Beach, 1947; Fulton e Heigl, 1947; Plyler *et al.*, 1947). Para não mencionar dezenas de referências publicadas nos anos seguintes, alguns dos estudos de destaque que abordaram a espectroscopia de HCs na região do infravermelho são: Brown *et al.* (1975), Mattson (1971) e Wheeler (1959).

Desde a década de 80, a espectroscopia de infravermelho já era amplamente aplicada no estudo de produtos de refinarias e petroquímicos, como gasolina, *diesel*, nafta, e vários polímeros (*e.g.*, Czarnecka e Gillott, 1980; Hirschfeld e Hed, 1981; Ignasiak *et al.*, 1983; Cloutis, 1989; Swarin e Drumm, 1991, 1992; Salisbury *et al.*, 1993; Chung *et al.*, 1999a; 1999b; Chung e Ku, 2000). Kelly *et al.* (1989) já havia justificado o uso da espectroscopia de infravermelho em relação a vários métodos alternativos, pelo benefício destacado de algumas de suas características (*i.e.*, tempo reduzido e baixo custo) na detecção de grupos funcionais de HCs.

Nos últimos anos, vem sendo estabelecida uma vasta pesquisa centrada na caracterização espectral do petróleo (*e.g.*, Wettle *et al.*, 2009) e a espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para definir a composição química e caracterizar inúmeras propriedades físico-químicas de betumes de maneira efetiva, incluindo asfaltenos insolúveis, HCs saturados e aromáticos, resinas, entre outros. (*e.g.*, Blanco *et al.*, 2001; Seidl *et al.*, 2004; Hannisdal *et al.*, 2005; Winkelmann, 2005). Além disso, é também utilizada na caracterização de óleos e seus comportamentos espectrais em misturas ora com solos e rocha, ora com água (*e.g.*, Salibury *et al.*, 1991; Aske *et al.*, 2001; Lammoglia e Souza Filho, 2011; 2012; Scafutto e Souza Filho, 2016; Asadzadeh e Souza Filho, 2017; Fingas e Brown, 2018).

Embora uma abordagem envolvendo a avaliação das feições espectrais entre o visível e o infravermelho termal seja um pouco mais recente, inúmeros autores também discutiram técnicas multivariadas na produção de modelos estatísticos, visando a identificação

e a diferenciação de HCs em misturas com substratos minerais (*e.g.*, Lammoglia e Souza Filho, 2011; Rivard *et al.*, 2010; Zhaoxia *et al.*, 2011). Sob uma perspectiva mais atual, Pabón e Souza Filho (2019) reportaram como se dá a caracterização de uma variedade de amostras de HCs por meio de espectroscopia refletiva e emissiva.

2. CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS

2.1 Carbonatos

Os carbonatos são minerais formados por espécies aniônicas CO_3^{-2} ligadas a cátions metálicos bivalentes como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , entre outros. Os principais minerais que compõem o grupo dos carbonatos são a calcita, seu polimorfo aragonita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) (Blatt *et al.*, 1972; Pettijohn, 1975). Estes minerais constituem os calcários e os dolomitos, rochas que perfazem quase que a totalidade das ocorrências naturais de carbonatos (Ahr, 2008).

Minerais com o íon carbonato têm propriedades físicas relativamente semelhantes (Pettijohn, 1975; Hamilton *et al.*, 1995; Boggs, 2006) e são, conseqüentemente, difíceis de serem diferenciados por uma variedade de métodos. Calcita e dolomita, por exemplo, ocorrem no sistema cristalográfico hexagonal, possuem clivagem perfeita romboédrica e durezas relativas semelhantes. A calcita pode ser distinguida da dolomita por suas características específicas, por exemplo, efervescência e dissolução rápida em ácido clorídrico diluído a frio (Kirkaldy, 1968; Dana e Hurlbut, 1970; Hamilton *et al.*, 1995). Um outro protocolo adotado em estudos de processos de dolomitização, consiste no aquecimento criterioso de uma amostra estudada, seguido da aplicação de uma solução de nitrato de prata e aplicação de cromato de potássio, que confere uma coloração vermelho-acastanhada à calcita, e não reage com a dolomita.

No entanto, rochas compostas por estes minerais normalmente ocorrem como misturas naturalmente complexas, devido as variações no tamanho dos grãos, a presença de produtos de alteração (*i.e.*, constituintes intemperizados) e de minerais acessórios, o que irá depender basicamente do ambiente deposicional e das condições físicas impostas (Blatt *et al.*, 1972; Pettijohn, 1975; Boggs, 2006). Tais misturas normalmente são um obstáculo considerável na prática de identificação mineralógica, que normalmente tem a finalidade de definir bem as proporções de misturas minerais num determinado alvo (Mustard e Pieters, 1987; Kruse *et al.*, 1993; Clark, 1999).

Espectros de substâncias com íons carbonato exibem uma variedade de feições causadas por *overtones* e combinações de tons dos modos vibracionais fundamentais interno e em rede. De modo geral, isso ocorre por processos eletrônicos dentro das camadas “d” não preenchidas de cátions de metais de transição, quando presentes (Gaffey, 1984 e referências). Desta forma, substâncias que carregam o íon carbonato podem ser reconhecidas por meio de métodos de infravermelho, incluindo fases minerais carbonáticas e espécies amorfas com

composições similares (Hunt e Salisbury, 1971; Clark *et al.*, 1990).

As bandas de absorção dos carbonatos são bem características e já podem ser distinguidas, por vezes, de maneira automática com o auxílio de ferramentas computacionais. Suas principais feições nas faixas do infravermelho refletivo ocorrem entre 2.300 nm a 2.350 nm e 2.500 nm a 2.550 nm (Huang e Kerr, 1960; Hunt e Salisbury, 1971; Gaffey, 1986; Salisbury *et al.*, 1987; Clark *et al.*, 1990; Van der Meer, 1995; Lane e Christensen, 1997; Clark, 1999; Baissa *et al.*, 2011). Bandas de absorção menos proeminentes ocorrem no infravermelho refletivo entre 2.230 nm a 2.270 nm; 2.120 nm a 2.160 nm; 1.970 nm a 2.000 nm; 1.850 nm a 1.870 nm; 1.750 nm a 1.800 nm (Hunt e Salisbury, 1971; Gaffey, 1986; Clark *et al.*, 1990; Van der Meer, 1995; Clark, 1999).

Características como a posição, profundidade e nível de simetria de uma feição de absorção no infravermelho podem ser também indicativas das abundâncias relativas de componentes carbonáticos misturados (Van der Meer, 1995). A diferenciação objetiva da calcita para a dolomita, por exemplo, tem sido documentada tanto para o SWIR quanto para o TIR por inúmeros pesquisadores (*e.g.*, Huang e Kerr, 1960; Hunt e Salisbury, 1971; Gaffey, 1986; Salisbury *et al.*, 1987; Windeler e Lyon 1991; Ji *et al.*, 2009; Baissa *et al.*, 2011). Apesar de haver certa imprecisão (no geral, uma diferença de menos de uma dezena de nanômetros), segundo Gaffey (1986), através da observação da posição das bandas de absorção, a calcita apresentará uma banda de absorção característica com comprimento de onda ligeiramente mais longo que o da dolomita (Figura 3.1).

No SWIR, alguns autores reportam que as posições destas bandas de absorção estão centradas nos comprimentos de onda em torno de 2.330 nm a 2.340 nm e 2.530 nm a 2.540 nm para calcita e em torno de 2.310 nm a 2.320 nm e 2.510 nm a 2.520 nm para dolomita (Clark, 1999; Clark *et al.*, 1990; Gaffey, 1986; Hunt e Salisbury, 1971; Van der Meer, 1995; Zaini *et al.*, 2014; 2019). Bibliotecas prontas para uso em *software*, como a da USGS centralizam as principais bandas de absorção diagnósticas para calcita (referência CO2004) e dolomita (referência WS272) no SWIR a 2.336 nm e 2.318 nm, respectivamente.

Os valores de referência adotados neste trabalho são os de Pontual *et al.* (1997), indicados em 1.880 nm, 1.992 nm, 2.156 nm e 2.340 nm a 2.345 nm para calcita (Figura 3.1) e 2.340 nm a 2.345 nm para dolomita (Figura 3.2).

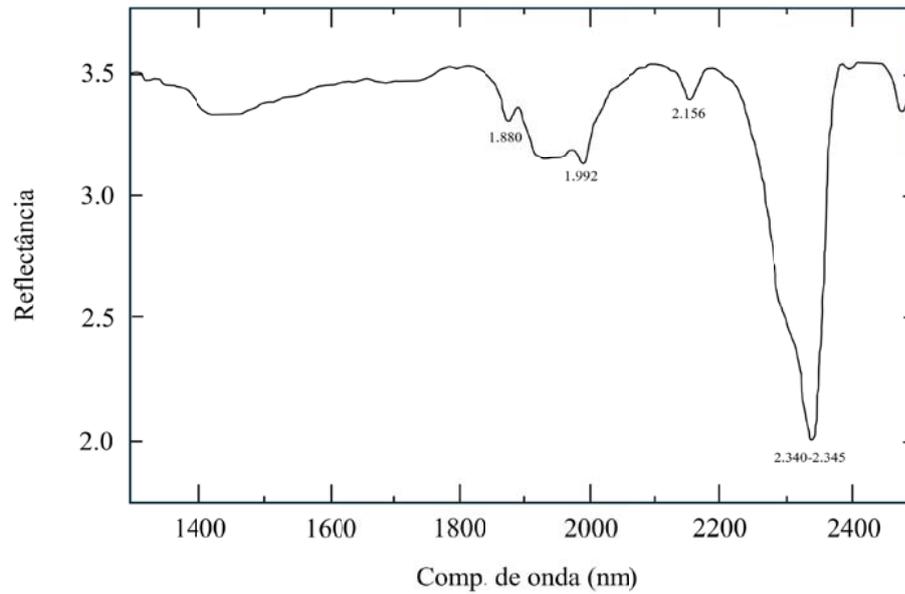


Figura 3.1 - Bandas de absorção diagnósticas da calcita no SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

No diagrama da calcita, as feições em 1.880 nm, 1.992 nm e 2.156 nm são típicas de carbonato, porém mais fracas e não aparecem em espectros misturados. A feição em 2.340 nm a 2.345 nm é a mais diagnóstica da calcita e é a única que persiste em misturas.

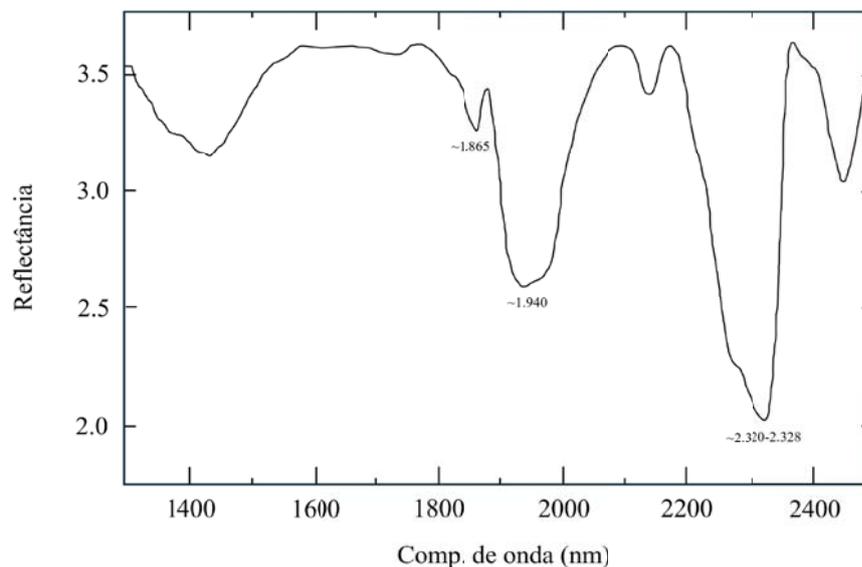


Figura 3.2 - Bandas de absorção diagnósticas da dolomita no SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

No diagrama da dolomita, a feição em ~1.940 nm, derivada da água, nem sempre é presente. A feição que aparece entre ~2.320 nm a 2.328 nm é a mais diagnóstica da dolomita e é a única que persiste em misturas.

Quantidades variáveis de calcita e dolomita em amostras demonstraram afetar a posição da banda de absorção nas regiões de comprimento de onda SWIR (Van der Meer, 1995; Zaini, 2019). As posições das bandas de absorção nos espectros de calcita e dolomita podem se deslocar devido a diferenças de teores de magnésio na calcita e ferro na dolomita (Gaffey, 1985). Zaini (2019) reportou que a posição da banda de absorção também se desloca com o tamanho do grão, especialmente com um determinado aumento da proporção de calcita, embora as posições da banda não se modifiquem nos espectros SWIR de calcita e dolomita em pó puro. Este efeito pode ser causado pela mistura de calcita e dolomita na amostra, que é dominada por um dos dois minerais de carbonato ou “efeito de *pillling*” dos grãos finos da amostra (Hunt e Salisbury, 1971).

2.2 Minerais secundários associados

O estudo das composições mineralógicas das rochas carbonáticas revisados por vários autores (*e.g.*, Wolf *et al.*, 1967; Blatt *et al.*, 1972; Ahr *et al.*, 2005; Boggs, 2006) indica que os minerais secundários mais comuns nestas rochas são anidrita, gipsita, siderita, quartzo, óxidos e argilominerais, sendo que alguns destes também podem ser diagnosticados por meio de instrumentos baseados em espectroscopia de reflectância. Desta forma, neste capítulo, serão abordados esmectitas (montmorilonita e saponita), caulinita, óxidos de ferro e gipsita. Discussões mais detalhadas sobre as características espectrais de carbonatos, rochas carbonáticas e componentes minerais acessórios no infravermelho são abordadas por Hunt e Salisbury (1971) Gaffey (1986), Gaffey *et al.* (1993) e Zaini (2019).

A ocorrência de misturas íntimas de carbonatos com argilominerais é provavelmente a mais comum e normalmente pode ser indicada devido a uma feição de absorção vibracional em aproximadamente 2.200 nm e 2.300 nm, causada pela presença dos hidróxidos de alumínio e magnésio (Hunt, 1977; Clark *et al.*, 1990). Via de regra, os minerais contendo ligação dupla entre alumínio e hidroxila apresentam feições de absorção características variando entre 2.185 nm e 2.210 nm em espectros com o *continuum* removido (Clark *et al.*, 1990). Minerais do grupo da caulinita apresentam bandas de absorção que são estabelecidas por estas ligações, por exemplo. Estas feições são observadas entre 2.205 nm a 2.113 nm (dominante) e entre 2.160 nm e 2.190 nm (que pode auxiliar na diferenciação entre os minerais do mesmo grupo) (Crowley e Vergo, 1988; Cudahy, 1997). Clark *et al.*, (1990) aprofundaram-se sobre o assunto, incluindo detalhes sobre definição do grau de cristalinidade da caulinita.

2.2.1 Esmectitas

As esmectitas normalmente apresentam água estrutural, traduzida por uma feição principal assimétrica, acentuada e profunda em ~ 1.904 nm. Para a montmorilonita, ou $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3.3), são observadas feições de absorção profundas derivadas da água em ~ 1.411 nm e ~ 1.904 nm. Uma feição única entre 2.205 nm a 2.212 nm, causada pela ligação da hidroxila com o alumínio, aparece tipicamente mais larga que illita ou moscovita. Variações maiores no teor de alumínio podem estreitar a faixa diagnóstica desta banda de absorção para 2.180 nm a 2.190 nm.

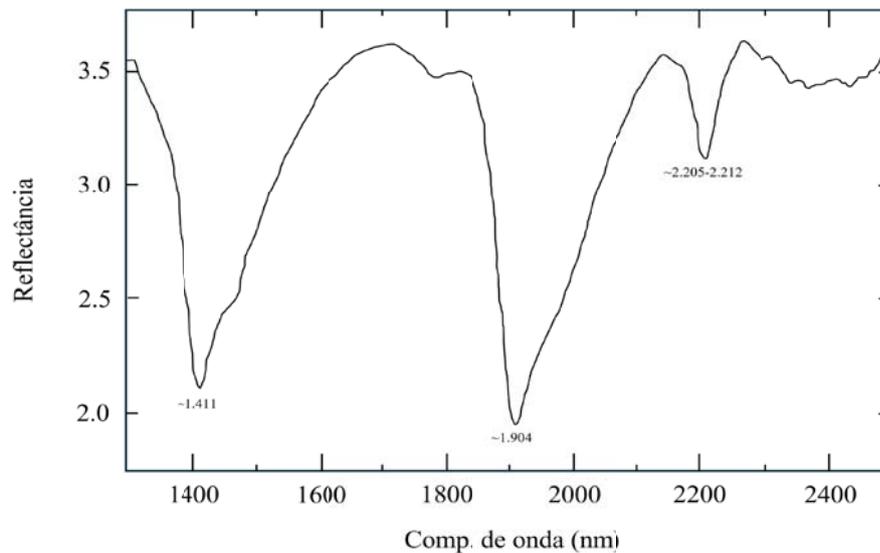


Figura 3.3 - Bandas de absorção diagnósticas da montmorilonita no SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

A saponita, ou $\text{Ca}_{0,25}(\text{Mg,Fe})_3((\text{Si,Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (Figura 3.4), apresenta uma feição de absorção profunda e acentuada em aproximadamente ~ 1.908 nm e outra em ~ 1.416 nm, tipicamente assimétrica, ambas derivadas da água. Ainda exibe uma banda de absorção em ~ 2.309 nm, causada pela ligação hidroxila e magnésio e uma feição secundária diagnóstica em ~ 2.380 nm.

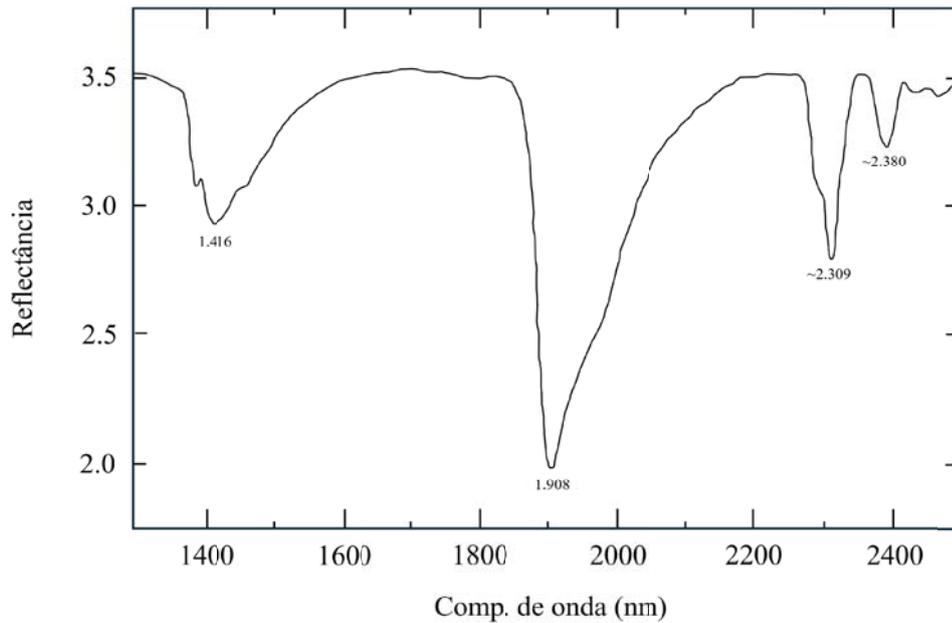


Figura 3.4 - Bandas de absorção diagnósticas da saponita no SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

2.2.2 Caulinita

Caulinita, ou $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (Figura 3.5), apresenta uma feição de absorção dupla entre 1.400 nm e 1.412 nm, derivada da hidroxila. Variações no grau de cristalinidade da caulinita afetam esta feição e diferentes intensidades e posições podem indicar tipos distintos de caulinita. As feições em ~2.162 nm e 2.206 nm, causadas pela ligação entre alumínio e hidroxila, são consideradas diagnósticas. Em misturas, ou para caulinitas pouco cristalinas, a banda de absorção em ~2.162 nm pode ser observada com intensidade fraca, ou como uma simples inflexão. Em ~2.312 nm, ~2.350 nm e 2.380 nm, ocorrem três feições espectrais importantes que persistem mesmo em espectros misturados. No VNIR, as caulinitas não apresentam feições de ferro como outros minerais.

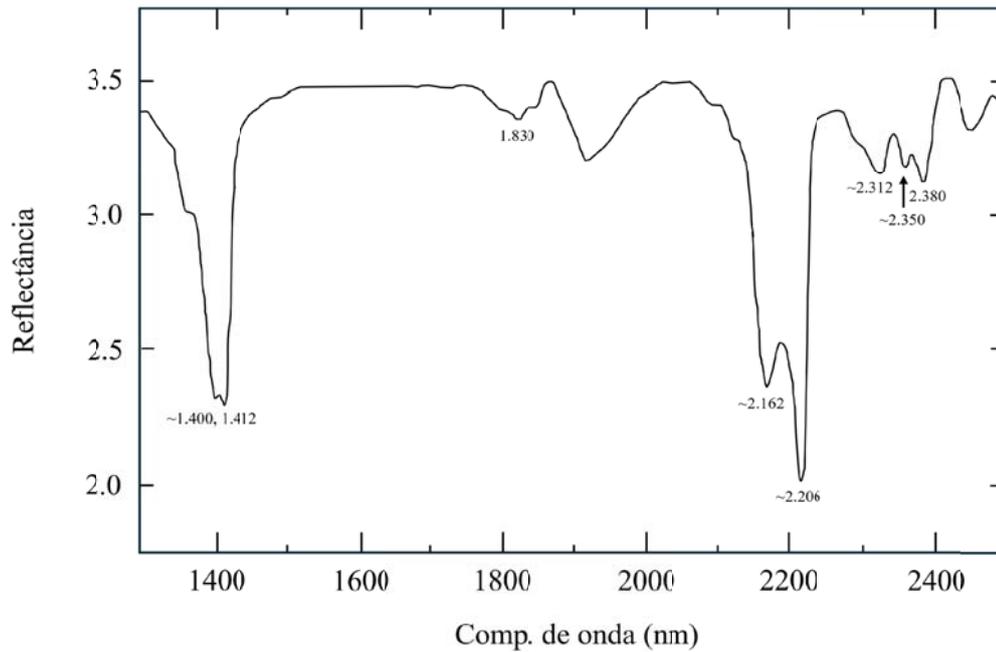


Figura 3.5 - Bandas de absorção diagnósticas da caulinita SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

2.2.3 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro podem ser definidos por feições espectrais especialmente no VNIR e estas feições são basicamente causadas por processos eletrônicos envolvendo Fe^{+3} (Hunt e Ashley, 1979; Morris *et al.*, 1985). Estes processos são pormenorizados por Sherman e Waite (1985). Goethita e hematita apresentam feições típicas entre 480 nm e 550 nm, 630 nm, 715 nm e entre 850 nm a 1.000 nm (Morris *et al.*, 1985). A posição das principais feições de absorção destes minerais puros já foram reportadas ocorrendo numa faixa entre ~860 nm a ~880 nm para hematita pura e ~920 nm até ~960 nm para goethita pura (Townsend, 1987; Haest e Cudahy, 2012). Cudahy e Ramanaidou (1992), Hunt e Ashley (1979) e Haest e Cudahy (2012) detalham mais sobre as relações entre feições espectrais e implicações na abundância relativa com estes minerais.

A goethita, ou $\text{FeO}(\text{OH})$ (Figura 3.6) apresenta em 760 nm, um pico diagnóstico que lhe confere sua distinta cor amarelo-alaranjada. Antes de 660 nm, é possível observar uma queda intensa da refletância causada por transferência de carga, algo diagnóstico dos óxidos de ferro. O acento desta inclinação pode ser usado como uma medida da intensidade do óxido de ferro em uma amostra. A região após 660 nm é diagnóstica de absorções de ferro férrico (Fe^{+3}) da goethita. O que normalmente difere a goethita da hematita é a própria feição de absorção de 660 nm, que está frequentemente presente como uma feição de absorção

melhor desenvolvida em comparação com a feição do ombro nos espectros de hematita.

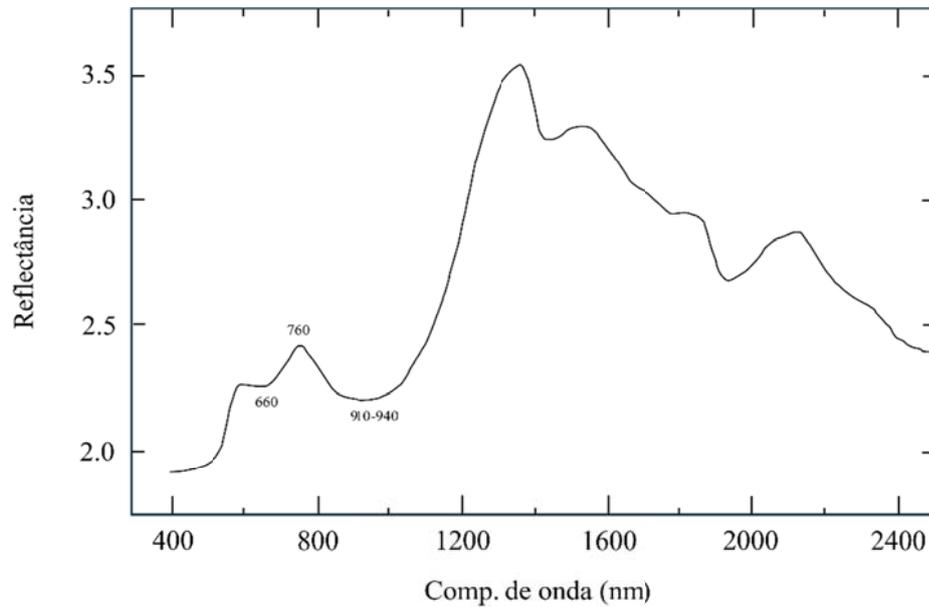


Figura 3.6 - Bandas de absorção diagnósticas da goethita VNIR-SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

A hematita, ou Fe_2O_3 (Figura 3.7) possui um pico diagnóstico que lhe confere sua cor vermelha característica em ~ 750 nm. Em ~ 860 nm ocorre uma feição de absorção diagnóstica de ferro férrico Fe^{+3} de hematita. A outra feição característica para o diagnóstico é o ombro em ~ 660 nm.

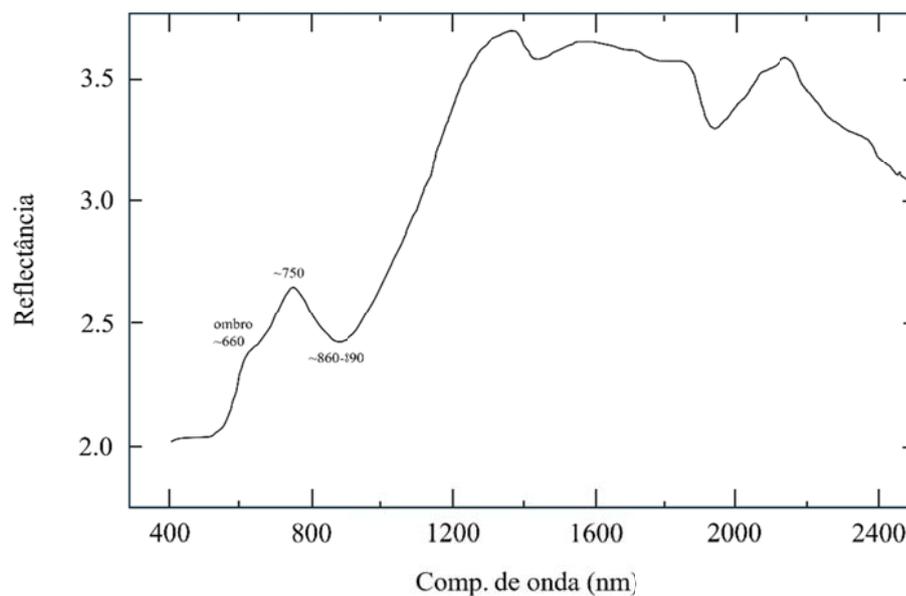


Figura 3.7 - Bandas de absorção diagnósticas da hematita VNIR-SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

2.2.4 Gipsita

A gipsita, ou $\text{Ca}[\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3.8), apresenta uma sequência peculiar de três feições diagnósticas causadas pela água em ~ 1.449 nm, ~ 1.490 nm e ~ 1.535 nm. Uma outra banda de absorção diagnóstica, gerada pela ligação de sulfato e hidroxila, encontra-se em ~ 1.750 nm. Em ~ 1.948 nm, ocorre uma banda de absorção causada pela água, que pode ser diagnóstica mesmo quando há uma presença mínima da gipsita numa mistura. Outras feições de absorção mais fracas em torno de ~ 2.215 nm podem desaparecer em misturas.

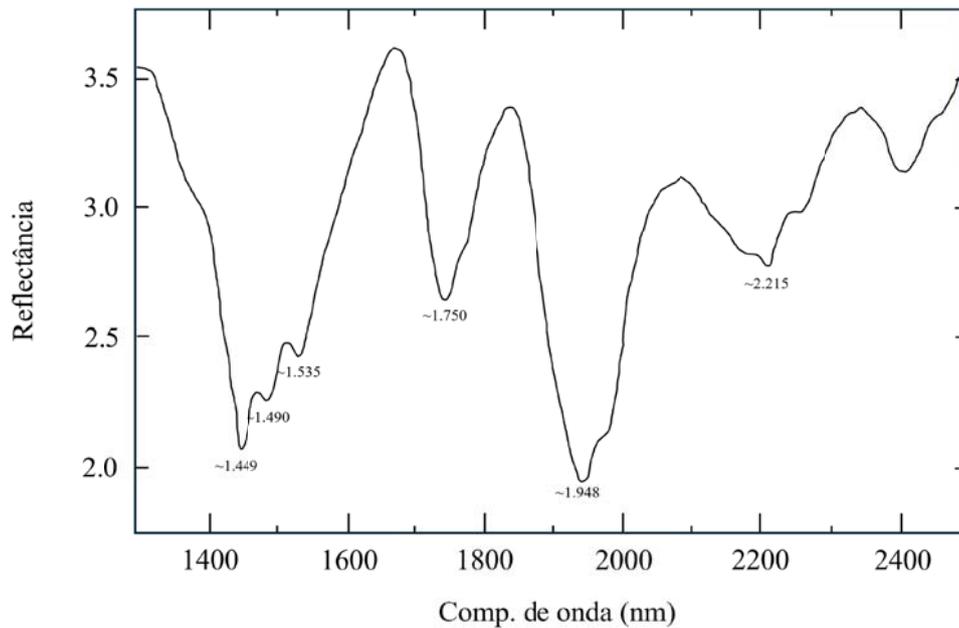


Figura 3.8 - Bandas de absorção diagnósticas da gipsita no SWIR (Adaptado de Pontual *et al.*, 1997).

2.3 Hidrocarbonetos

HCs são misturas complexas de compostos orgânicos alifáticos, aromáticos e de alto peso molecular. Devido a esta heterogeneidade, a análise química é complexa e consome muito tempo (Owens *et al.*, 2008). Sob a análise de métodos de espectroscopia de reflectância, estes compostos exibem as principais bandas de absorção na faixa espectral entre o visível e o infravermelho termal, e mesmo em misturas com outros constituintes, determinadas feições espectrais podem ser mantidas, sendo variadas superficialmente.

As feições na região NIR-SWIR são causadas por *overtones* e combinações de frequências fundamentais de ligações estruturais como CH, CH₂ e CH₃. Uma feição tripla entre 1.700 nm e 1.750 nm e uma feição dupla entre 2.290 nm e 2.360 nm são as mais pronunciadas nesta região espectral (Cloutis, 1989; Lammoglia e Souza Filho, 2011). Algumas feições espectrais secundárias ocorrem aproximadamente entre os comprimentos

1.390 nm a 1.410 nm; 1.720 nm a 1.730 nm; 1.750 nm a 1.760 nm; 2.310 nm e 2.350 nm. Alguns óleos apresentam feições espectrais sutis entre 1.190 nm e 1.210 nm (Cloutis, 1989; Kallevik *et al.*, 2000). Uma feição simples de menor expressão pode ocorrer entre 1.150 nm e 1.230 nm, também vinculada ao *overtone* de C-H (Cloutis, 1989; Lammoglia e Souza Filho, 2011).

Asadzadeh e Souza Filho (2016) utilizaram da técnica de deconvolução do Modified Gaussian Model (MGM) em amostra de óleo leve com um espectrorradiômetro, objetivando compreender mais sobre as bandas de absorção envolvidas em cada feição. Os resultados indicaram que cerca de 20 bandas de absorção individuais podem ser resolvidas, dentro das quais, várias bandas sobrepostas integram cada uma das feições distintas observadas, a saber, as feições expressivas em 2.300 nm e 1.700 nm, compostas por 7 e 5 bandas de absorção sobrepostas.

Algumas das feições espectrais mais importantes (Figura 3.9) encontram-se entre 1.390 nm e 1.410 nm, entre 1.720 nm e 1.730 nm, entre 1.750 nm e 1.760 nm, em 2.310 nm, e em 2.350 nm. Uma série de referências aprofundam-se nas características das feições de espectros de reflectância, bem como as respectivas ligações químicas responsáveis pelas assinaturas para tipos distintos de óleos (Cloutis, 1989; Kallevik *et al.*, 2000; Lammoglia e Souza Filho, 2011).

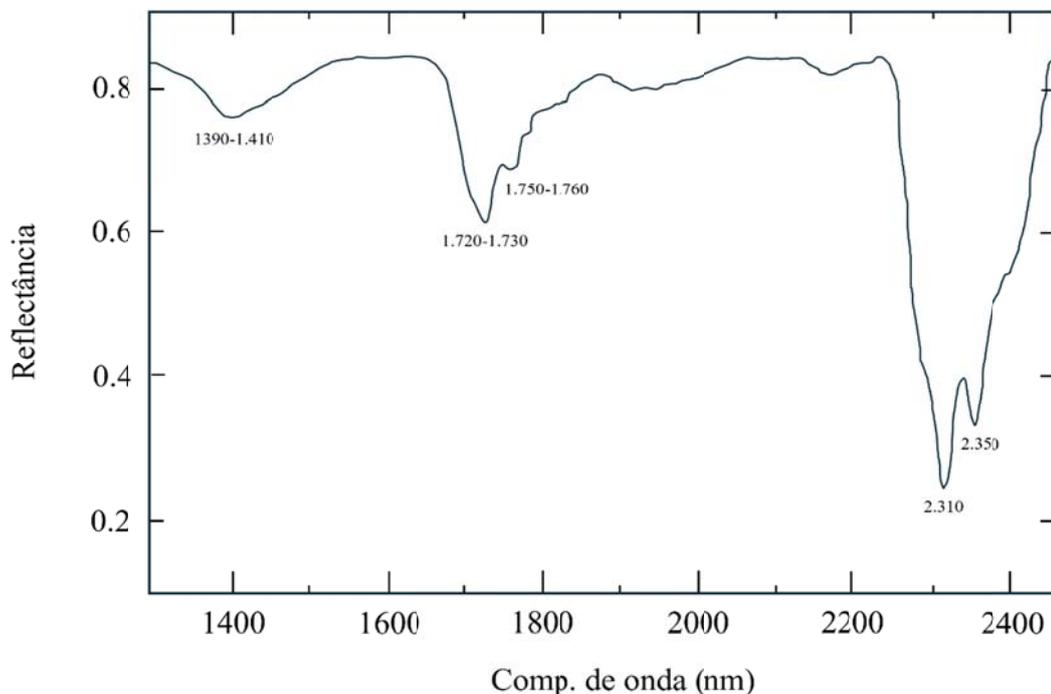


Figura 3.9 - Bandas de absorção diagnósticas de HC's no SWIR (Adaptado de Lammoglia e Souza Filho, 2011).

3. ALCANCE E POTENCIAL NO CONTEXTO DE RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS DE PETRÓLEO

Muitos parâmetros petrofísicos, como o tamanho dos grãos, textura, porosidade, grau de empacotamento, diversidade mineralógica e pureza química das rochas podem influenciar na maneira em que as feições de absorção espectral se apresentam no infravermelho refletivo (Hunt e Salisbury, 1971; Gaffey, 1984, 1986; Crowley, 1986; Van der Meer, 1995). A espectroscopia de reflectância proporciona recursos para caracterizar grande parte da mineralogia de rochas carbonáticas e de vários dos constituintes minerais acessórios, incluindo argilominerais e sulfatos. As técnicas espectroscópicas de sensores remotos imageadores e não-imageadores também permitem detectar, mapear e quantificar constituintes de HCs através das feições de absorção diagnósticas no infravermelho (Asadzadeh e Souza Filho, 2017 e referências). De maneira mais específica, além da determinação da composição química, é possível (i) estimar o grau de cristalinidade e a abundância relativa de uma série de minerais e (ii) permitir estabelecer propriedades do petróleo bruto, como densidade ($^{\circ}$ API), viscosidade e, subordinadamente, percentagem de conteúdo de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Lammoglia e Souza Filho, 2011).

Sensores imageadores e não-imageadores de espectroscopia de reflectância podem ser utilizados em distintas situações, sendo capazes de gerar dados dentro e fora do ambiente de laboratório. Um dos aspectos positivos deste fato é que as noções básicas da operação destes equipamentos são úteis para ambos os cenários, o que inclui desde atividades de mapeamento até controle de qualidade de amostras.

3.1 Aplicações em campo

Atualmente, a aplicabilidade fora do laboratório tem se destacado porque sensores imageadores portáteis estão cada vez mais versáteis e podem ser acoplados em múltiplas plataformas, incluindo satélites, aeronaves, veículos aéreos não-tripulados (VANTs) e aparatos sobre o solo (Figura 3.10).

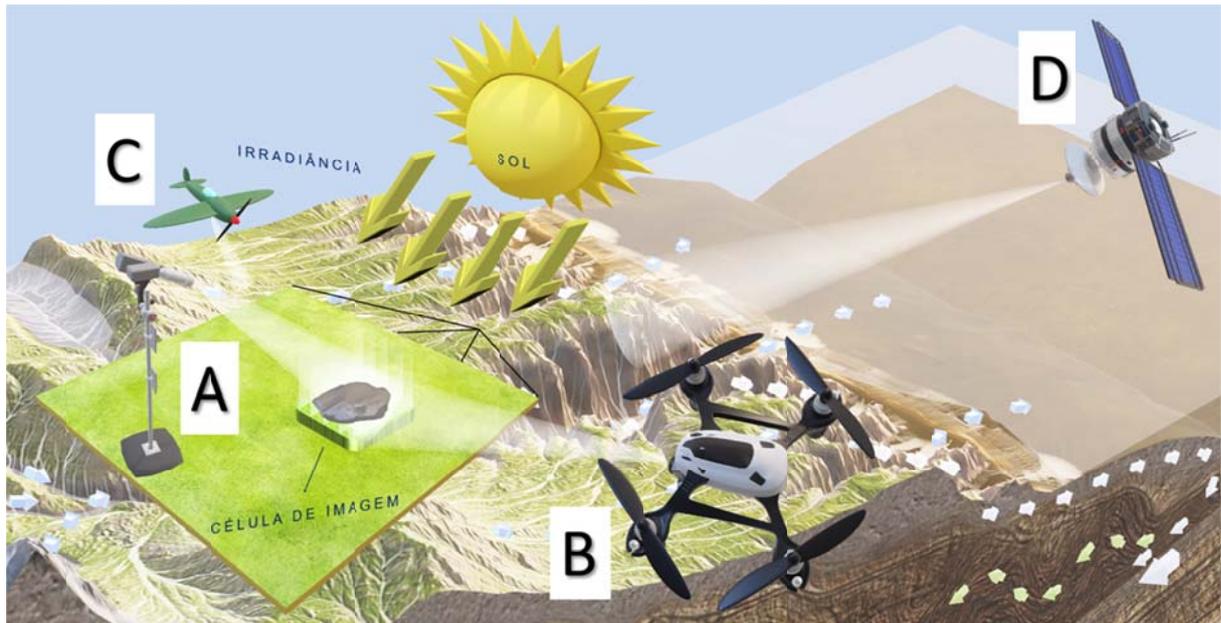


Figura 3.10 - Representação de como se dá a aplicação de alguns sensores remotos em campo. (A) Plataforma terrestre retratada por um aparato em solo; (B) Plataforma aérea retratada por um VANT; (C) Plataforma aérea retratada por uma aeronave; (D) Plataforma orbital retratada por um satélite de recursos terrestres.

Desta maneira, estes recursos compõem uma ferramenta inovadora de reconhecimento espacial, pois partem de diferentes campos de visada e abrangem uma grande faixa de escalas, de centímetros a centenas de metros. No caso do uso de plataformas terrestres e aéreas (*i.e.*, aeronaves convencionais ou VANTs), a principal vantagem é que as resoluções espectral e espacial normalmente são muito altas, dependendo do nível de proximidade entre os instrumentos sensores e o alvo. Tais meios podem ser utilizados em mapeamentos de caracterização mineralógica em escalas milimétricas a centimétricas: na diferenciação de fácies ou microfácies, seja a partir da estimativa da abundância de minerais secundários, seja pelas características dos HCs impregnados nas rochas carbonáticas, ou ainda, como auxiliares na criação de modelos tridimensionais geometricamente precisos de amplos recortes estratigráficos (Greenberger *et al.*, 2015; Kirsch *et al.*, 2018), o que é altamente aplicável durante a fase de exploração.

Kurz *et al.* (2012) desenvolveram um fluxo de trabalho para o processamento de produtos de espectroscopia de imageamento para diferenciar carbonatos em campo, mais precisamente numa região de domínio cárstico em Cantabria, Espanha. A partir do levantamento, foram fornecidas informações sedimentares e diagenéticas adicionais ao trabalho de campo convencional, juntamente com a possibilidade de delinear

quantitativamente as fases diagenéticas de maneira precisa. As assinaturas de absorção espectral puderam ser associadas a produtos sedimentares ou diagenéticos específicos, fraturas e até diferentes tipos de carbonatos de magnésio. Dentre os resultados, algumas assinaturas demonstraram a presença de outros materiais e impurezas, como teor de ferro, manganês, matéria orgânica, argila e/ou água.

Atualmente há disponibilidade de instrumentos sensores miniaturizados para uso externo com uma boa relação sinal/ruído, o que maximiza outra das capacidades especiais da aplicação de tecnologias baseadas em espectroscopia de imageamento neste contexto: a possibilidade de avaliação quantitativa de dados sobre feições sedimentares e diagenéticas em afloramentos praticamente inacessíveis. Desta forma, evidencia-se um grande potencial vinculado ao fornecimento de informações sobre a distribuição da constituição química em afloramentos, que de outra forma não poderiam ser estabelecidos via métodos de campo convencionais em fase de exploração.

Rosa *et al.*, (2016) publicaram um estudo que demonstra a eficiência de tecnologias baseadas em espectroscopia de imageamento num ambiente externo muito extenso e remoto, mais precisamente na montanha Black Angel, Groelândia. Neste trabalho, as rochas investigadas apresentaram feições de absorção de carbonatos bem proeminentes nas imagens produzidas. Através dos produtos finais, feições como dobras e zonas de cisalhamento, que não podem ser identificadas em fotografias convencionais, se tornam mais fáceis de serem interpretadas pelas suas associações com as rochas calcíticas e dolomíticas intercaladas. Diferentes amostras foram medidas no laboratório para comparar os espectros com os respectivos espectros extraídos dos *pixels* dos sensores hiperespectrais. Assim, os espectros de laboratório puderam ser utilizados como validação e comparação no mapeamento de litologia com imagens.

3.2 Aplicações em laboratório

No contexto de reservatórios carbonáticos de petróleo, tecnologias baseadas em espectroscopia de reflectância também são muito adequadas como métodos analíticos em laboratório, já que estão prontamente disponíveis para o uso diversas aplicações neste cenário. Amostras de materiais geológicos podem ser investigadas durante as fases de exploração e exploração, sendo possível contar com respostas de uma vasta extensão do espectro. De igual forma, pode ser útil como uma ferramenta auxiliar ou independente na caracterização de petróleo bruto (Lammoglia e Souza Filho, 2011), o que é considerado um fator chave para a otimização aprimorada do processo de refino (Steffens *et al.*, 2011).

Além da precisão e rapidez, um dos pontos positivos mais notáveis da técnica é o fato de requerer mínimas preparações de amostras e ao mesmo tempo, ser um método não-destrutivo, o que mantém os objetos de estudo íntegros para outros tipos de análise. Ademais, diferentemente de outras opções, tecnologias baseadas em espectroscopia de reflectância são consideradas ambientalmente compatíveis por dispensar o uso de solventes tóxicos e outros contaminantes.

No geral, o método de aquisição de dados pode ser feito a partir de sensores não-imageadores pontuais, que geram espectros de alta resolução, ou com sensores imageadores, que geram matrizes dos alvos em exame. A Figura 3.11 ilustra o processo de obtenção de dados de tecnologias de espectroscopia de reflectância no ambiente de laboratório. Visando a redução de interferências na prática da leitura dos dados, o ambiente deve ser mantido em isolamento de fontes de luz externa e possuir revestimento interno em preto. Neste caso, o intuito é evitar a reflexão de superfícies de outros materiais que possam interferir na precisão da análise. Com o auxílio aparatos auxiliares, como painéis de referência e iluminação apropriada, vários tipos de amostras podem ser examinadas por um operador.

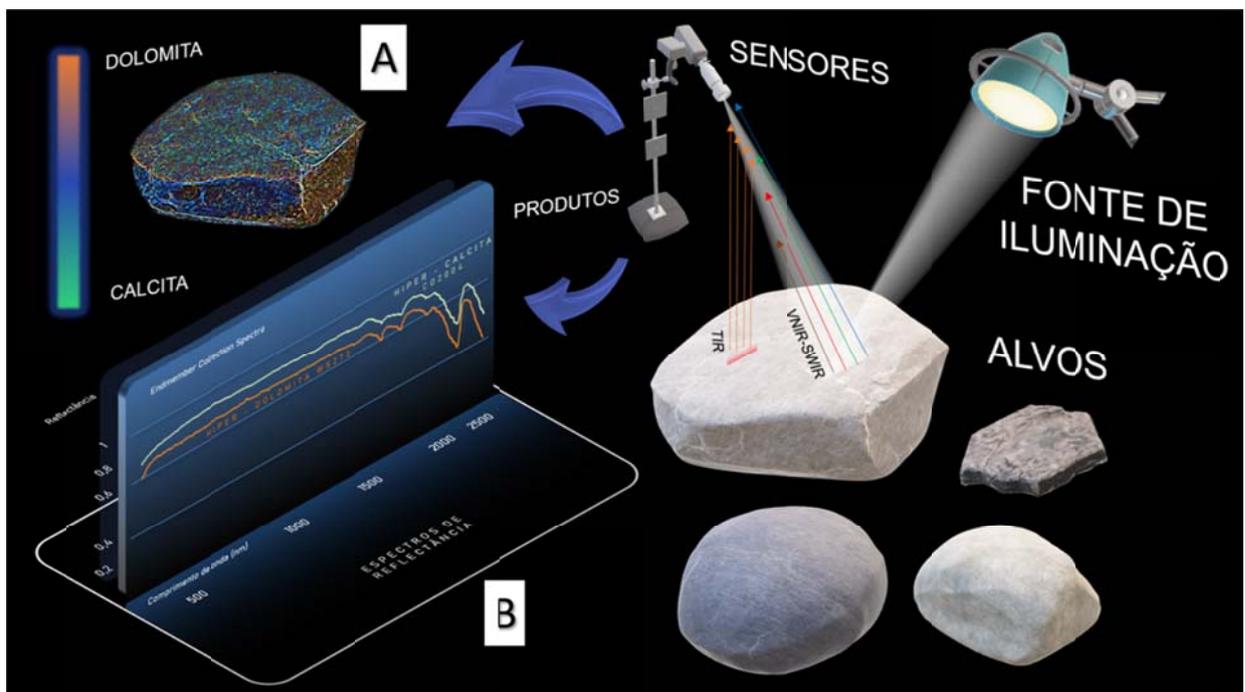


Figura 3.11 - Representação do processo de obtenção de dados de espectroscopia de reflectância no ambiente de laboratório. (A) Produto gerado por sensores imageadores: mapeamento de um alvo sob exame em forma de matriz; (B) Produto gerado por sensores não-imageadores: espectros de reflectância de alta resolução.

Atualmente, tecnologias de espectroscopia de reflectância podem ser utilizadas no exame sistemático de testemunhos de furos de sondagem, o que torna o processo semiautomático, mais preciso e menos custoso a longo prazo. Tais técnicas empregadas no estudo de testemunhos fornecem informações texturais, mineralógicas e de HCs, adquirindo dados contínuos e em tempo real em um formato de imagem com pixel de medida submilimétrica (*i.e.*, de alta resolução). Desta forma, modelos estratigráficos podem ser aprimorados, respostas petrofísicas podem ser explicadas e a seleção de locais de novos furos para análise convencional de testemunhos pode ser melhor orientada. Além disso, todos os dados podem ser correlacionados a registros petrofísicos, a outros dados contínuos (Spectral Core Gamma System, CT-scan etc.) e de medição pontual, como permeabilidade e porosidade, mecânica de rocha e difração e fluorescência de raios-x. O propósito final é auxiliar a construção de modelos que reflitam com precisão as heterogeneidades composicionais e mecânicas de um reservatório (Kosanke *et al.*, 2017).

Hunt *et al.* (2020) utilizaram algumas destas tecnologias e destacaram resultados muito positivos em três projetos de análise de testemunhos derivados da plataforma continental do Reino Unido e da Noruega. Foi demonstrado como dados detalhados e contínuos de minerais e HCs podem ser usados em avaliações geológicas e petrofísicas. Destacou-se o estudo na Noruega, onde dados minerais de sequências mistas entre carbonatos e sedimentos siliciclásticos no mar de Barents auxiliaram no delineamento de um reservatório dolomítico. Ao final, concluiu-se que dados de espectroscopia do infravermelho podem ser aplicados quantitativamente como (i) auxílio na calibração de dados petrofísicos de fundo de poço; (ii) fator de melhora na escala do *gamma log* para cálculos de volume de xisto e (iii) ferramenta para ligar a mineralogia à permeabilidade.

Scaffuto *et al.*, (2016) analisaram características espectrais de vários substratos minerais misturados a HCs em várias concentrações (API variando de 19,4 a 41,9), por meio de dados adquiridos com o sistema SisuROCK (espectroscopia de imageamento). A preparação das amostras foi simples, a saber, diferentes substratos minerais e HCs foram misturados em uma placa de Petri, produzindo algumas dezenas de combinações. Com etapas de pré-processamento e processamento adequadas, foi possível separar diferentes fases das misturas entre substratos (incluindo substrato dolomítico) e HCs, além de identificar o tipo e a concentração destes HCs.

4. OBSTÁCULOS NA CARACTERIZAÇÃO DE ALVOS

Atualmente existe uma variedade de sensores baseados em espectroscopia de reflectância em faixas que vão do visível até o infravermelho de ondas longas. No entanto, é importante mencionar que os espectros obtidos em ambiente externo geralmente são mais difíceis de serem processados e analisados devido a fatores como interferências atmosféricas e complexidade composicional das superfícies em estudo.

Asadzadeh e Souza Filho (2019) estudaram afloramentos de areia e óleo em arenitos da Formação Piramboia na Bacia do Paraná, com alguns instrumentos de espectroscopia. Dentre as barreiras encontradas neste estudo, foram mencionadas uma combinação de fatores devido às condições naturais de ambiente externo, tais como heterogeneidade do alvo, ruído do sensor e variabilidade de iluminação, o que leva a uma superestimação de HCs em afloramentos. Foi constatado que: (i) variações da iluminação interferem negativamente na resposta espectral, embora a remoção do *continuum* possa cancelar estes efeitos indesejados com eficiência, possibilitando o desenvolvimento de modelos preditivos mais eficientes para quantificação de HC; (ii) uma das feições diagnósticas do HC em 1.700 nm pode ficar parcialmente ou completamente comprometida por conta de fatores atmosféricos.

No caso da análise de rochas carbonáticas, a presença de constituintes acessórios pode acrescentar mais complexidade à interpretação, quando, por exemplo, houver uma matriz composta por minerais que apresentam algumas feições de absorção enquadradas em faixas de comprimento de onda semelhantes às dos carbonatos. Tal fato acaba provocando sobreposições em várias faixas do espectro. O mesmo pode ocorrer em análises espectroscópicas de amostras mais densas de petróleo bruto, por exemplo, onde há saturação de sinal devido à alta absorbância (Steffens *et al.*, 2011).

REFERÊNCIAS

- ADLER, Hans H.; KERR, Paul F. Infrared study of aragonite and calcite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, v. 47, n. 5-6, p. 700-717, 1962.
- ADLER, Hans H.; KERR, Paul F. Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, v. 48, n. 7-8, p. 839-853, 1963.
- ANGINO, Ernest E. Far Infrared (500-30 cm⁻¹) Spectra of Some Carbonate Minerals. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, v. 52, n. 1-2, p. 137-148, 1967.
- AHR, Wayne M. et al. Confronting the carbonate conundrum. *Schlumberger Oilfield Review*, v. 17, n. 1, p. 18-29, 2005.
- AHR, Wayne M. *Geology of carbonate reservoirs: the identification, description and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks*. 2. ed. Texas A&M University: John Wiley & Sons, Inc, p. 296, 2008.
- ASADZADEH, Saeid; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Investigating the capability of WorldView-3 superspectral data for direct hydrocarbon detection. *Remote Sensing of Environment*, v. 173, p. 162-173, 2016.
- ASADZADEH, Saeid; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Spectral remote sensing for onshore seepage characterization: A critical overview. *Earth-Science Reviews*, v. 168, p. 48-72, 2017.
- ASADZADEH, Saeid et al. Multi-scale mapping of oil-sands in Anhembi (Brazil) using imaging spectroscopy. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 82, p. 101894, 2019.
- ASKE, Narve; KALLEVIK, Harald; SJÖBLOM, Johan. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, v. 15, n. 5, p. 1304-1312, 2001.
- BAISSA, Rachid et al. Using HySpex SWIR-320m hyperspectral data for the identification and mapping of minerals in hand specimens of carbonate rocks from the Ankloute Formation (Agadir Basin, Western Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, v. 61, n. 1, p. 1-9, 2011.
- BLANCO, M. et al. Determination of physico-chemical parameters for bitumens using near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 434, n. 1, p. 133-141, 2001.
- BLATT, Harvey; MIDDLETON, Gerard V.; MURRAY, Raymond C. *Origin of Sedimentary Rocks*. (p. 409-455). Englewood Cliffs, USA: Prentice-Hall, 1972.

- BOGGS JR, S. Carbonate sedimentary rocks. Principles of Sedimentology and Stratigraphy. 4a ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Pearson Prentice Hall, p. 159-196, 2006.
- BRESTER, Carel Jan. Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Zeitschrift für Physik, v. 24, n. 1, p. 324-344, Utrecht, Mar., 1924.
- BROWN, C. W., LYNCH, P. F., e AHMADJIAN, M. Applications of Infrared Spectroscopy in Petroleum Analysis and Oil Spill Identification. Applied Spectroscopy Reviews, 9, 223, 1975.
- CABANNES, J. Spectroscopy applied to molecular physics. Reports on Progress in Physics, v. 10, n. 1, p. 378, 1944.
- CHESTER, R.; ELDERFIELD, H. The application of infra-red absorption spectroscopy to carbonate mineralogy. Sedimentology, v. 9, n. 1, p. 5-21, 1967.
- CHUNG, H.; CHOI, H. J.; KU, Min-Sik. Rapid identification of petroleum products by near-infrared spectroscopy. Bulletin of the Korean Chemical Society, v. 20, n. 9, p. 1021-1025, 1999a.
- CHUNG, Hoeil; KU, Min-Sik; LEE, Joon-Sik. Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene. Vibrational spectroscopy, v. 20, n. 2, p. 155-163, 1999b.
- CHUNG, Hoeil; KU, Min-Sik. Comparison of near-infrared, infrared, and Raman spectroscopy for the analysis of heavy petroleum products. Applied spectroscopy, v. 54, n. 2, p. 239-245, 2000.
- CLARK, Roger N. et al. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. In A. N. Rencz (Ed.), Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing, 3 ed., v. 3, p. 3-58, New York, USA: John Wiley and Sons, 1999.
- CLARK, Roger N. et al. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, v. 95, n. B8, p. 12653-12680, 1990.
- CLOUTIS, Edward A. Spectral reflectance properties of hydrocarbons: remote-sensing implications. Science, v. 245, n. 4914, p. 165-168, 1989.
- CROWLEY, James K. Visible and near-infrared spectra of carbonate rocks: Reflectance variations related to petrographic texture and impurities. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, v. 91, n. B5, p. 5001-5012, 1986.
- CROWLEY, James K.; VERGO, Norma. Near-infrared reflectance spectra of mixtures of kaolin-group minerals: use in clay mineral studies. Clays and Clay Minerals, v. 36, n. 4, p. 310-316, 1988.

- CZARNECKA, Eliza; GILLOTT, J. E. Formation and characterization of clay complexes with bitumen from Athabasca oil sand. *Clays and Clay minerals*, v. 28, n. 3, p. 197-203, 1980.
- DANA, James D.; HURLBUT JR, C. S. *Manual de Mineralogia*, vol. 2. Rio de Janeiro-RJ, Editora de Universidade de São Paulo, 1970.
- FINGAS, Merv; BROWN, Carl E. A review of oil spill remote sensing. *Sensors*, v. 18, n. 1, p. 91, 2018.
- FRY, D. L.; NUSBAUM, R. E.; RANDALL, H. M. The Analysis of Multicomponent Mixtures of Hydrocarbons in the Liquid Phase by Means of Infra-Red Absorption Spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v. 17, n. 3, p. 150-161, 1946.
- FULTON, S. C. e HEIGL, J. J. Spectroscopy in the Petroleum Industry. *Instruments*, 20, 35. 1947.
- GAFFEY, Susan Jenks. et al. Ultraviolet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy: Laboratory spectra of geologic materials. *Remote geochemical analysis: Elemental and mineralogical composition*, v. 43, p. 77, 1993.
- GAFFEY, Susan Jenks. Spectral reflectance of carbonate minerals and rocks in the visible and near-infrared (0.35-2.55 μm): Application in carbonate petrology. Tese de Doutorado. 236 pp., Univ. of Hawaii, Honolulu, 1984.
- GAFFEY, Susan J. Reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared (0.35–2.55 μm): Applications in carbonate petrology. *Geology*, v. 13, n. 4, p. 270-273, 1985.
- GAFFEY, Susan Jenks. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 μm); calcite, aragonite, and dolomite. *American Mineralogist*, v. 71, n. 1-2, p. 151-162, 1986.
- GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, S. E.; NYHOLM, R. S. 636. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3137-3142, 1958.
- GREENBERGER, Rebecca N. et al. *Imaging spectroscopy of geological samples and outcrops: Novel insights from microns to meters*. 2015.
- HALFORD, Ralph S. Motions of Molecules in Condensed Systems: I. Selection Rules, Relative Intensities, and Orientation Effects for Raman and Infra-Red Spectra. *The Journal of Chemical Physics*, v. 14, n. 1, p. 8-15, 1946.
- HAMILTON, W. R.; WOOLLEY, A. R.; BISHOP, A. C. *Hamlyn Guide: Minerals. Rocks and Fossils*, Mandarin Offset, Hong Kong, 1995.
- HANNISDAL, Andreas; HEMMINGSEN, Pål V.; SJÖBLOM, Johan. Group-type analysis of heavy crude oils using vibrational spectroscopy in combination with multivariate analysis.

- Industrial & engineering chemistry research, v. 44, n. 5, p. 1349-1357, 2005.
- HEXTER, R. M. High-resolution, temperature-dependent spectra of calcite. *Spectrochimica Acta*, v. 10, n. 3, p. 281-290, 1958.
- HIRSCHFELD, T., e HED, A.Z. *The Atlas of Near Infrared Spectra*. Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, PA, 1981.
- HORNIG, Donald F. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. I. General theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, n. 11, p. 1063-1076, 1948.
- HOVIS, W. A. Infrared spectral reflectance of some common minerals. *Applied Optics*, v. 5, n. 2, p. 245-248, 1966.
- HUANG, C. K.; KERR, Paul F. Infrared study of the carbonate minerals. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, v. 45, n. 3-4, p. 311-324, 1960.
- HUNT, Gavin et al. Geological and petrophysical applications of imaging IR spectroscopy for mineralogical analysis of core and cuttings; examples from the North Sea, Norwegian Sea and Barents Sea. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 495, 2020.
- HUNT, John M.; WISHERD, Mary P.; BONHAM, Lawrence C. Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds. *Analytical Chemistry*, v. 22, n. 12, p. 1478-1497, 1950.
- HUNT, John M.; TURNER, Daniel S. Determination of mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 25, n. 8, p. 1169-1174, 1953.
- HUNT, Graham R.; SALISBURY, John W. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. II. Carbonates. *Modern Geology*, v. 2, p. 23-30, 1971.
- HUNT, Graham R. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics*, v. 42, n. 3, p. 501-513, 1977.
- HUNT, Graham R.; ASHLEY, Roger P. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Economic Geology*, v. 74, n. 7, p. 1613-1629, 1979.
- IGNASIAK, Teresa M. et al. Separation and characterization of clay from Athabasca asphaltene. *Fuel*, v. 62, n. 3, p. 353-362, 1983.
- JI, Junfeng et al. Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology*, v. 258, n. 1-4, p. 60-68, 2009.
- KALLEVIK, Harald; KVALHEIM, Olav M.; SJÖBLUM, Johan. Quantitative determination of asphaltenes and resins in solution by means of near-infrared spectroscopy. Correlations to emulsion stability. *Journal of colloid and interface science*, v. 225, n. 2, p. 494-504, 2000.

- KELLY, Jeffrey J. et al. Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215 nm. *Analytical Chemistry*, v. 61, n. 4, p. 313-320, 1989.
- KENT, J. W.; BEACH, J. Y. Infrared Spectrometric Quantitative Analysis of Multicomponent Liquid Hydrocarbon Mixtures. *Analytical Chemistry*, 19, 290. 1947.
- KIRKALDY, John Francis. *Minerals and Rocks in colour*. Blandford P., 1968.
- KIRSCH, Moritz et al. Integration of terrestrial and drone-borne hyperspectral and photogrammetric sensing methods for exploration mapping and mining monitoring. *Remote Sensing*, v. 10, n. 9, p. 1366, 2018.
- KORNFELD, H. Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. III. *Zeitschrift für Physik*, v. 26, n. 1, p. 205-222, 1924.
- KOSANKE, Tobi.; PERRY, Stephanie E.; LOPEZ, Ruben. *Hyperspectral Imaging Technology Development and Application; Implications for Thin-Bedded Reservoir Characterization*. Presented at AAPG, Houston, TX, 2-5 April, 2017.
- KRUSE, F. A.; LEFKOFF, A. B.; DIETZ, J. B. Expert system-based mineral mapping in northern Death Valley, California/Nevada, using the airborne visible/infrared imaging spectrometer (AVIRIS). *Remote Sensing of Environment*, v. 44, n. 2-3, p. 309-336, 1993.
- KURZ, Tobias H. et al. Hyperspectral image analysis of different carbonate lithologies (limestone, karst and hydrothermal dolomites): the Pozalagua Quarry case study (Cantabria, North-west Spain). *Sedimentology*, v. 59, n. 2, p. 623-645, 2012.
- LAMMOGLIA, Talita; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Spectroscopic characterization of oils yielded from Brazilian offshore basins: Potential applications of remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, v. 115, n. 10, p. 2525-2535, 2011.
- LAMMOGLIA, Talita; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Mapping and characterization of the API gravity of offshore hydrocarbon seepages using multispectral ASTER data. *Remote sensing of environment*, v. 123, p. 381-389, 2012.
- LANE, Melissa D. Midinfrared optical constants of calcite and their relationship to particle size effects in thermal emission spectra of granular calcite. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 104, n. E6, p. 14099-14108, 1999.
- LANE, Melissa D.; CHRISTENSEN, Philip R. Thermal infrared emission spectroscopy of anhydrous carbonates. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 102, n. E11, p. 25581-25592, 1997.
- MATTSON, James S. "Fingerprinting" of oil by infrared spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 43, n. 13, p. 1872-1873, 1971.

- MORRIS, R. C.; WOLFF, K. H. Genesis of iron ore in banded iron-formation by supergene and supergene-metamorphic processes—a conceptual model. *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*, v. 13, p. 73-235, 1985.
- MUSTARD, J. F.; PIETERS, C. M. Quantitative abundance estimates from bidirectional reflectance measurements. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 92, n. B4, p. E617-E626, 1987.
- OWENS, Peter; RYDER, Alan G.; BLAMEY, Nigel JF. Frequency domain fluorescence lifetime study of crude petroleum oils. *Journal of Fluorescence*, v. 18, n. 5, p. 997-1006, 2008.
- PABÓN, Rosa Elvira Correa; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity. *Fuel*, v. 237, p. 1119-1131, 2019.
- PETTIJOHN, Francis John. *Sedimentary rocks*. New York: Harper & Row, 1975.
- PLYLER, E. K., STAIR, R., e HUMPHREYS, C. J. Infrared Absorption Spectra of Seven Cyclopentanes and Five Cyclohexanes. *J. Res. Natl. Bur. Standards.*, 38, 211. 1947.
- PONTUAL, S.; GAMSON, P.; MERRY, N. *Spectral Interpretation Field Manual: Spectral Analysis Guides for Mineral Exploration*. Auspec International, v. 1, 1997.
- RADKE, Matthias; WILLSCH, Helmut; WELTE, Dietrich H. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 52, n. 3, p. 406-411, 1980.
- RIVARD, B., Lyder, D., Feng, J., Gallie, A., Cloutis, E., Dougan, P., Gonzalez, S., Cox, D. and Lipsett, M.G. Bitumen content estimation of Athabasca oil sand from broad band infrared reflectance spectra. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88, 830–838, 2010.
- ROSA, Diogo et al. Architecture and mineral potential of the Paleoproterozoic Karrat Group, West Greenland. *Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse Rapport*, v. 12, p. 98, 2016.
- ROSE, F. W. Quantitative Analysis with Respect to the Component Structural Groups, of the Infrared (1 to 2 microns) Molal Absorptive Indices of 55 Hydrocarbons. *J. Natl. Bur. ofstandards*, 20, 129. 1938.
- RUFF, Steven W. et al. Quantitative thermal emission spectroscopy of minerals: A laboratory technique for measurement and calibration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 102, n. B7, p. 14899-14913, 1997.
- SALISBURY, John W.; HAPKE, Bruce; EASTES, John W. Usefulness of weak bands in midinfrared remote sensing of particulate planetary surfaces. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 92, n. B1, p. 702-710, 1987.

- SALISBURY, John W.; D'ARIA, Dana M.; SABINS JR, Floyd F. Thermal infrared remote sensing of crude oil slicks. *Remote Sensing of Environment*, v. 45, n. 2, p. 225-231, 1993.
- SCAFUTTO, Rebecca Del'Papa Moreira; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Quantitative characterization of crude oils and fuels in mineral substrates using reflectance spectroscopy: Implications for remote sensing. *International journal of applied earth observation and geoinformation*, v. 50, p. 221-242, 2016.
- SCAFUTTO, Rebecca Del'Papa Moreira; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto; RIVARD, Benoit. Characterization of mineral substrates impregnated with crude oils using proximal infrared hyperspectral imaging. *Remote Sensing of Environment*, v. 179, p. 116-130, 2016.
- SCHEETZ, B. E.; WHITE, W. B. Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates. *American Mineralogist*, v. 62, n. 1-2, p. 36-50, 1977.
- SCHROEDER, R. A.; WEIR, C. E.; LIPPINCOTT, E. R. Lattice frequencies and rotational barriers for inorganic carbonates and nitrates from low temperature infrared spectroscopy. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 66, p. 407-434, 1962.
- SEIDL, P. R. et al. Critical variables for the characterization of asphaltenes extracted from vacuum residues. *Petroleum science and technology*, v. 22, n. 7-8, p. 961-971, 2004.
- SHERMAN, David M.; WAITE, T. David. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*, v. 70, n. 11-12, p. 1262-1269, 1985.
- SIESLER, Heinz W. et al. (Ed.). *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. *Fundamentals of Analytical Chemistry-Cengage Learning* (2013) 9ed. p. 650, 2013.
- STEFFENS, Juliana et al. Application of fluorescence to the study of crude petroleum. *Journal of Fluorescence*, v. 21, n. 3, p. 859-864, 2011.
- SUN, Yu et al. Geological application of HySpex ground hyperspectral remote sensing in gold and uranium ore deposits. In: *2015 Asia-Pacific Energy Equipment Engineering Research Conference*. Atlantis Press, 2015.
- SWARIN, Stephen J.; DRUMM, Charlene A. Prediction of gasoline properties with near-infrared spectroscopy and chemometrics. *SAE transactions*, p. 1110-1118, 1991.
- SWARIN, S. J.; DRUMM, C. A. Predicting Gasoline Properties Using Near-IR Spectroscopy. *Spectroscopy*, 7, 42-49. 1992.

TOWNSEND, Timothy E. Discrimination of iron alteration minerals in visible and near-infrared reflectance data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 92, n. B2, p. 1441-1454, 1987.

VAN DER MEER, Freek. Spectral reflectance of carbonate mineral mixtures and bidirectional reflectance theory: Quantitative analysis techniques for application in remote sensing. *Remote Sensing Reviews*, v. 13, n. 1-2, p. 67-94, 1995.

WEIR, C. E.; LIPPINCOTT, Ellis R. Infrared studies of aragonite, calcite, and vaterite type structures in the borates, carbonates, and nitrates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, v. 65, n. 3, p. 173, 1961.

WETTLE, Magnus et al. Assessing the effect of hydrocarbon oil type and thickness on a remote sensing signal: A sensitivity study based on the optical properties of two different oil types and the HYMAP and Quickbird sensors. *Remote Sensing of Environment*, v. 113, n. 9, p. 2000-2010, 2009.

WHEELER, O. W. Near Infrared Spectra of Organic Compounds. *Chemical Reviews*, 59,629. 1959.

WINDELER, D. S.; LYON, Ronald JP. Discriminating dolomitization of marble in the Ludwig Skarn near Yerington, Nevada using high-resolution airborne infrared imagery. *Photogrammetric engineering and remote sensing*, v. 57, n. 9, p. 1171-1177, 1991.

WINKELMANN, Kay Hasko. On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil. 2005. Dissertação de Mestrado. Brandenburg University of Technology, Cottbus, Chair of Chemical Engineering and Hazardous Wastes, 236p.

WOLF, K. H.; CHILINGAR, G. V.; BEALES, F. W. Elemental composition of carbonate skeletons, minerals, and sediments. In: *Developments in Sedimentology*. Elsevier, 1967. p. 23-149.

ZAINI, Nasrullah; VAN DER MEER, Freek; VAN DER WERFF, Harald. Effect of grain size and mineral mixing on carbonate absorption features in the SWIR and TIR wavelength regions. *Remote sensing*, v. 4, n. 4, p. 987-1003, 2012.

ZAINI, Nasrullah; VAN DER MEER, Freek; VAN DER WERFF, Harald. Determination of carbonate rock chemistry using laboratory-based hyperspectral imagery. *Remote sensing*, v. 6, n. 5, p. 4149-4172, 2014.

ZAINI, Nasrullah. *Infrared Carbonate Rock Chemistry Characterization*. 2019. Tese de Doutorado. University of Twente.

ZHAOXIA, L. Na, J. and Li, L. A two-stage registration algorithm for oil spill aerial image by invariants-based similarity and improved ICP. *International Journal of Remote Sensing*, 32(13), 3649-3644. 2011.

CAPÍTULO 4: INTEGRAÇÃO DE DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA E DE IMAGEAMENTO NO ESTUDO DE AFLORAMENTOS DO SISTEMA PETROLÍFERO IRATI-RIO BONITO, BACIA DO PARANÁ, BRASIL

1. INTRODUÇÃO

Segundo estimativas, aproximadamente 60% do petróleo de todo o mundo pertence a reservatórios carbonáticos, tornando-os de suma importância para a indústria (Lucia, 2007; Chandrasekhar e Mohanty, 2013). Desta maneira, é comum haver demandas por um constante aperfeiçoamento nos procedimentos analíticos adotados neste contexto: seja no mapeamento primário, na caracterização refinada de materiais geológicos para o estudo aprofundado de modelos de jazidas, ou no controle de qualidade de HCs.

Práticas comuns, como o mapeamento tradicional de afloramentos análogos, a análise de dados geoquímicos e geofísicos e o estudo de testemunhos de furos de sondagem por um especialista, muitas vezes são fundamentais para alcançar sucesso na exploração petrolífera. Neste processo, inúmeros métodos têm sido utilizados como auxiliares na identificação e definição dos principais constituintes de reservatórios carbonáticos de petróleo. Para carbonatos e minerais secundários associados, é possível citar técnicas de análise como: difração de raios-x (Gaffey, 1986; Bishop *et al.*, 2011; Kaplan *et al.*, 2013; García-Rivas *et al.*, 2018), microscopia eletrônica de varredura (Lein *et al.*, 2002; Kaplan *et al.*, 2013), *Differential thermal analysis* (DTA) (Kaplan *et al.*, 2013) e microscopia óptica de seção delgada (Forbes *et al.*, 2010; Vincent *et al.*, 2011). Para os HCs, grande parte das análises é realizada por meio de métodos padrões estabelecidos pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e pelo *American Petroleum Institute* (API) (Pabón e Souza Filho, 2019 e referências). Os óleos crus de petróleo são tipicamente caracterizados por cromatografia líquida (Barman *et al.*, 2000; Fan e Buckley, 2002). Outros métodos, como o *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), o *Gas-Liquid Chromatography* (GLC)-Espectrometria de massa (GC-MS) e a fluorescência ultravioleta, podem auxiliar numa caracterização química mais refinada de grupos funcionais (Suatoni, 1976; Radke *et al.*, 1980; Ali e Nofal, 1994; Hammami *et al.*, 1998; Steffens *et al.*, 2011).

A necessidade de preparo de amostras e os próprios procedimentos destes métodos os tornam caros, demorados ou inacessíveis, quando comparados a tecnologias baseadas em espectroscopia de reflectância, cujas vantagens são evidentes. Dentre os benefícios, destacam-se: (i) ser capaz de fornecer uma determinação precisa e eficiente de alvos de superfície, sejam eles cristalinos ou amorfos; (ii) haver disponibilidade de

instrumentos sensores com boa relação sinal/ruído para uso dentro e fora do ambiente de laboratório; (iii) requerer mínima preparação de amostras; (iv) ser um método não-destrutivo, o que mantém os objetos de estudo íntegros para outros tipos de análise e (v) ser considerado ambientalmente compatível, por dispensar o uso de solventes tóxicos e outros contaminantes. (Gaffey, 1984; Lintelmann, 1995; Ninomiya, 2002; Kharrat, 2007; Siesler *et al.*, 2008; Fahim *et al.*, 2009; Ge *et al.*, 2019; Zaini, 2019).

Instrumentos imageadores (*i.e.*, obtêm espectros formando uma imagem reconhecível) e não-imageadores baseados em espectroscopia de reflectância estão disponíveis para uso em aplicações geológicas. Ambas as categorias de tecnologias vêm sendo utilizadas com fins de determinação da composição química de amostras manuais (Baissa *et al.*, 2011; Zaini *et al.*, 2014), afloramentos verticais (Thompson *et al.*, 1999; Ragona *et al.*, 2006; Goetz, 2009; Kruse *et al.*, 2012; Kurz *et al.*, 2012; 2013; Buckley *et al.*, 2013; Murphy e Monteiro, 2013), furos de sondagem (Green e Schodlok, 2016; Haest *et al.*, 2012a, 2012b; Mason e Huntington, 2012; Mathieu *et al.*, 2017; Roache *et al.*, 2011; Schodlok *et al.*, 2016; Tappert *et al.*, 2011), fósseis (Murphy *et al.*, 2016), entre outros.

Algumas destas tecnologias estão cada vez mais sofisticadas e em muitas aplicações, técnicas computacionais associadas, como índices espectrais e algoritmos de classificação, fornecem a conversão de medidas espectrorradiométricas em dados significativos para os analistas. Desta forma, é possível gerar um grande volume de dados úteis na caracterização de uma variedade de alvos (Baissa *et al.*, 2011; Haest *et al.*, 2012a; Murphy *et al.*, 2014), incluindo o segmento da geologia exploratória (Kirsch *et al.*, 2018; Booyen *et al.*, 2019).

Especificamente no contexto de reservatórios carbonáticos de petróleo, instrumentos baseados em espectroscopia de reflectância correspondem a um recurso que otimiza e possibilita novas abordagens no trabalho do geocientista, como a visualização da continuidade da composição química da superfície de amostras manuais ou de afloramentos de grandes dimensões. Além disto, uma série de autores já exploraram o estudo das características espectrais diagnósticas de carbonatos, minerais secundários associados e HCs, no entanto, poucas referências abordam de maneira direta e atualizada as potencialidades destas tecnologias integradas ao contexto de reservatórios carbonáticos de petróleo.

Posto isto, observou-se que há necessidade de desenvolver um trabalho de descrição do processo de análise espectral primária a partir da aplicação combinada de instrumentos imageadores e não-imageadores, que demonstre as potencialidades e barreiras encontradas numa abordagem com amostras manuais oriundas de reservatórios carbonáticos de petróleo.

A Bacia do Paraná abriga uma série de afloramentos arquétipos dentro do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, o que inclui extensos recortes carbonáticos. Embora as sequências estudadas neste trabalho não acumulem concentrações econômicas de óleo, em termos práticos, podem ser úteis como objeto de estudo a partir da perspectiva das influências físico-químicas das intrusões de diabásio em relação aos carbonatos. Estes afloramentos podem servir como análogos à exploração do pré-sal, em zonas onde ocorrem intrusões de corpos máficos, considerando que os estratos produtores da Bacia de Santos, por exemplo, possuem intrusões e derrames intercalados em sequências carbonáticas.

A maneira com que a presença de corpos ígneos afeta determinados reservatórios carbonáticos ainda é pouco conhecida, sobretudo por conta dos custos de amostragem em poços muito profundos. Posto isto, a principal motivação deste trabalho baseou-se na possibilidade de encontrar alguma evidência clara de metamorfismo de contato, principalmente através da identificação e do mapeamento de argilominerais magnesianos, que podem evidenciar a posição de soleiras. A motivação secundária diz respeito à possibilidade de executar um mapeamento mineral com variações significativas entre dolomita e calcita, o que, por inferência, auxilia no estabelecimento de algumas características petrofísicas em pontos distintos de um afloramento (*i.e.*, onde ocorreu processo de dolomitização, e conseqüentemente, aumento na porosidade).

2. GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia do Paraná contém a maior reserva de folhelhos betuminosos do Brasil e possui uma variedade de afloramentos modelares representados no Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito (Silva, 2007). Este sistema inclui sucessões monótonas de carbonatos e folhelhos, as quais compõem a Formação Irati (Amaral, 1967).

A Formação Irati é considerada a mais importante unidade geradora de HCs da Bacia do Paraná e as acumulações de betume desta bacia ocorrem geralmente ao longo de altos estruturais e zonas de falha (Araújo *et al.*, 2006). Acredita-se que esta formação foi originada em condições de mar restrito, resultando no desenvolvimento de um contexto ambiental hipersalino. Sob estas condições, acumularam-se sob o substrato oceânico carbonatos, evaporitos e folhelhos negros, com uma notável constância de sílex sob a forma de concreções. Os folhelhos ocorrem na porção superior da unidade e afloram principalmente entre os estados de São Paulo e Rio Grande do Sul (Amaral, 1971; Milani *et al.*, 2007; Soares, 2003).

A área de estudo está localizada nas proximidades da cidade de Rio Claro-SP (Figura 4.1).

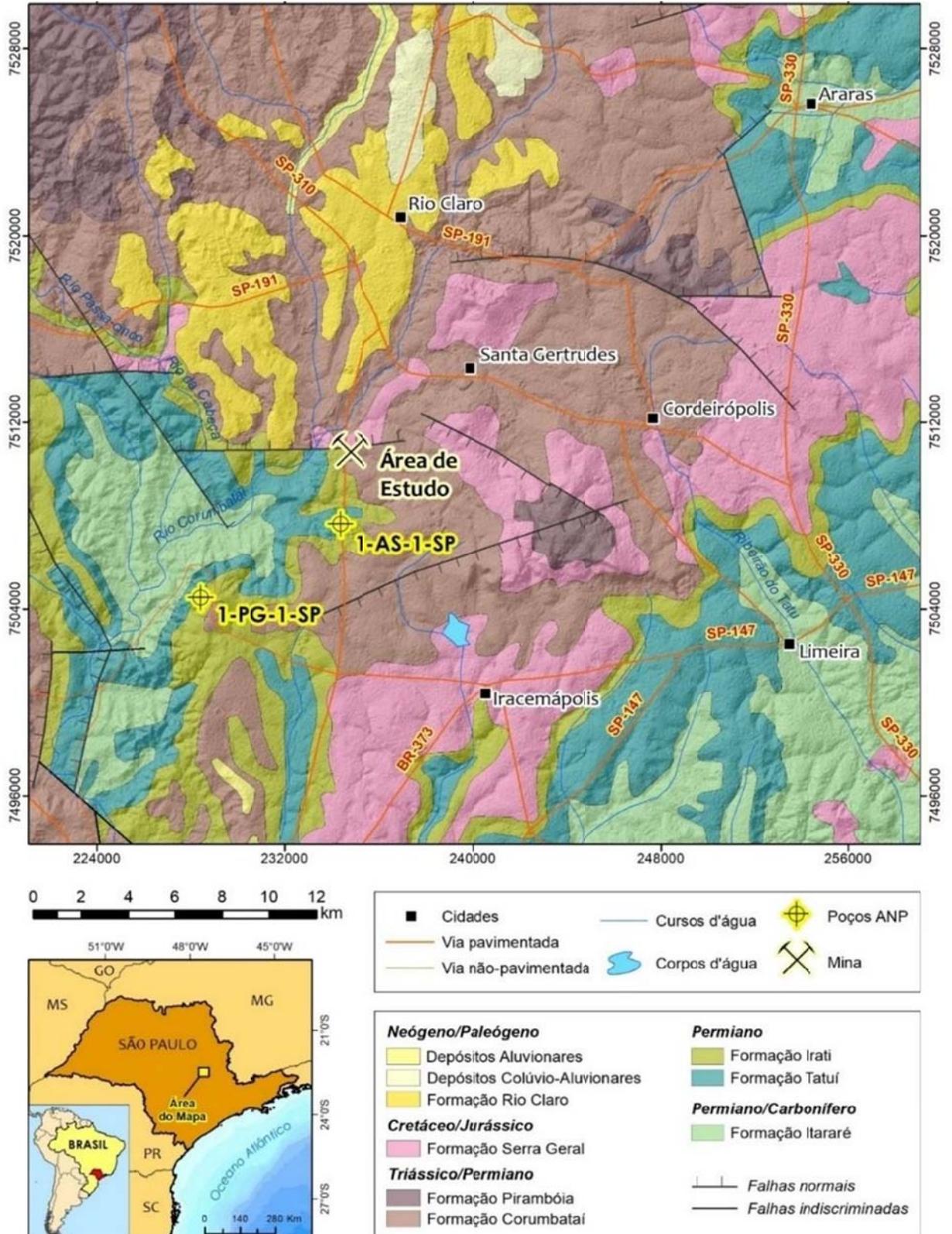


Figura 4.1 - Área de estudo e configuração geológica local em escala 1:750.000 (adaptado de Perrotta *et al.*, 2006).

● *Pedreira Partecal*

A sucessão sedimentar de interesse a este estudo encontra-se no domínio da

Pedreira Partecal (Figura 4.2), Rio Claro-SP e exibe litotipos comumente descritos na literatura como pertencentes ao Membro Assistência da Formação Irati. As atividades de mineração ocasionam uma mudança muito dinâmica na disposição dos afloramentos. Desta maneira, é importante ressaltar que o estudo foi realizado em bancadas aflorantes entre os dias 25 e 29 de agosto de 2021. A concessão de lavra pertence à empresa Partecal Partezani, que baseia suas atividades na extração de calcário dolomítico e dolomito.



Figura 4.2 - Panorama das bancadas da Pedreira Partecal.

As sequências estudadas dividem-se da base para o topo em dois principais litotipos. Litotipo I: dolomito fraturado, por vezes mencionado na literatura como banco de calcário dolomítico, de coloração bege predominante e com até 6,4 m de espessura (Figura 4.3A); Litotipo II sucessão rítmica que ocorre sobrejacente ao litotipo I, composta por estratos horizontais, predominantemente constituída por camadas de rochas carbonáticas e folhelhos (Figura 4.3B). Esta sucessão possui espessuras que variam entre cerca de 10 m a 11 m.

Nos recortes estudados, o contato entre os litotipos I e II é lateralmente contínuo e não apresenta evidências de desconformidade. O litotipo I não apresenta deformações pós-deposicionais. O litotipo II é variavelmente afetado por deformações pós-deposicionais, tais como estruturas de escorregamento e camadas convolutas. No contexto da atividade de mineração local, cujo interesse é numa rocha calcária dolomítica ou dolomítica pura, o litotipo I é o minério a ser beneficiado e comercializado, enquanto que o litotipo II é considerado rejeito.

Nas bancadas estudadas, os carbonatos ocorrem contínuos por cerca de 5 m até 6,4 m no litotipo I e aproximadamente entre 20 cm a 50 cm no litotipo II. Geralmente exibem variações de matiz em determinadas porções e, embora, por vezes, apresentem-se mais ou menos escurecidos em algumas porções, no geral, não há mudanças muito significativas no

aspecto dos carbonatos em ambos os litotipos. Outras variações tonais menos frequentes que ocorrem entre os carbonatos, vão do bege claro ao cinza.

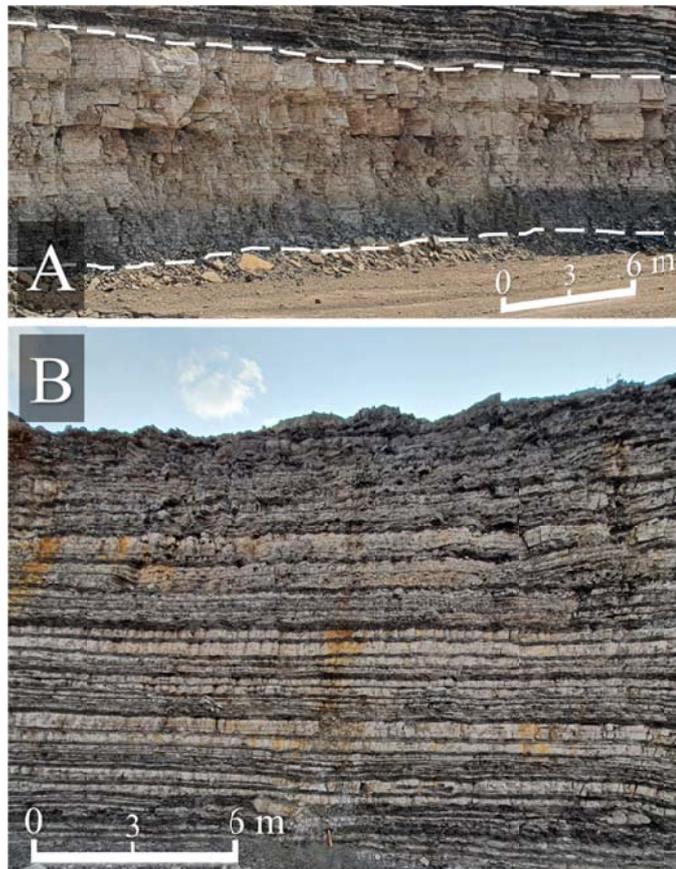


Figura 4.3 - (A) Litotipo I ou dolomito fraturado, com os limites assinalados por linhas tracejadas; (B) Litotipo II, caracterizado como uma sucessão rítmica predominantemente constituída por estratos de rochas carbonáticas e folhelhos.

Os folhelhos, que ocorrem apenas na sucessão rítmica, em sua grande maioria, apresentam espessuras aproximadas de 5 cm a 20 cm e uma pequena diversidade de cores, geralmente entre preto e cinza-escuro. Estas rochas são constituídas por lâminas delgadas facilmente destacáveis. Algumas laminações discretas, da ordem de milímetros até cerca de 2 cm, de matiz cinza, podem ocorrer entre as camadas de folhelho. Estas lâminas correspondem a siltito cinzento claro (Amaral, 1967).

Em ambos os litotipos, é constante a presença de leitos silicificados centimétricos a decimétricos, ou nódulos de coloração cinza-escuro a preta, que surgem intercalados com folhelhos ou carbonatos (Figura 4.4B). Ocasionalmente, foram observadas manchas superficiais de coloração amarelo-ocre e brancas, cortando alguns estratos na sucessão rítmica.

Nas bancadas estudadas, não foram observadas exsudações de óleo importantes

nos planos de fratura principais. No geral, a ocorrência de óleo observada é pouco expressiva e limita-se a camadas específicas restritas ao litotipo II. Estas estão presentes quase que exclusivamente em associação aos carbonatos na forma de *vugs* (que podem ser caracterizados como porosidade primária ou secundária), de formato elipsoidal ou irregular, com dimensões que variam entre 1 cm e 5 cm em seu eixo maior (Figura 4.4). Embora ocorram fraturas conectadas, a ocorrência de betume parece ser singenética (*i.e.*, betume não infiltrado posteriormente) (Figura 4.4C).

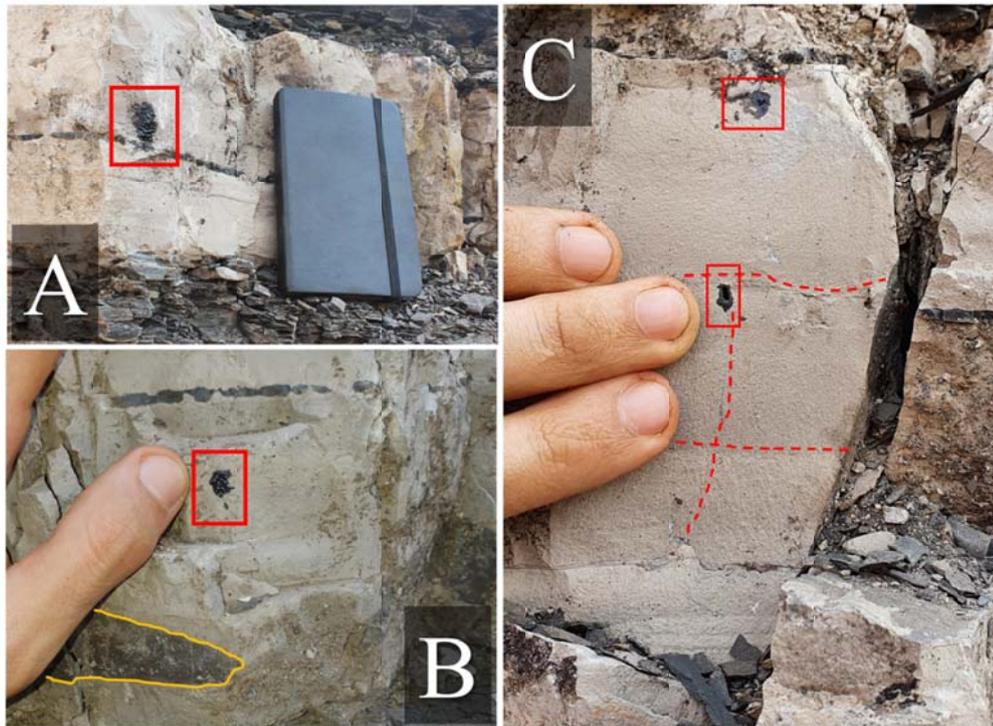


Figura 4.4 - Exposições de óleo em diferentes pontos do mesmo estrato carbonático localizado na bancada B. (A) Exsudação de óleo destacada no quadro em vermelho; (B) *Vug* com óleo em carbonato, destacado no quadro em vermelho e porção silicificada (constante na área de estudo) delimitada em amarelo; (C) *Vugs* com óleo em rocha carbonática (destacados nos quadros em vermelho) e microfraturas conectadas, (representadas pelas linhas tracejadas em vermelho).

Os alvos aqui investigados foram selecionados por exporem sequências em seções verticais arquétipo com baixo grau de meteorização e devido aos principais componentes minerais encontrados nos afloramentos apresentarem feições espectrais diagnósticas passíveis de avaliação por meio dos instrumentos sensores empregados no projeto (*i.e.*, estão englobadas na extensão de alcance efetivo dos equipamentos). A grosso modo, rochas carbonáticas possuem uma mineralogia pouco diversificada, composta predominantemente

por carbonato de cálcio na forma dos polimorfos calcita e aragonita (Rangel, 2002), carbonato de magnésio (magnesita), e carbonato de cálcio e magnésio (dolomita). De igual forma, folhelhos também podem ser constituídos por argilominerais passíveis de serem identificados pelas tecnologias utilizados no presente estudo.

3. MATERIAIS

Foram utilizados neste projeto os seguintes materiais: (i) mapa geológico em escala 1:750.000 (Perrotta, 2006); (ii) seções estratigráficas disponibilizadas pela ANP, (iii) dados de afloramentos das áreas de estudo, obtidos da literatura e de projetos anteriores; (iv) amostras de rocha, coletadas em campo.

Tendo em vista a utilização dos métodos para auxílio na exploração de cada pequena variação observada em campo, foram coletadas em campo 22 amostras e selecionadas 14 amostras de mão representativas para análise em laboratório (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Exposição de afloramentos da Pedreira Partecal com indicações de onde foram retiradas as amostras levadas ao laboratório com as respectivas nomenclaturas. A linha segmentada em amarelo indica o limite de estudo em campo. A linha segmentada em branco indica a separação entre os litotipos II e I. (A) Litotipo II; (B) Litotipo I.

4. MÉTODOS

O IG-Unicamp e o LER (Laboratório de Espectroscopia de Reflectância) ofereceram infraestrutura, além de todos os equipamentos e *softwares* necessários para o desenvolvimento dos procedimentos analíticos.

4.1 Espectroscopia de Reflectância com Sensor Não-Imageador

4.1.1 Aquisição

O espectrorradiômetro FieldSpec® 4 Standard-Res da ASD (Analytical Spectral Devices Inc., doravante denominados “ASD”) com 2151 canais (Figura 4.6A), foi utilizado para medidas espectrais, pontuais, nos afloramentos e nas amostras de mão coletadas.

Este instrumento possui 3 detectores que abrangem a faixa VNIR-SWIR (0,35-2,5 μm) e apresenta uma resolução espectral de 3 nm na região do VNIR e 10 nm no SWIR. A operação do equipamento é realizada a partir de um *laptop* com o programa RS3. No laboratório, foi utilizada uma sonda de contato modelo ASD, com campo circular de 1 cm (Figura 4.6B).



Figura 4.6 - (A) Espectrorradiômetro FieldSpec® 4 Standard-Res da ASD (Analytical Spectral Devices Inc.), com 2151 canais, utilizado para fazer medidas pontuais nos afloramentos e nas amostras de mão coletadas; (B) Sonda de contato modelo ASD, com campo circular de 1 cm utilizada em laboratório.

O método de aquisição dos espectros com sensor não-imageador foi executado conforme orientação do fabricante, incluindo a utilização de painel de referência (Spectralon®). As medidas foram tomadas com o auxílio da sonda de contato para distintos componentes minerais das 14 amostras de rocha. Foram tomadas cerca de 500 medidas pontuais das faces das amostras de rocha. Visando gerar medidas representativas de cada amostra, o método de obtenção dos pontos seguiu uma trajetória de perfil distribuídos em espaçamento uniforme, mesmo em amostras de composição mais homogênea. Para amostras contendo duas ou mais variações texturais, os pontos foram distribuídos de forma a incluir quaisquer feições visualmente distintas.

4.1.2 Processamento dos Dados

O produto primário gerado por sensores não-imageadores ou pontuais consistiu em espectros individuais correspondentes a cada medida obtida. Tendo em vista a obtenção de informação a partir de dados desta tecnologia, primeiramente foi necessário realizar uma calibração com auxílio de um painel de referência (Spectralon®). Para adquirir assinaturas espectrais de cada ponto de uma amostra de rocha, foi realizada uma sequência de 100 até 300 *scans*. Ao fim desta etapa, os dados resultantes foram exportados para visualização em outros *softwares*.

Estes passos permitiram que as leituras pudessem finalmente ser analisadas de maneira detalhada. As medidas obtidas neste trabalho foram compiladas em uma biblioteca espectral e avaliadas individualmente com o auxílio dos *softwares* Environment for Visualizing Images (ENVI 5.6; Harris Geospatial Solutions Inc.), SIMIS FS 1.6 e The Spectral Geologist (TSG 8; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation - CSIRO). Com base nos dados levantados, as amostras que apresentaram melhores respostas espectrais para identificação dos principais grupos minerais identificados foram selecionadas para o imageamento hiperespectral.

A utilização do método PFIT no *software* TSG pode acelerar a identificação indireta de minerais em situações onde há um grande volume de espectros. Neste trabalho, os ajustes do PFIT para intervalo de busca, intervalo de foco, profundidade e polinomiais foram testados com diversos valores, com o propósito de identificar calcita, dolomita, montmorilonita e HCs. As respostas mais efetivas corresponderam à identificação de HCs a partir de uma configuração com intervalo de busca de 1.650 nm a 1.800 nm; intervalo de foco de 1.700 nm a 1.750 nm; profundidade maior ou igual a 0,01; polinomial de décima ordem e resultado de profundidade relativa.

4.2 Imageamento Hiperespectral

4.2.1 Aquisição

Foram utilizados dois sensores imageadores ou câmeras hiperespectrais dos modelos NEO (Norsk Elektro Optikk AS) HySpex VNIR-1800 e SWIR-384, respectivamente, com 108 canais no intervalo de 400 nm a 1.000 nm (VNIR - *visible and near infrared*) e 288 canais no intervalo de 1.000 nm a 2.500 nm (SWIR - *shortwave infrared*). As câmeras VNIR-1800 e SWIR-384 (Figura 4.7) proporcionam, respectivamente, uma varredura com 1.800 e 384 *pixels* em linha. A operação destes equipamentos é realizada a partir de um *laptop* com o programa HySpex GROUND.

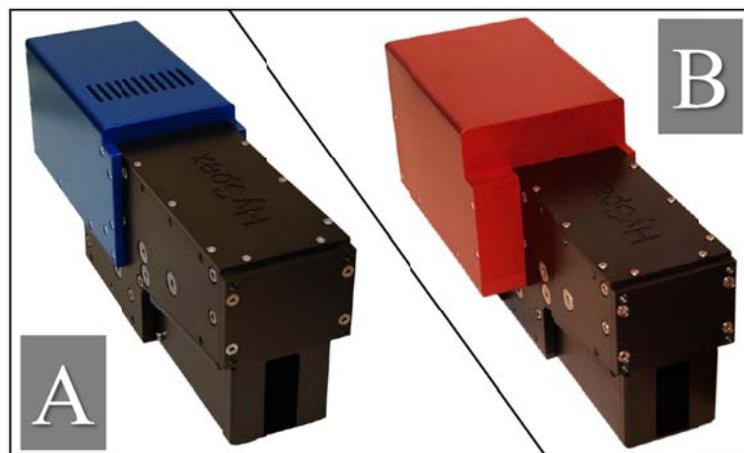


Figura 4.7 - Sensores imageadores ou câmeras hiperespectrais dos modelos NEO (Norsk Elektro Optikk AS). (A) HySpex VNIR-1800 com 108 canais; (B) NEO HySpex SWIR-384 com 288 canais.

Estes equipamentos foram utilizados no modo laboratório, dispostos paralelamente sobre uma esteira, com duas fontes de luz em ângulo de 45°, visando a maximização da iluminação da amostra e aumento do sinal refletido. Com o propósito de reduzir ao máximo a interferência das medidas por conta da reflexão de superfícies de outros materiais, o laboratório mantém-se isolado de fontes de luz externa. Para reduzir interferências atmosféricas durante as medições, o ambiente do laboratório é mantido sob condições de baixa umidade do ar. Um painel de Spectralon® foi utilizado para calibração dos dados de radiância para reflectância. As amostras foram mensuradas no plano focal das câmeras (Figura 4.8).

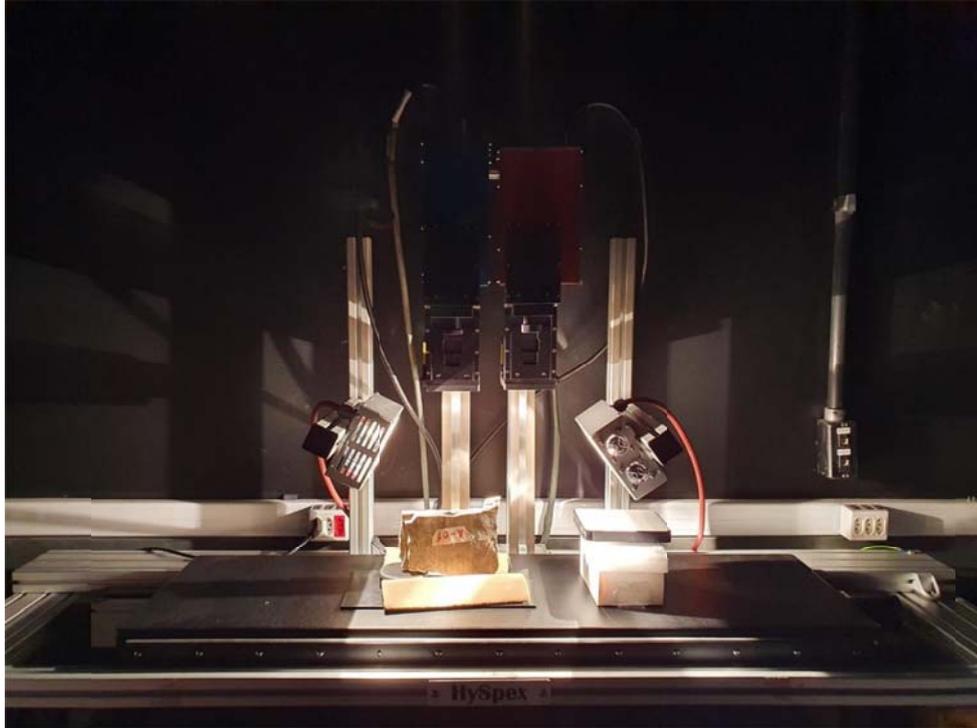


Figura 4.8 - Amostra de mão sendo examinada no plano focal dos sensores hiperespectrais em modo laboratório. Os sensores foram dispostos paralelamente sobre uma esteira, com iluminação apropriada (*i.e.*, duas fontes de luz em ângulo de 45°).

O tempo de integração definido para as linhas de varredura é dependente do albedo produzido por cada amostra ou grupo de amostras. Nos procedimentos realizados, procurou-se manter um intervalo ideal, visando evitar a saturação excessiva do detector e diminuir o impacto do ruído não-correlacionado ao sinal das amostras. Em algumas amostras, foram obtidas duas imagens individuais (VNIR e SWIR), enquanto para as demais, foi realizado o imageamento somente na faixa SWIR, devido a posição das bandas de absorção dos materiais de interesse.

4.2.2 Processamento dos dados

4.2.2.1 Introdução

Para que os dados de sensores imageadores sejam capazes de gerar informação útil, é necessário que sempre haja etapas de **pré-processamento**, **processamento** e **análise**. Conjuntos de dados brutos de sensores imageadores podem requerer métodos distintos de transformação, dependendo do tipo de equipamento que está sendo utilizado. No entanto, de qualquer forma, há princípios e métodos de calibrações que se estendem para praticamente todo tipo de instrumento imageador baseado em espectroscopia de reflectância.

Idealmente, os produtos de uma imagem hiperespectral serão mais espectralmente

precisos quando cada elemento da matriz traduzir quantitativamente a informação contida na superfície de um alvo em grandeza de reflectância de superfície, o que basicamente corresponderá à composição química de um material. Alguns parâmetros devem ser necessariamente adaptados de acordo com as plataformas adotadas num levantamento ou análise, ou seja, o plano de trabalho dependerá da maneira em que foram adquiridos os dados e das características técnicas do instrumento. Isso ocorre porque além dos fatores do ambiente em que ocorrem as aquisições, também podem haver distorções internas específicas de um determinado sensor. No entanto, embora possam ocorrer imperfeições nos mecanismos dos equipamentos, geralmente há meios de correção e calibração padrões que seguem diretrizes para não alterar os parâmetros específicos do sistema sensor.

Numa comparação entre a operação em ambiente externo e a operação em laboratório, sensores imageadores utilizados em laboratório dispensam certas correções. A aquisição de dados no laboratório não envolve interferências atmosféricas, nem informação geolocalizada. Fora do laboratório, uma série de alterações radiométricas derivadas do meio podem ser responsáveis por modificar o sinal recebido. Estas alterações são basicamente causadas pelas interações com gases atmosféricos, sombras e intensidade de energia refletida, as quais são influenciadas, sobretudo por conta da umidade do ar, dos ângulos de iluminação solar e posição do sistema sensor. Correções para minimizar os efeitos destas variáveis são consideradas etapas de **pré-processamento** e, em geral, ferramentas computacionais fornecidas pelo próprio fabricante são utilizadas.

A etapa de **processamento** e **análise** dos dados provenientes de sensores imageadores é executada com o auxílio de ferramentas computacionais. Algumas destas ferramentas possuem recursos para (i) visualizar e manipular os espectros; (ii) executar interpretações automáticas de conjuntos de espectros através de algoritmos de classificação baseados em espectros de referência; (iii) gerar estimativas qualitativas e semi-quantitativas de abundância mineral, entre outros.

A **análise** dos espectros obtidos de um determinado alvo normalmente é focada nas suas principais características, como forma, simetria, profundidade e posição das feições de absorção em faixas de comprimentos de onda diagnósticos (Clark e Roush, 1984; Kruse *et al.*, 1993a; Rodger *et al.*, 2012).

Neste sentido, considerando a quantidade de informação que uma imagem hiperespectral carrega, a utilização de uma série de abordagens de classificação espectral é essencial para alcançar informações úteis sobre os alvos. Basicamente existem dois métodos de classificação: os não-supervisionados, que são automáticos, baseados em processos

interativos sem a intervenção de um operador; e os supervisionados, que são manuais e com a intervenção de um operador. Os métodos supervisionados, mais utilizados, realizam comparações entre espectros dos dados adquiridos com dados de referência (*i.e.*, bibliotecas espectrais padrão). Os algoritmos mais clássicos são: Spectral Angle Mapper (SAM) (Kruse *et al.*, 1993b), Linear Spectral Unmixing (LSU) (Adams *et al.*, 1993; Boardman, 1989), Matched Filtering (MF) e Mixture-Tuned Matched Filtering (MTMF) (Williams e Hunt, 2002).

A finalidade dos algoritmos de classificação espectral é identificar diretamente a mineralogia da superfície-alvo, gerando mapas minerais de abundância ou composição mineral, por exemplo (Clark *et al.*, 1990; Kruse *et al.*, 1993a). No geral, estes métodos usam todo o espectro e não se concentram nas feições espectrais de detalhe dos minerais-chave avaliados. Assim, pequenas variações ao longo de todo o espectro podem ser maiores do que uma feição de absorção, a qual é consequentemente perdida (Mathieu *et al.*, 2017). No entanto, eles são os mais comuns e demonstram ser bem sucedidos na classificação de produtos de sensores imageadores, principalmente de certos materiais geológicos (Baissa *et al.*, 2011; Hecker *et al.*, 2008; Murphy *et al.*, 2012; Murphy *et al.*, 2014).

A seguir, é exposta a síntese do fluxo de trabalho utilizado neste trabalho para o processamento dos dados hiperespectrais em laboratório. As etapas resumidas adiante são pormenorizadas a partir do tópico 4.2.2.2: a) Ajuste do equipamento e tomada das medidas; b) Correção radiométrica com o auxílio de valores de referência derivados do painel (Spectralon®); c) Conversão de valores de radiância para reflectância de superfície; d) Composição de biblioteca de *endmembers* através das curvas espectrais reamostradas do espectrorradiômetro; e) Análise extensiva de bandas MNF (com o propósito de observar os detalhes de decorrelação entre as bandas); f) Geração automática dos *endmembers* (e manual, em alguns casos, através do *n-dimensional visualizer*); g) Remoção de curvas de *endmembers* muito semelhantes (com o intuito de diminuir ao máximo a redundância); h) Análise das bibliotecas de *endmembers* geradas, para análise externa em outros *softwares*; i) Geração de ROIs e extração da média das assinaturas para análise externa em outros *softwares*; j) Utilização dos classificadores e análise das *rule images* distintas produzidas.¹

4.2.2.2 Obtenção de valores de reflectância de superfície

Dados hiperespectrais destinados ao mapeamento mineral tipicamente devem ser analisados em valores de reflectância. Sensores hiperespectrais podem fornecer dados em

¹ (i) Em todo o processamento, os parâmetros como número de iterações e ângulo entre vetores usados na aplicação do algoritmo SAM, foram testados com diferentes valores. (ii) Foi possível observar que as imagens perderam resolução quando foram recortadas e/ou rotacionadas. Desta forma, as imagens integrais também foram utilizadas em algumas situações.

diferentes níveis de pré-processamento ao usuário. Tipicamente os dados brutos chegam como *Digital Numbers* ou valores de radiância. No caso dos equipamentos utilizados neste trabalho, os dados brutos são fornecidos como valor de radiância. Com o auxílio de programas fornecidos pelo próprio fabricante, é possível adquirir os dados de saída em valores de reflectância de superfície.

4.2.2.3 Redução da dimensionalidade dos dados

Antes da extração de *endmembers* ou da aplicação de métodos de processamento espectral, a dimensionalidade espectral dos dados pode ser reduzida. Uma redução da complexidade dos dados espectrais pode ser realizada com base em uma decorrelação dos dados maximizando sua variação, por exemplo, com uma análise de componentes principais (PCA). A dimensionalidade dos dados também pode ser reduzida manualmente, por meio das preferências do analista com o intuito de diminuir o tempo de processamento para etapas de processamento sucessivas. Neste caso, é possível remover bandas ruidosas ou sem sinal, ou realizar o recorte de uma imagem bruta a ser utilizada.

4.2.2.4 Bibliotecas espectrais e extração de *endmembers*

A fim de estabelecer abordagens ideais para classificação baseada em *endmembers*, três bibliotecas espectrais de *endmembers* foram comparadas: USGS (Kokaly *et al.*, 2017) acessada via ENVI, TSG *standard* e biblioteca própria derivada das medidas do ASD com espectros reamostrados. Os grupos que compuseram a biblioteca ASD foram: dolomita, ETR (Nd, encontrado esporadicamente numa amostra) e misturas entre dolomita e esmectita, dolomita e gipsita e dolomita e HC.

Além deste recurso, foi realizada constantemente a seleção visual de *endmembers* com base na homogeneidade de amostras conhecidas. Neste caso, os *endmembers* de cada amostra foram extraídos em janelas (*i.e.*, matrizes) de dimensões variáveis. A fim de correlacionar as propriedades visuais com as propriedades espectrais do material, também foram incorporadas janelas de materiais mistos em pequena escala no contexto homogêneo geral da amostra.

4.2.2.5 Processamento espectral

A análise espectral ou mapeamento espectral diz respeito à extração de informações qualitativas e/ou quantitativas de dados de instrumentos sensores com base no albedo ou propriedades dependentes do comprimento de onda dos materiais (Mustard e Sunshine, 1999). Neste estudo, foram incluídas algumas técnicas propostas para detecção, classificação, discriminação, identificação, caracterização e quantificação de materiais. Uma revisão dos métodos de processamento espectral de instrumentos sensores aplicados à

geologia feita por Asadzadeh e Souza Filho (2016), visa agrupar os métodos conhecidos em abordagens baseadas em conhecimento e orientadas por dados e esta categorização é seguida aqui. A remoção do *continuum* e a detecção de feições de absorção feitas antes da análise propriamente dita são inerentes à maior parte das abordagens adotadas na literatura.

● ***Minimum Noise Fraction (MNF)***

O Minimum Noise Fraction (Green *et al.*, 1988) consiste essencialmente de duas transformadas de componentes principais em sequência. A primeira transformada, com base em uma matriz de covariância de ruído estimada, decorrelaciona e redimensiona o ruído nos dados. A segunda etapa é uma componente principal aplicada para supressão de clareamento de ruído. Os dados de saída compõem novas bandas MNF exibidas como imagens em escala de cinza e ordenadas em termos de qualidade decrescente do sinal. A aplicação deste recurso permite focar a análise em dados hiperespectrais com menos ruído e, portanto, mais informação de interesse. Estas imagens podem ser usadas como dado de entrada para classificadores como SAM e MTMF, eliminando-se as bandas finais, onde há maior concentração de ruído, e utilizando as bandas iniciais (Salles *et al.*, 2017).

● ***Pixel Purity Index (PPI)***

Corresponde a um algoritmo de extração de *endmembers* supervisionado. Ele começa com um branqueamento de ruído e redução de dimensionalidade pela transformação MNF e, em seguida, cria um grande número de vetores de teste orientados aleatoriamente ancorados na origem do espaço de coordenadas transformado em MNF. Os pontos espectrais são projetados no vetor e os valores mínimos e máximos projetados são sinalizados como extremos. Após várias projeções, os algoritmos contabilizam o número de vezes que um pixel é sinalizado como “extremo” e os pixels acima de um limite são definidos como *endmembers*. Isso também pode ser alcançado aleatoriamente (R-PPI) (Sykas, 2020).

● ***Remoção do continuum***

Numa representação gráfica discriminativa da energia dos componentes de onda de um sistema, o continuum irá corresponder à absorção de fundo de um material, onde as bandas de absorção de interesse mais suaves se sobrepõem. Estima-se que ele seja o sinal de espalhamento múltiplo não seletivo derivado de efeitos de matriz, reflectância de Fresnel e materiais espectralmente inativos (Asadzadeh e Souza Filho, 2016). O continuum também é influenciado por propriedades químicas e físicas dos materiais examinados, além das condições de iluminação. Quando o espectro original é dividido ou subtraído pelo continuum, o espectro resultante tende a destacar efetivamente as feições de absorção (Asadzadeh e Souza

Filho, 2016). Desta forma, para que haja uma identificação adequada de uma feição espectral através das suas características de forma, simetria, área, profundidade relativa e correspondência com o comprimento de onda, é importante que haja a remoção do continuum.

● *Detecção das Feições de Absorção*

Localizar e distinguir as feições de absorção de um espectro é uma etapa preliminar necessária antes da aplicação dos métodos de análise subsequentes. A detecção das feições de absorção trata-se da identificação dos mínimos espectrais nos espectros sem o *continuum*. Neste trabalho, esta etapa foi realizada manualmente via SIMIS e automaticamente via TSG, embora já haja ao menos um novo método de remoção do *continuum* e recuperação automática de feições (*e.g.*, Mielke *et al.*, 2015).

● *Regiões de Interesse (ROIs)*

Uma maneira de extrair perfis espectrais de uma imagem consiste na criação de regiões de interesse (ROIs). Com esta técnica, é possível gerar espectros médios de todos os *pixels* selecionados numa região específica, normalmente, obtendo curvas com um ruído atenuado. O estudo dos espectros médios através de ROIs neste trabalho foi sistemático e buscou encontrar possíveis anomalias observadas a partir de variações mínimas de cor, sombra ou textura das imagens VNIR-SWIR. Desta forma, uma série de grupamentos de ROIs foram experimentados em todas as imagens.

● *Classificação espectral*

O método de classificação SAM é uma abordagem baseada em similaridade e foi desenvolvido por J.W. Boardman como parte do SIPS (*Spectral Image Processing System*) (Kruse *et al.* 1993b, 2008; Yuhas *et al.*, 1992). O SAM, como parte desta ferramenta, traça um gráfico de dispersão dos valores de *pixel* das bandas de uma imagem hiperespectral. Cada *pixel* na imagem corresponde a um vetor *n-dimensional*, onde *n* é igual ao número de bandas espectrais. No gráfico gerado (espectro alvo *versus* espectro de referência), o SAM calcula o ângulo entre os vetores e assim considera que um ângulo menor entre o espectro de *pixels* e o espectro de referência mostra uma maior similaridade (Zhang e Li, 2014). Como dado de saída, são geradas as *rule images* e a *classification images*. Nas *rule images*, os *pixels* mais escuros equivalem aos menores ângulos entre os espectros de referência *versus* os espectros dos *pixels* a serem classificados (*i.e.*, os alvos de interesse). Neste trabalho, foram testados uma série de parâmetros, tais como número de iterações, números de *endmembers* usados como entrada para as classificações e valores para o rigor de classificação SAM (*i.e.*, ângulo entre vetores). O aumento de contraste iterativo dos *pixels* da imagem e análise de diagramas

de dispersão foram realizados para procurar reduzir resultados falsos-positivos. Ao fim, foram gerados uma série de mapas de classificação mineral nas amostras, baseados nos *endmembers* adotados.

O método MF (*Matched Filtering*) elimina o requisito de conhecer todos os *endmembers*, maximizando a resposta de um *endmember* conhecido e suprimindo a resposta do fundo desconhecido composto, correspondendo assim à assinatura conhecida (Chen e Reed, 1987; Stocker *et al.*, 1990; Yu *et al.*, 1993). Trata-se de um meio rápido de detectar minerais específicos com base em correspondências com bibliotecas específicas ou espectros de *endmembers* de imagens. Esta técnica produz imagens semelhantes às Unmixing, porém utilizando-se de menos recursos computacionais e sem a necessidade de conhecer todos os *endmembers*. No entanto, sofre de altas taxas de falsos positivos, onde os materiais podem ser combinados aleatoriamente se forem raros em um *pixel*.

O método MTMF é um método híbrido baseado na combinação de métodos de processamento de sinal conhecidos e teoria de mistura linear (Boardman, 1998). Este método combina o MF com restrições físicas impostas pela teoria da mistura (a assinatura em qualquer *pixel* é uma combinação linear dos componentes individuais contidos naquele pixel). O MTMF utiliza a teoria da mistura espectral linear para restringir o resultado a misturas viáveis e procurar reduzir as taxas de falsos positivos (Boardman, 1998).

5. RESULTADOS: ANÁLISE ESPECTRAL EM LABORATÓRIO COM OS SENSORES ASD E HYSPEX

Todas as amostras de mão selecionadas foram parcialmente mensuradas com o espectrorradiômetro FieldSpec-4 da ASD, 4 amostras foram imageadas com a câmera HySpex SWIR-384 (930 nm a 2.500 nm) e 2 amostras foram imageadas com as câmeras HySpex VNIR-1800 (400 nm a 1.000 nm) e SWIR-384. As amostras selecionadas para o imageamento em laboratório compreenderam minerais previamente definidos em espectros ASD.

A maior variação observada na litologia do Irati diz respeito às proporções entre calcário dolomítico e folhelho. No entanto, procurou-se obter o máximo de informações nas amostras mais distintas. Por exemplo, foram imageadas variedades de folhelhos mais claros e mais escuros, carbonatos mais claros e mais escuros, amostras com betume e amostras que continham outros componentes minerais diferentes que puderam ser identificados a olho nu ou por meio do espectrorradiômetro.

5.1 Análise das amostras

Os resultados obtidos foram fundamentados nas análises de todas as amostras levadas do campo ao laboratório. No entanto, para evitar redundância de informações, julgou-se mais adequado que fossem apresentadas adiante as análises mais relevantes e representativas dos recortes estudados (Figura 4.9).

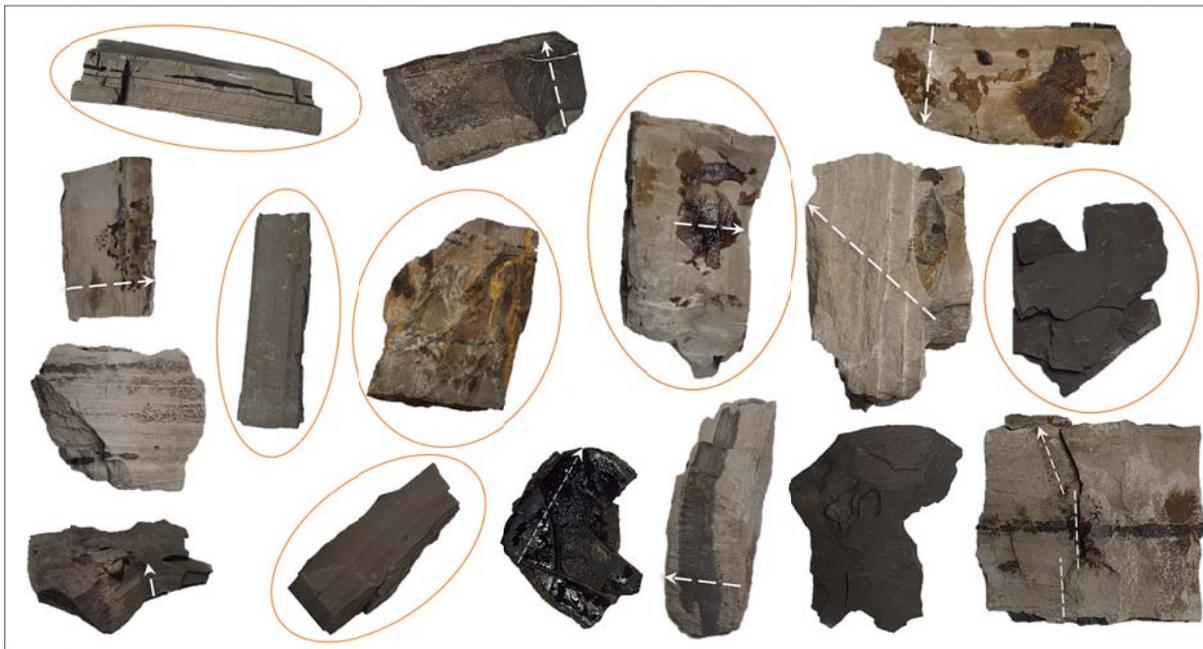


Figura 4.9 - Ilustração com algumas das amostras de rocha coletadas no campo e selecionadas para exame em laboratório. Alguns recortes são da mesma amostra, mostrando faces ou ângulos distintos. As amostras circuladas em *laranja* foram selecionadas como as mais representativas para o imageamento em laboratório. As setas em branco representam aproximadamente a localização e o sentido dos perfis que foram usados como diretriz para a tomada de medidas com o espectrorradiômetro.

A descrição da análise das amostras e os resultados obtidos foram organizados baseando-se em ordem estratigráfica da base para o topo.

Amostra A-09

Esta amostra representa uma camada do litotipo I. Possui coloração marrom-acinzentada, composta por laminações plano-paralelas de cerca de 15 mm de espessura com sutis variações de cor e espessura (Figura 4.10).

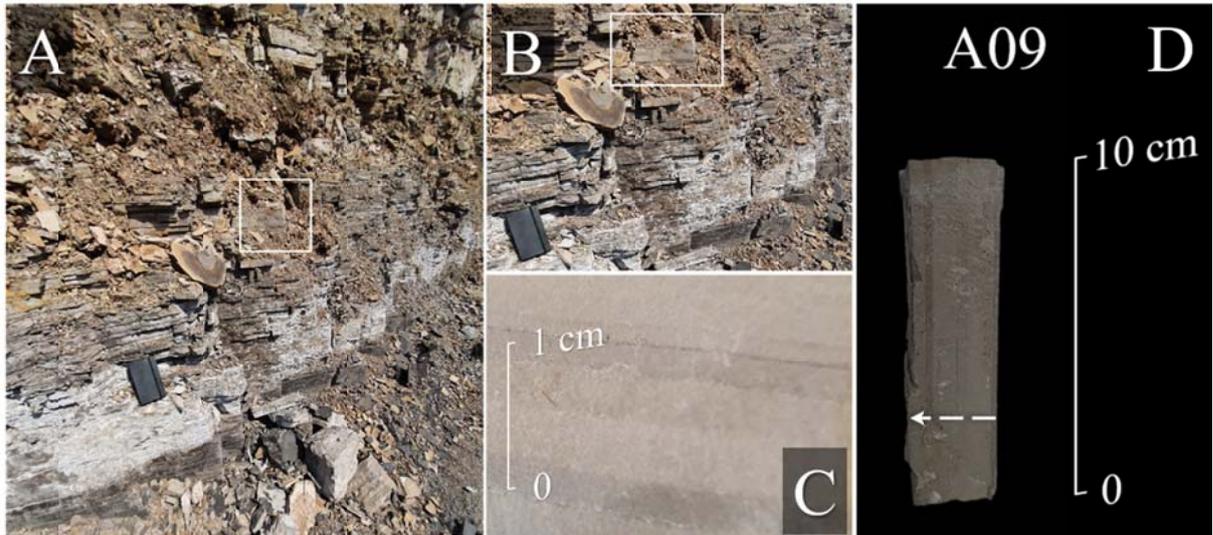


Figura 4.10 - (A) Visão geral do recorte de afloramento relativo à amostra A-09; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra A-09; (C) Detalhe da amostra A-09; (D) Amostra A-09 integral. A seta branca seccionada indica o perfil de onde foram tomadas as medidas com o ASD.

A partir das medidas realizadas com o sensor ASD, foi possível interpretar basicamente uma mistura entre dolomita e gipsita. Embora a identificação destes minerais em misturas normalmente não seja muito clara por conta da diminuição ou ocultamento de algumas feições típicas, é necessário examinar características espectrais que persistem mesmo em quantidades mínimas, como uma das feições diagnósticas da gipsita, em ~ 1.948 nm.

A Figura 4.11 exibe um diagrama com as curvas espectrais tomadas pelo ASD acompanhando o sentido do perfil indicado pela seta branca seccionada na Figura 4.10D. Os dados adquiridos sobre as laminações plano-paralelas, que variam sutilmente em cor e espessura, não indicam uma mudança espectral significativa em relação ao restante da amostra. Algumas variações de profundidade em ~ 1.100 nm e ~ 1.300 nm não foram suficientes para modificar o diagnóstico da mistura destes componentes minerais (*i.e.*, dolomita e gipsita).

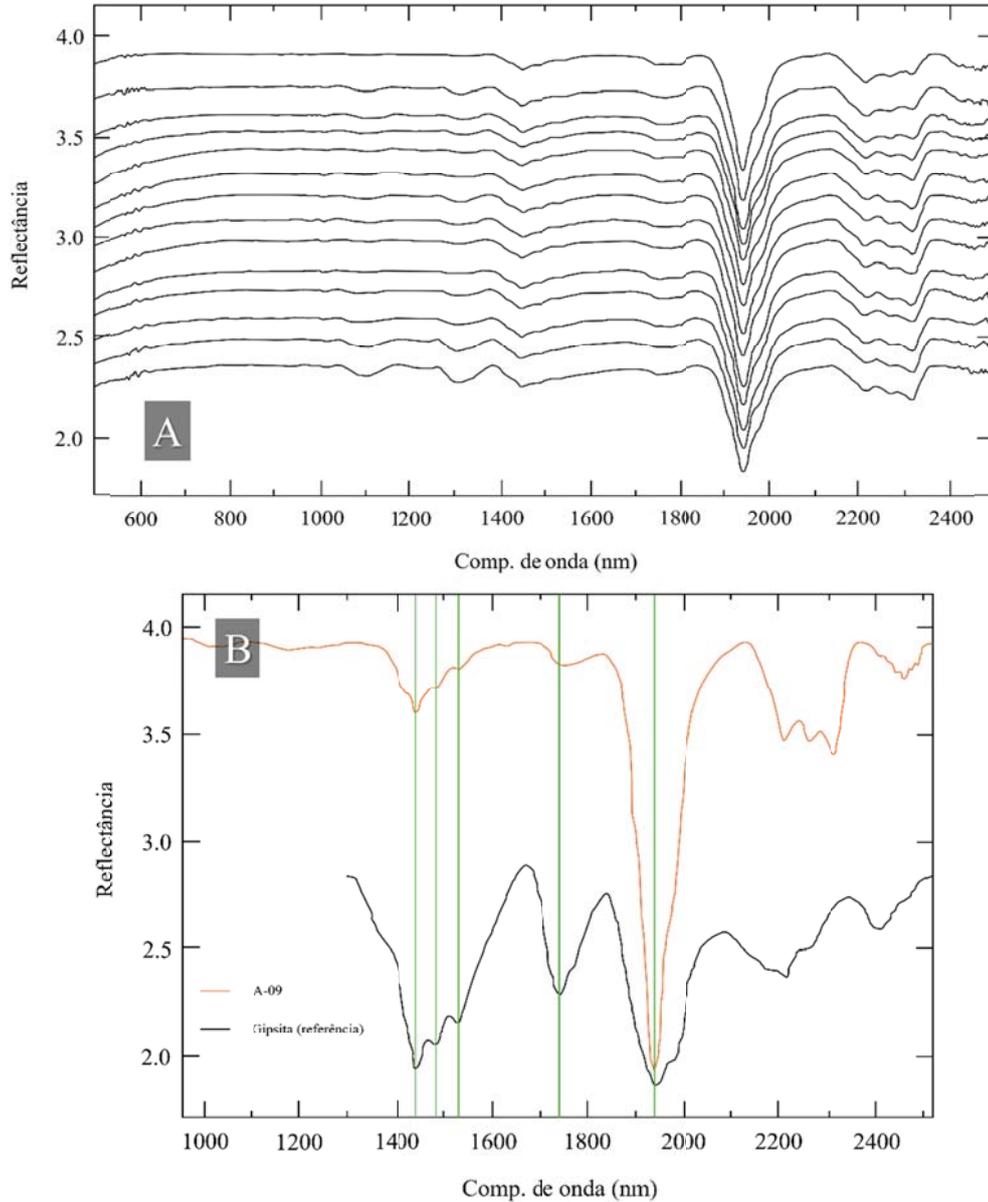


Figura 4.11 - (A) Espectros correspondentes às medidas tomadas com o ASD sobre um perfil da amostra A-09; (B) Medida pontual ASD, em *laranja*, que representa o material predominante interpretado como uma mistura entre dolomita e gipsita. Uma feição menos expressiva em ~ 2.200 nm poderia indicar a presença de um outro componente mineral. Em preto, curva de referência de gipsita, com destaque para a sequência de três feições diagnósticas causadas pela água em ~ 1.449 nm, ~ 1.490 nm e ~ 1.535 nm. Uma outra banda de absorção diagnóstica, gerada pela ligação de sulfato e hidroxila, encontra-se em ~ 1.750 nm. Em ~ 1.948 nm, ocorre uma banda de absorção causada pela água, que pode ser diagnóstica mesmo quando há uma presença mínima da gipsita numa mistura.

A partir da análise do imageamento SWIR, concluiu-se que esta amostra também apresenta basicamente uma mistura envolvendo gipsita e dolomita. Algumas pequenas variações nas assinaturas indicam essencialmente uma mudança da intensidade de reflectância, mas podendo ocorrer um outro componente na mistura, devido a uma feição em ~ 2.200 nm.

Em misturas espectrais entre minerais, por exemplo, onde a assinatura da mistura é uma expressão de uma adição dos espectros individuais dos minerais, é possível inferir mudanças na abundância relativa de um dos componentes da mistura a partir da profundidade das bandas de absorção. Muito embora o resultado não seja linear, em algumas situações é possível observar as mudanças de maneira clara para diferentes porções de uma amostra. Em geral, foi possível observar que as lâminas levemente mais escuras da amostra (*i.e.*, com menor reflectância) indicam um aumento no teor de gipsita (Figura 4.12), dado o aumento da banda de absorção para a gipsita em ~ 1.948 nm e a diminuição da profundidade da banda de absorção do íon carbonato (para o caso da dolomita, em ~ 2.323 nm).

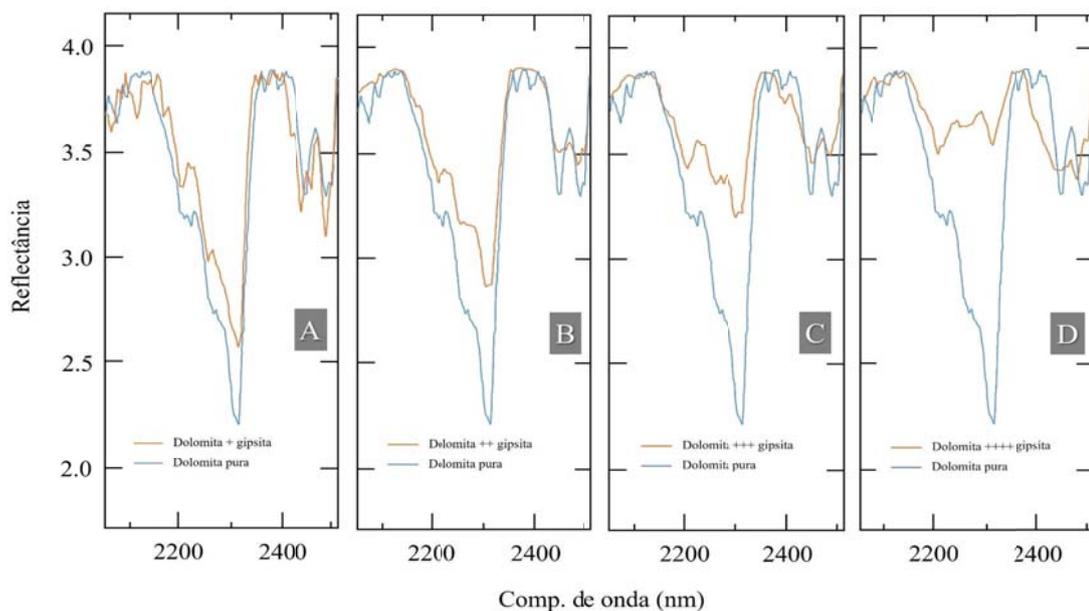


Figura 4.12 - Análise do imageamento SWIR. Nos diagramas de A até D, respectivamente, os espectros exibidos em cor *laranja* demonstram uma diminuição gradual da profundidade da banda de absorção do íon carbonato (para o caso da dolomita, em ~ 2.323 nm), o que indica um aumento da proporção de gipsita em sobreposição à dolomita nas porções mais escuras da amostra A-09. A curva de referência (dolomita pura) se mantém na cor *azul* em todos os quadros. Uma feição menos expressiva em ~ 2.200 nm poderia indicar a presença de um outro componente mineral.

A Figura 4.13 ilustra parte da análise espectral realizada na amostra A-09 a partir da geração e experimentação de ROIs para captura de curvas médias e posterior interpretação.

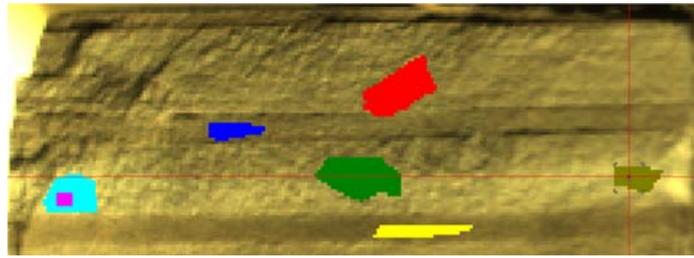


Figura 4.13 - Disposição de ROIs (polígonos coloridos) gerados na amostra A-09, para análise de curvas médias.

A Figura 4.14 exibe recortes com imagens da amostra A-09. Na imagem classificada SAM, todas as cores equivalem a uma mistura entre gipsita e dolomita, entretanto, os *endmembers* selecionados ressaltaram as regiões com menor teor relativo de dolomita (*i.e.*, as porções em *azul claro*) e maior teor relativo de dolomita (*i.e.*, porções em *verde*) Em amarelo e azul, teores intermediários entre os demais.

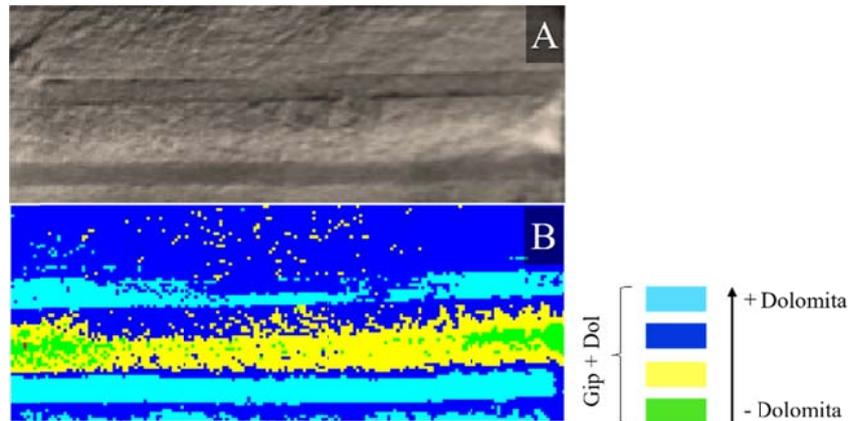


Figura 4.14 - Imagens analisadas da amostra A-09. (A) Imagem SWIR; (B) Imagem classificada SAM.

Amostra A-01

Esta amostra representa uma porção do litotipo I. Possui textura fina e cor bege-acinzentada, apresenta uma lâmina preta, de 1 cm a 2 cm de espessura, e outras lâminas similares, com espessuras menores (Figura 4.15).

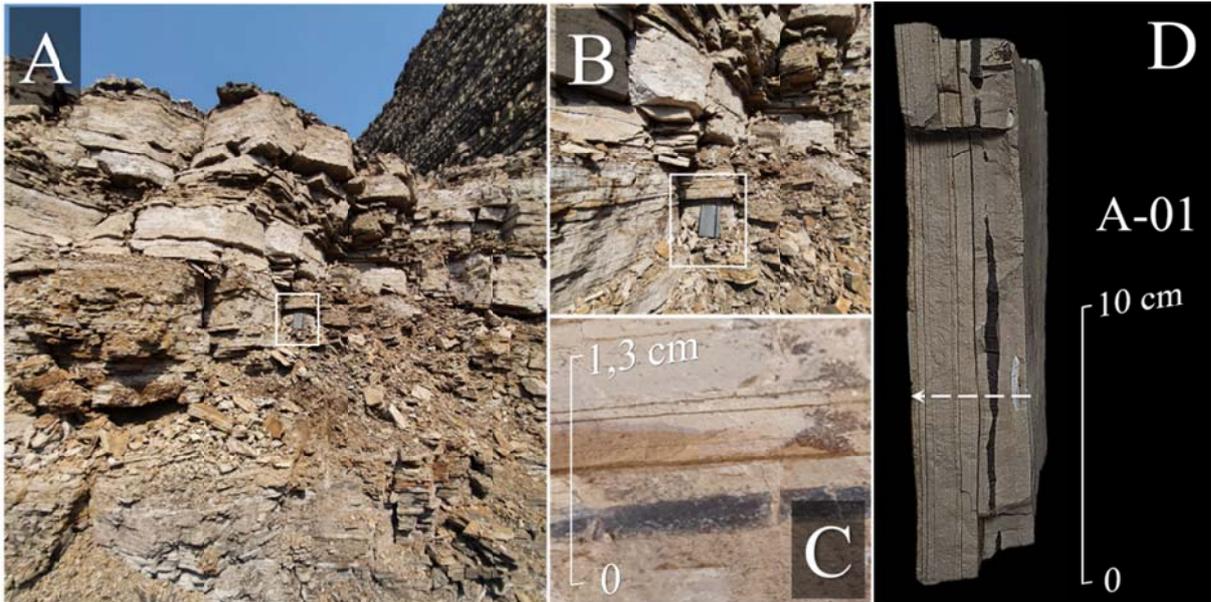


Figura 4.15 - (A) Visão geral do recorte de afloramento relativo à amostra A-01; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra A-01; (C) Detalhe da amostra A-01; (D) Amostra A-01 integral. A seta branca seccionada indica o perfil de onde foram tomadas as medidas com o ASD.

A partir da análise do sensor ASD, além de dolomita, foi possível identificar feições diagnósticas de ETR (Nd) num fragmento de osso incrustado na amostra. Os ETR possuem feições diagnósticas que podem ser detectadas por comprimentos de onda contemplados pela câmera HySpex VNIR. Posto isto, o imageamento desta amostra foi realizado pelos sensores VNIR e SWIR, na tentativa de explorar melhor as curvas do visível. Segundo Turner *et al.* (2014), a feição dupla em ~ 744 nm e ~ 802 nm são as mais seguras para indicar a presença de Nd (Figura 4.16).

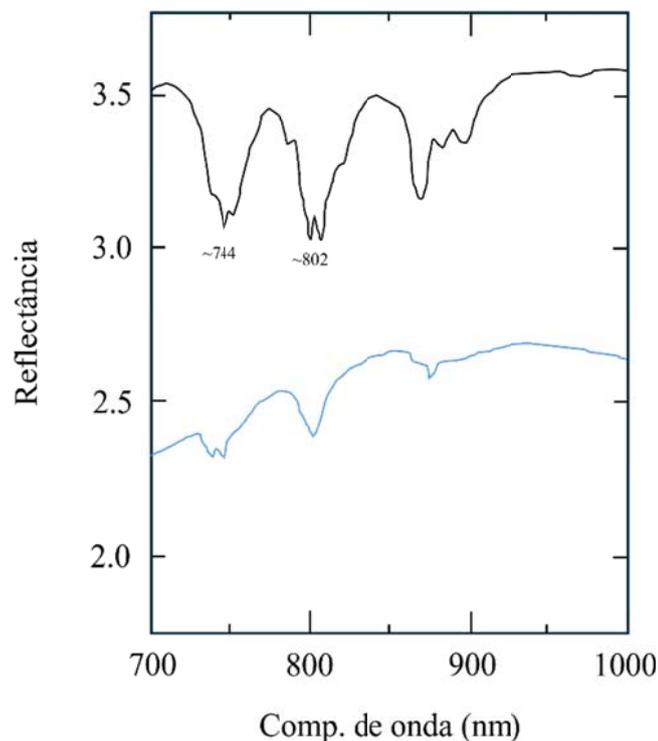


Figura 4.16 - Trecho do VNIR exibindo assinatura espectral para o Nd, em preto e assinatura espectral do fragmento de osso da amostra A-01 (Adaptado de Koerting *et al.*, 2019).

Concluiu-se que, em geral, a massa de coloração bege desta amostra corresponde à dolomita. As porções pretas são constituídas predominantemente de sílica (chert) e acredita-se que sejam o resultado de silicificação parcial ou total, ocorrendo em substituição ao carbonato. Embora haja uma grande correspondência destas porções com a curva de opala, a biblioteca do TSG também sugeriu que tanto as medidas com ASD, quanto as medidas HySpex SWIR podem envolver magnesita num cenário de mistura. Desta maneira, é possível interpretar uma possibilidade de que as lâminas pretas já tenham apresentado um determinado teor de carbonato de magnésio em algum momento e foram sendo substituídas gradualmente por sílica, restando ainda algum resquício de carbonato de magnésio.

A Figura 4.17 exibe alguns produtos gerados na análise das imagens, incluindo uma imagem de classificação SAM (Figura 4.18B), que distingue bem os três principais grupos de componentes minerais da amostra: dolomita, chert e uma mistura entre dolomita e ETR (Nd).

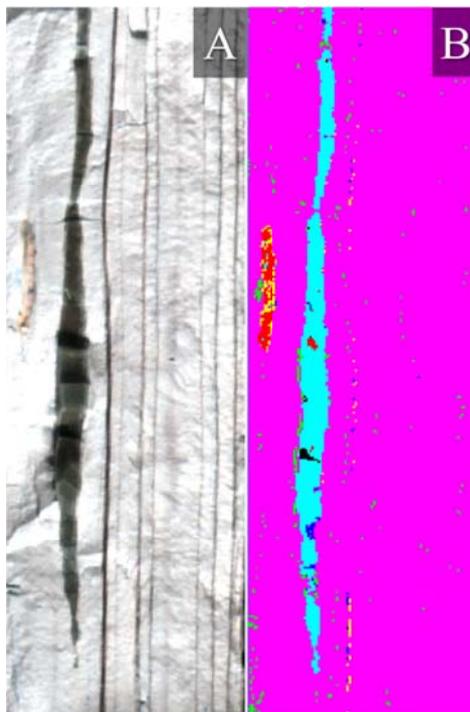


Figura 4.17 - Algumas das imagens analisadas da amostra A-01. (A) Imagem SWIR; (B) Imagem classificada pelo SAM. As porções em *rosa* correspondem à dolomita, as porções em *azul claro* indicam o chert e em *vermelho e amarelo*, uma mistura entre dolomita e ETR (Nd).

Outros detalhes revelados no processamento foram analisados e o mais destacado é exibido na Figura 4.18. Embora na imagem em cor verdadeira (Figura 4.18B) seja possível visualizar várias lâminas de coloração cinza-escuro a preto e aspecto idêntico entre si, as quais, por inferência, devem possuir a mesma composição química, as porções circuladas equivalentes apresentam-se razoavelmente anômalas na *rule image* MTMF (Figura 4.18A).

As áreas circuladas na Figura 4.18, na verdade, correspondem a pontos de protuberância na superfície, onde ocorre sombra. Concluiu-se que o *endmember* utilizado neste caso esteja relacionado à intensidade do sinal espalhado em zonas cujo ângulo com o plano de superfície principal seja diferente dos demais. Isto é: interpreta-se que o que gera os *pixels* mais claros observados na Figura 4.18A seja o fato de haver um relevo levemente positivo em relação às adjacências imediatas da amostra. De igual maneira, acredita-se que a lâmina indicada pela seta amarela na Figura 4.18A também apresente a mesma anomalia das porções circuladas. Excetuando-se o fragmento de osso, as demais áreas superficiais da amostra mostram-se composicionalmente bem homogêneas, de acordo com o que foi demonstrado pelas medidas ASD e validado pela análise por imagem.

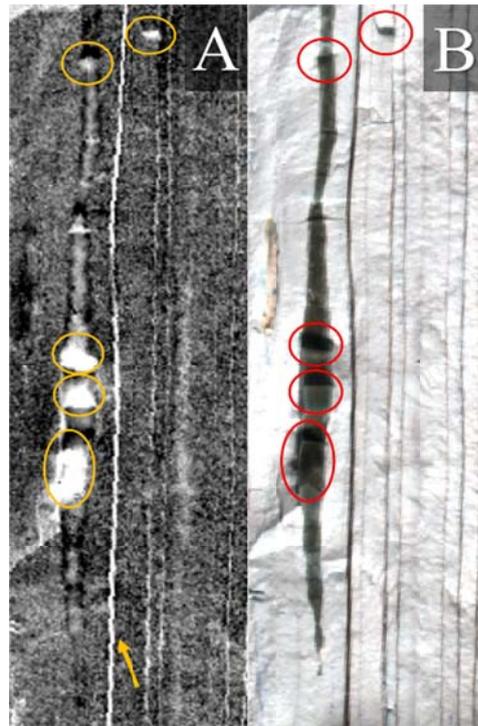


Figura 4.18 - Imagens analisadas da amostra A-01. (A) Como ilustração, *rule image* MTMF de um dos *endmembers*, com destaque para os pontos circulado em *amarelo*; (B) Imagem SWIR com destaque para os pontos circulado em *vermelho*, que correspondem às anomalias indicadas em A.

Amostra A2-10

A amostra A2-10 representa parte do litotipo II, especialmente localizada numa zona onde ocorre uma alteração superficial (quadro branco na Figura 4.19A/B). Esta amostra possui textura fina, coloração que varia do bege ao cinza, lentes pretas, de 1 cm a 2,4 cm de espessura, além de algumas zonas de coloração branca e formações de hábito dendrítico (Figura 4.19C/D).

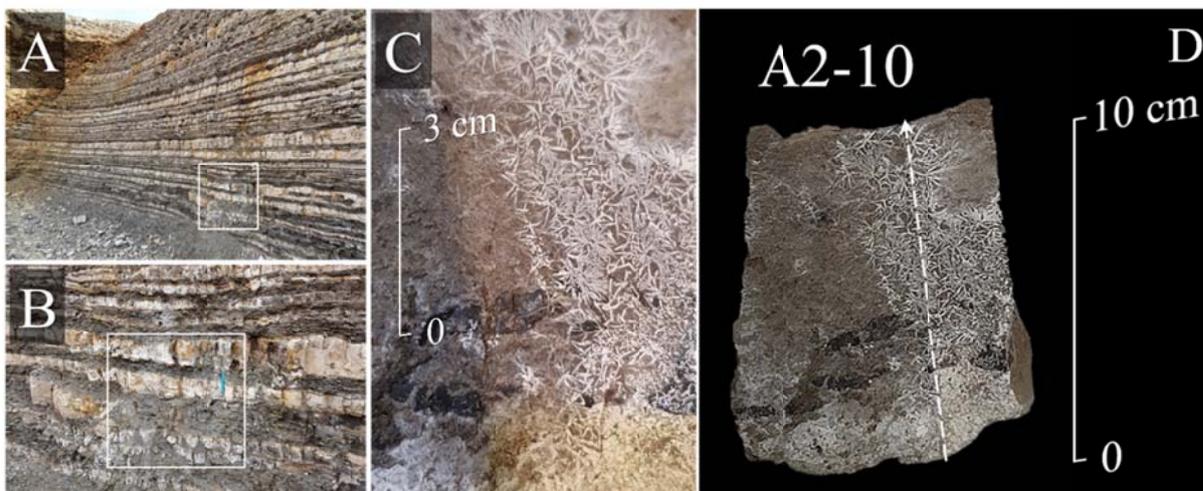


Figura 4.19 - (A) Visão geral do recorte de afloramento relativo à amostra A2-10, com destaque à zona de alteração superficial observada; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra A2-10; (C) Detalhe da amostra A2-10, exibindo, em alguns pontos uma superfície de coloração branca, por vezes com desenvolvimento de hábito dendrítico; (D) Amostra A2-10 integral. A seta branca seccionada indica o perfil de onde foram tomadas as medidas com o ASD.

As medidas tomadas com o ASD (Figuras 4.20A/B) indicaram basicamente dois grupamentos distintos de curvas espectrais: (i) mistura entre dolomita e esmectita (saponita); (ii) material branco, que não foi identificado pela espectroscopia devido à ausência de feições diagnósticas no VNIR-SWIR.

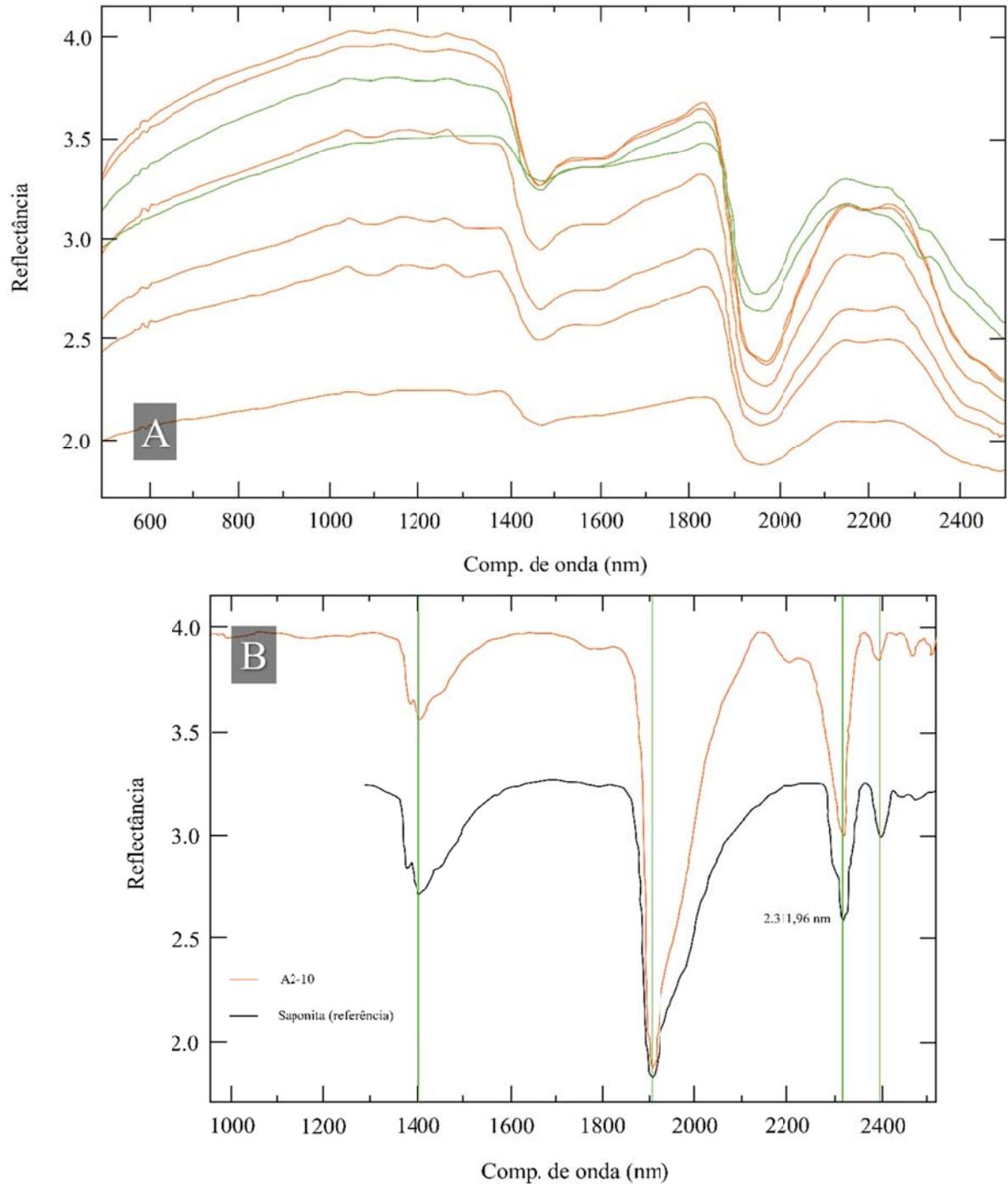


Figura 4.20 - (A) Espectros correspondentes às principais medidas tomadas com o ASD sobre um perfil da amostra A2-10. A maior parte destas medidas dizem respeito ao material branco, que não foi identificado pela espectroscopia devido à ausência de feições diagnósticas no VNIR-SWIR; (B) Medida pontual ASD, em *laranja*, que representa o material predominante interpretado como dolomita e saponita, na massa *bege/cinza* da amostra A2-10. Em preto, curva de referência de saponita, com destaque para as feições características em ~ 1.411 nm, ~ 1.908 nm, ~ 2.311 nm e ~ 2.380 nm.

A partir da análise do imageamento VNIR e SWIR concluiu-se que os resultados são semelhantes aos observados na análise com o ASD, mas trouxeram informações adicionais. As imagens hiperespectrais demonstraram que a amostra possui essencialmente dolomita e misturas entre dolomita e esmectita (saponita) em proporções variadas, além de chert, nas porções pretas. A identificação do material branco por meio da análise espectral de imagem ainda foi inconclusiva para uma assinatura mineral.

Amostra A-05

Esta amostra representa parte do litotipo II, mais especificamente, numa camada de folhelho preto. Trata-se de uma amostra com homogeneidade textural, muito fina, quebradiça, de espessura média de cerca de 7 cm a 10 cm. É intercalada por pequenas lâminas de coloração cinza-claro a branco, de espessura subcentimétrica a submilimétrica (Figura 4.21).

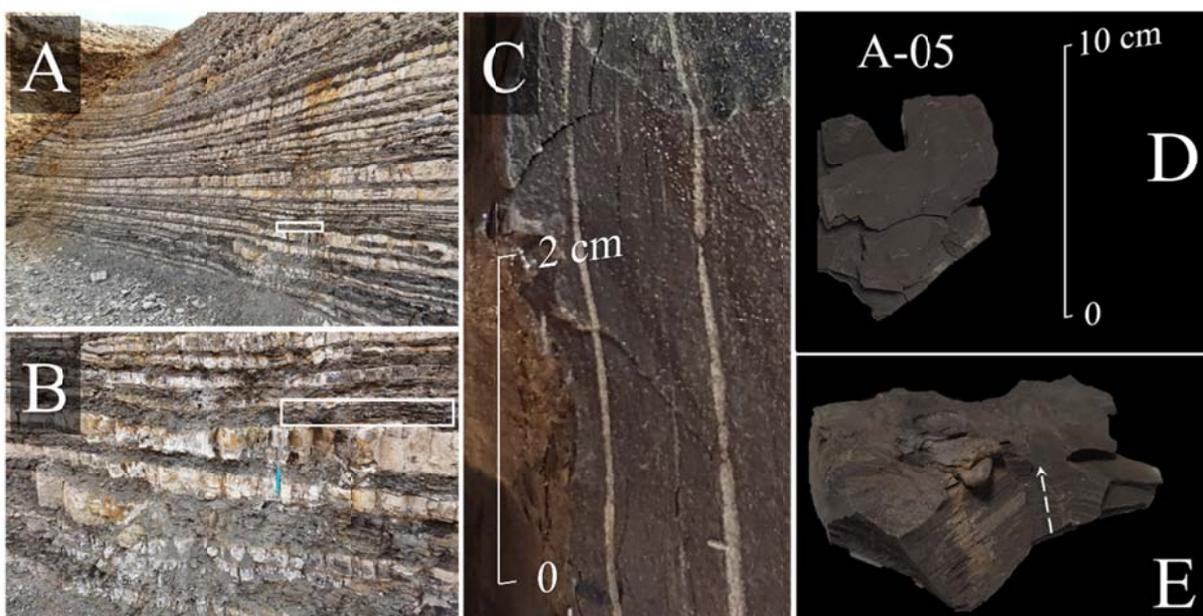


Figura 4.21 - (A) Visão geral do recorte de afloramento relativo à amostra A-05; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra A-05; (C) Detalhe da amostra A-05, exibindo o folhelho escuro com lâminas de coloração cinza-claro a branco e de espessura subcentimétrica; (D) Amostra A-05 integral; (E) Amostra A-05 integral a partir de uma visada lateral. A seta branca seccionada indica o perfil de onde foram tomadas as medidas com o ASD.

A análise dos espectros tomados com o ASD indica a presença de mistura de minerais do grupo das esmectitas, com as principais feições de absorção recorrentes em

~1.909 nm e ~1.414 nm, seguidas por ~2.309 nm e ~2.388 nm, o que se ajusta muito bem com a saponita, além de uma feição característica em ~2.209 nm (melhor observada em *hull quotient normalized*), que indica a presença de montmorilonita (Figura 4.22).

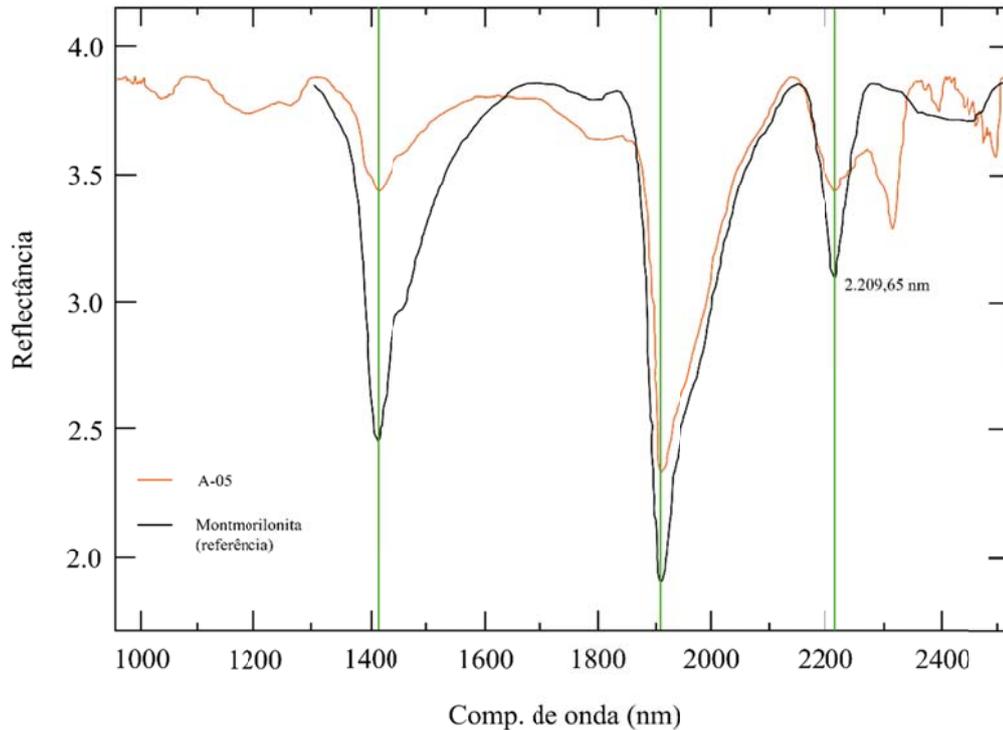


Figura 4.22 - (B) Medida pontual ASD, em *laranja*, que representa o material predominante interpretado como dolomita e saponita, na massa *bege/cinza* da amostra A2-10. Em preto, curva de referência de saponita, com destaque para as feições características em ~1.411 nm, ~1.908 nm, ~2.311 nm e ~2.380 nm.

Além de medidas em pontos dispersos, foram obtidos espectros correspondentes a medidas tomadas num perfil (Figura 4.23).

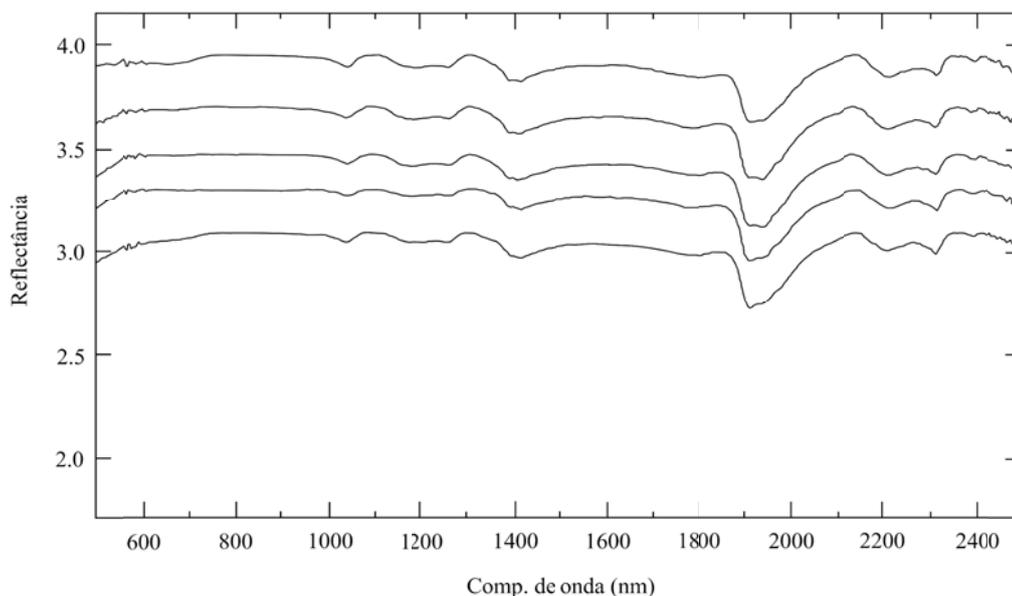


Figura 4.23 - Espectros correspondentes às medidas tomadas com o ASD sobre um perfil da amostra A-05.

As medidas com o ASD não foram capazes de definir as assinaturas correspondentes às lâminas claras, porém praticamente todas as curvas registradas pelo sensor não-imageador são substancialmente similares e foram posteriormente confirmadas no imageamento.

A análise do imageamento SWIR permitiu inferir a presença de esmectitas por toda a extensão da amostra. Através das imagens SWIR, a assinatura média das lâminas de coloração mais clara pôde ser distinguida com clareza das demais, por conta de maior albedo na faixa entre ~ 1.000 nm e ~ 1.600 nm. No entanto, em função do ruído nas porções mais diagnósticas destas curvas, não foi possível obter uma conclusão clara sobre a diferença de composição química. Por conta das dimensões da amostra, a quantidade de pixels coletados em ROIs para a análise de curvas médias é pequena e as curvas resultantes tendem a ser mais ruidosas. A Figura 4.24 exhibe um exemplo de dois pares de curvas médias de ROIs e suas respectivas posições na amostra, as quais demonstram a diferença das assinaturas dos dois principais grupos (*i.e.*, lâminas claras *versus* massa escura). O uso posterior de outros ROIs nas imagens classificadas foi importante para identificar uma porção isolada com dolomita.

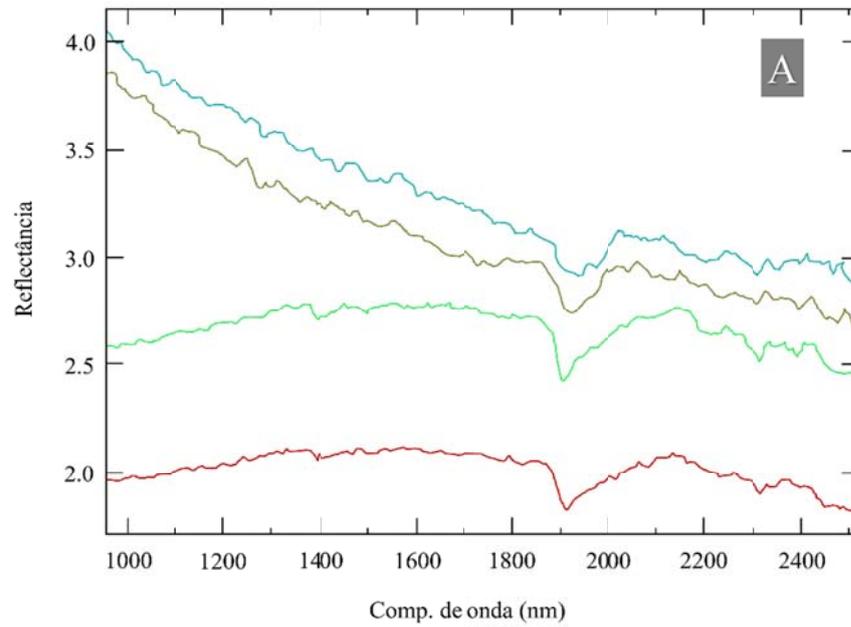


Figura 4.24 - (A) Representação gráfica da curva média dos dois principais grupos analisados: o par *azul-petróleo* e *verde-musgo* equivale à lâmina de coloração mais clara e o par *verde-limão* e *vermelho* equivale às porções de massa escura; (B) Imagem SWIR da Amostra A-05 exibindo os ROIs representativos.

Interpreta-se que esta amostra de folhelho apresenta predominantemente uma mistura de esmectitas, além de uma porção onde foi identificada dolomita, mais destacada numa imagem de classificação SAM (Figura 4.25).

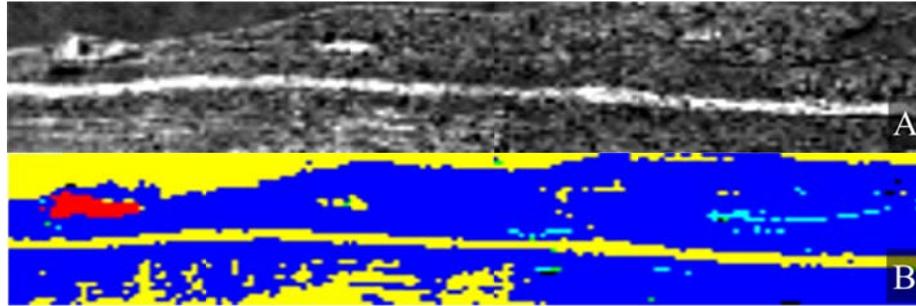


Figura 4.25 - (A) Recorte da face imageada da amostra A-05, em tons de cinza; (B) A mesma face imageada e classificada via SAM. As classes mais significativas estão dispostas (i) em *amarelo*: representando o *background* e a lâmina de cor clara mais espessa não identificada; (ii) em *vermelho*: indicando a presença de dolomita; (iv) em *azul*: indicando a presença das esmectitas; (v) em *azul claro*: correspondendo a uma classe praticamente idêntica à classe *azul* predominante, com diferenças de intensidade de reflectância.

Amostra A-06

Esta amostra representa parte do litotipo II, mais especificamente, uma camada de rocha de textura fina, tonalidade bege-acinzentada, de espessura média de 10 cm e lâminas subcentimétricas com variação sutil de coloração (Figura 4.26).

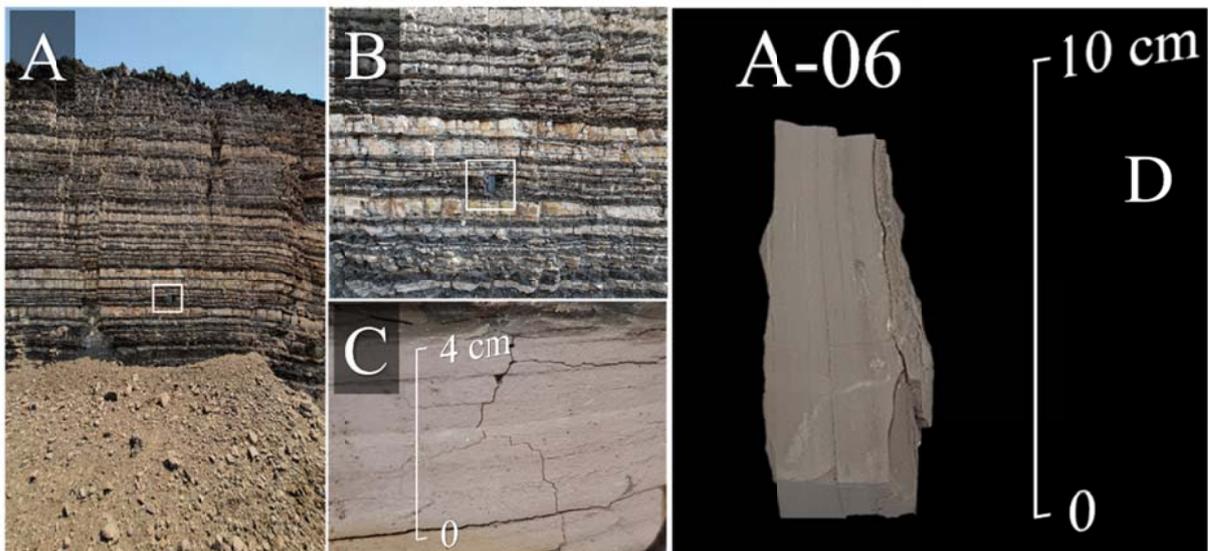


Figura 4.26 - (A) Visão geral do recorte de afloramento relativo à amostra A-06; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra A-06; (C) Detalhe da amostra A-06, exibindo a rocha de tonalidade clara (bege-acinzentada), de espessura média de 10 cm e lâminas subcentimétricas com variação sutil de coloração; (D) Amostra A-06 integral.

As variações de coloração e espessura das lâminas aparentemente poderiam indicar uma distinção detectável de composição química, no entanto, tanto o perfil de espectros gerado pelo ASD (Figura 4.27), quanto os espectros retirados da imagem SWIR, indicam que predomina uma grande homogeneidade na composição química ao longo de toda a superfície da amostra. No geral, há apenas uma ligeira variação na magnitude da reflectância entre as curvas espectrais e o diagnóstico atém-se a uma mistura entre esmectita (saponita) e dolomita.

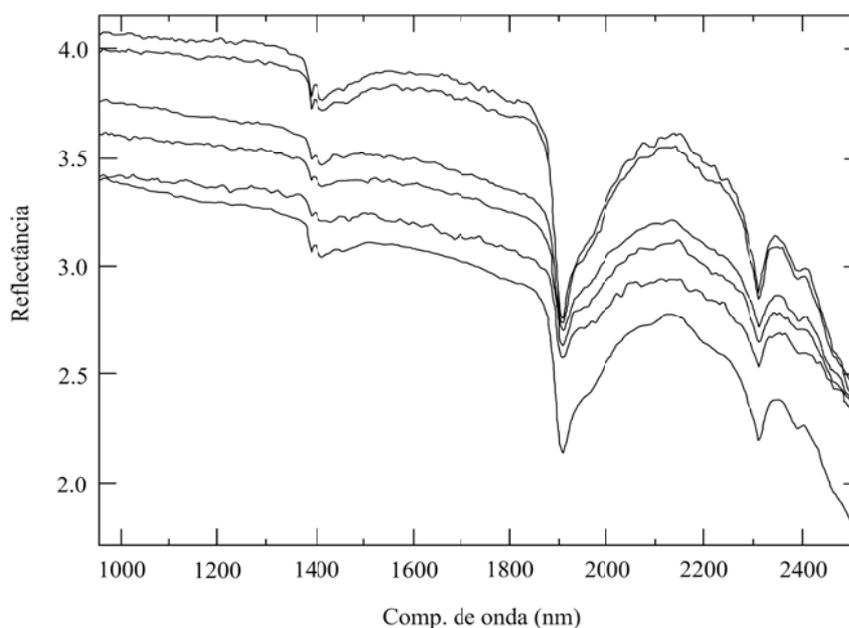


Figura 4.27 - Os espectros retirados do ASD indicam a predominância de uma homogeneidade considerável na composição química entre os materiais da rocha, havendo apenas uma ligeira variação na magnitude da reflectância, como é possível observar em todas as curvas.

Na análise dos resultados do imageamento, foram utilizadas alguns ROIs para extrair curvas médias e reavaliar os espectros (Figura 4.28).

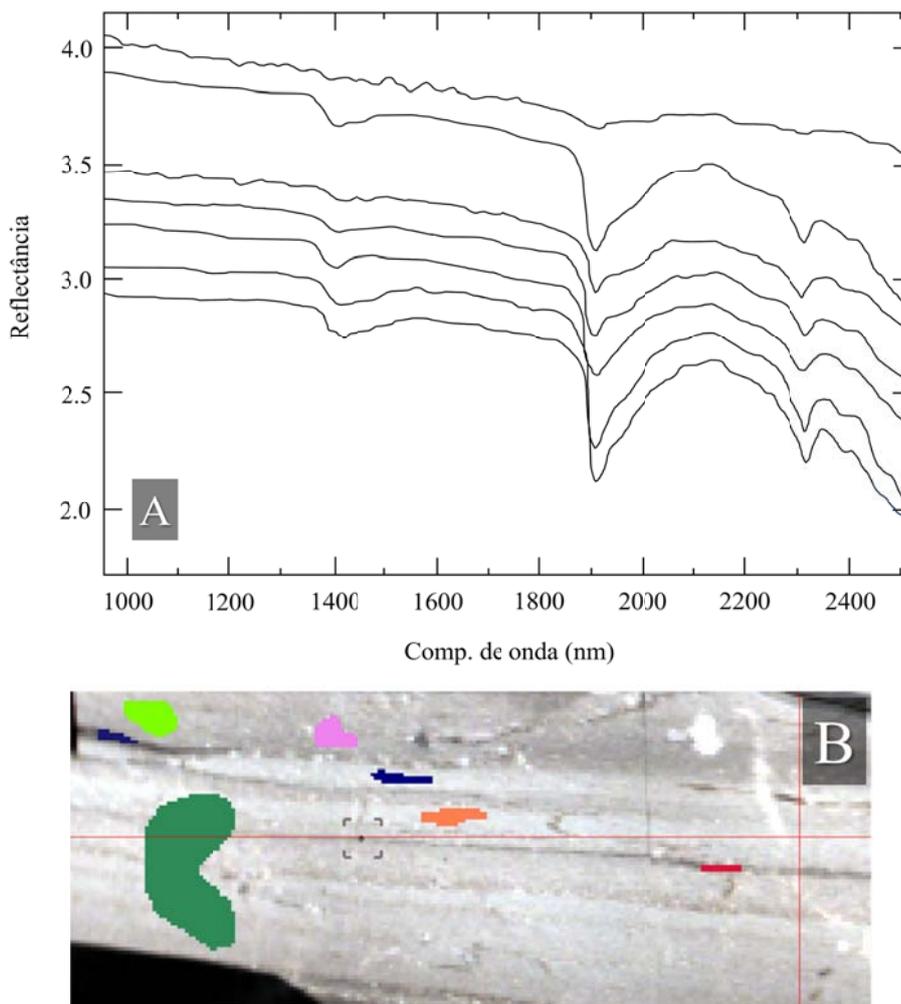


Figura 4.28 - Análise do imageamento SWIR da amostra A-06. (A) Gráfico exibindo as médias de alguns ROIs analisadas em (B); (B) alguns ROIs (polígonos coloridos) que foram gerados e testados para captura de curvas médias e posterior análise espectral.

Os espectros foram estudados para que fossem selecionados alguns *endmembers* utilizados em classificações na sequência. A Figura 4.29C apresenta o resultado de uma classificação MTMF que pode ilustrar melhor os resultados interpretados. No geral, os *pixels* mais esverdeados nesta classificação posicionam-se nas lâminas mais claras da amostra em cor verdadeira, enquanto que os *pixels* mais azulados estão associados às lâminas levemente mais escurecidas.

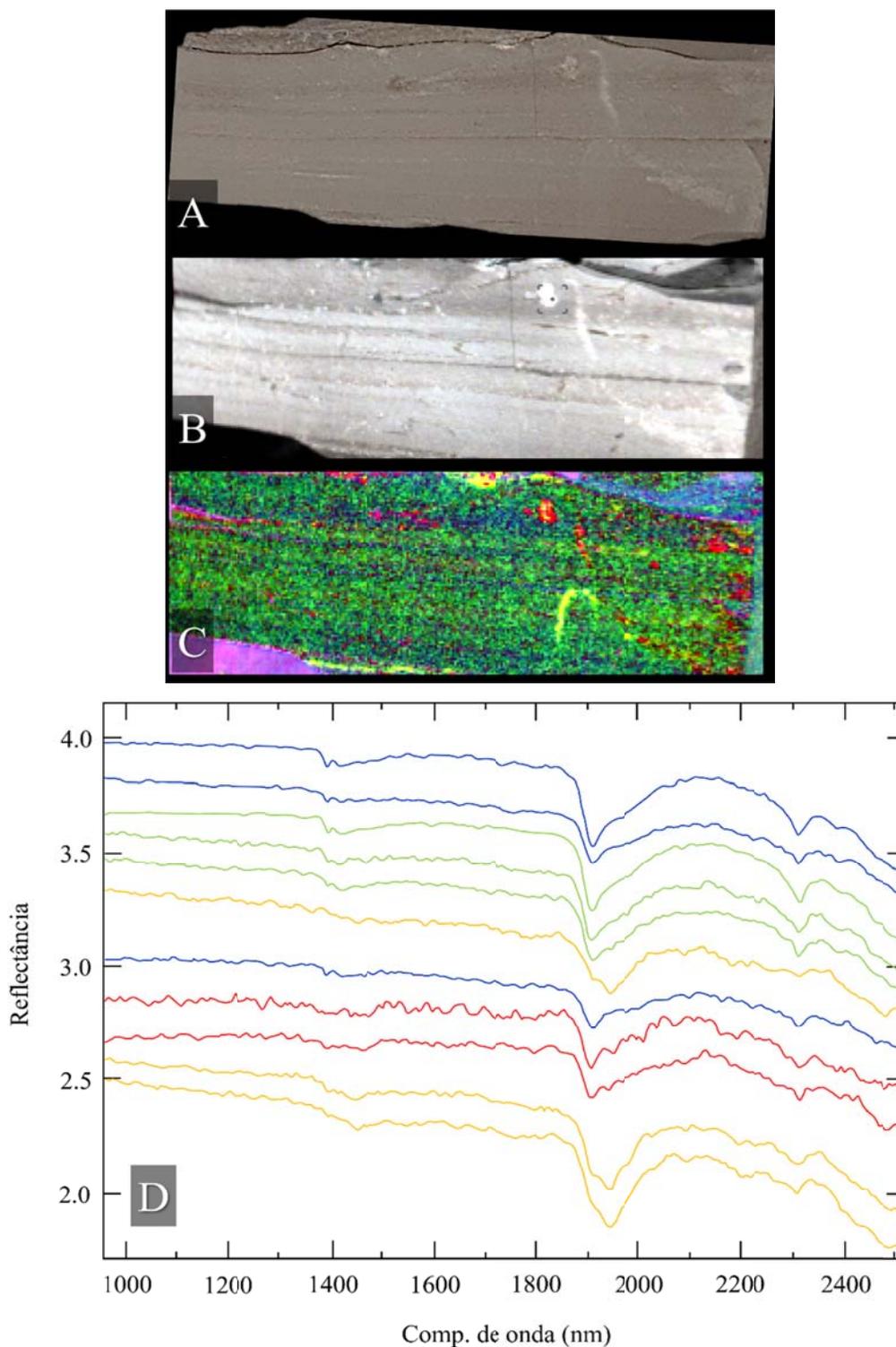


Figura 4.29 - Análise de imagens da amostra A-06. (A) Imagem em cor-verdadeira; (B) Imagem SWIR; (C) Imagem de classificação MTMF, que ilustra bem os quatro principais grupos: *verde ~ azul ~ vermelho* que correspondem a uma mistura entre dolomita e esmectita, provavelmente em proporções distintas; *amarelo* equivale a uma mistura entre gipsita e dolomita. *Rosa* equivale às zonas de sombra e *background*; (D) Diagrama com as curvas correspondentes aos grupos minerais ilustrados em (C).

Nesta imagem (Figura 4.29C), as áreas equivalentes aos *pixels* verdes, vermelhos e azuis apresentam feições espectrais bastante similares. Com base na análise individual dos espectros, também foi atribuído a estes dois grupos a composição de esmectita (provavelmente saponita) misturada à dolomita, o que perfaz quase que a totalidade da amostra. Aos *pixels* amarelos, interpretou-se que são equivalentes a uma mistura entre gipsita e dolomita. As porções com sombra ou *background* apresentam tonalidades de rosa.

Amostra A2-09

Esta amostra representa parte do litotipo II, mais especificamente, uma zona onde ocorre uma alteração superficial observada de maneira difusa sobre camadas de rocha carbonática com ocorrência de óleo. Uma mistura entre dolomita e HC ocorre em zonas impregnadas mais escuras, e pode ser observada na análise macroscópica. Esta amostra destaca-se por possuir, em alguns pontos, vênulas e manchas com coloração amarelo-ocre (Figura 4.30).

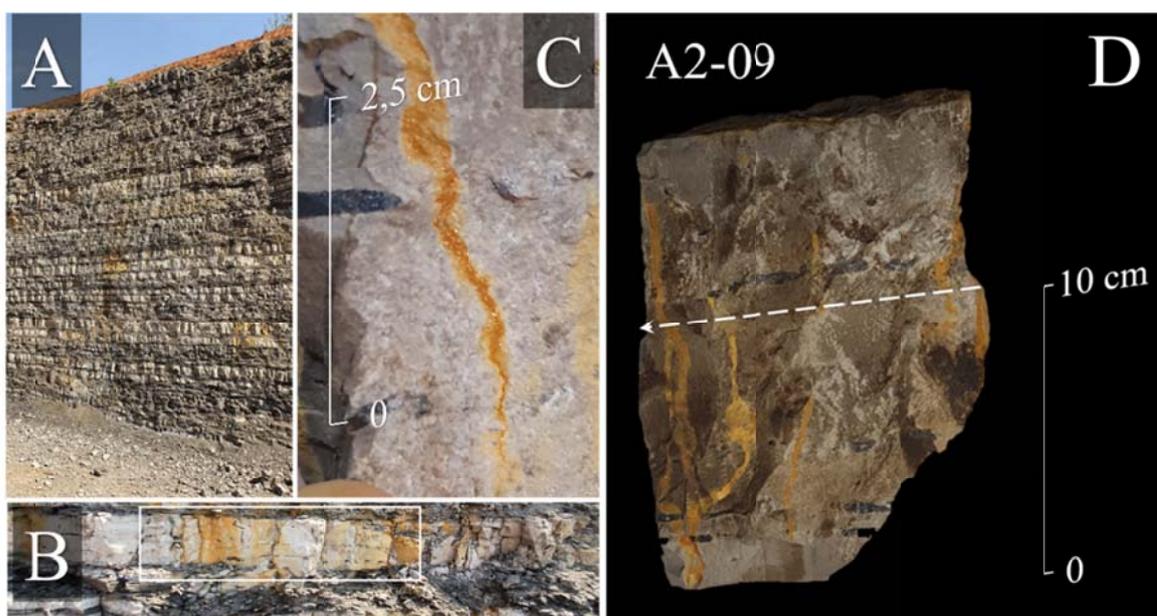


Figura 4.30 - (A) Visão geral do recorte do afloramento relativo à amostra A2-09; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra A2-09; (C) Detalhe da amostra A2-09 exibindo uma vênula de coloração amarelo-ocre; (D) Amostra A2-09 integral. A seta branca seccionada indica o perfil aproximado de onde foram tomadas as medidas com o ASD.

A partir das medidas realizadas com o sensor ASD, foi possível identificar misturas envolvendo alguns componentes minerais, tais como dolomita, gipsita, esmectita, goethita e HC. Embora a identificação destes minerais em misturas não seja sempre muito

clara por conta da diminuição ou ocultamento de algumas feições típicas, o exame de características espectrais que persistem mesmo em quantidades mínimas, como uma das feições diagnósticas da gipsita, são diretrizes centrais na análise.

Além de ser possível observar no exame macroscópico que o material amarelo apresenta uma coloração muito próxima à da goethita, as respostas no ASD corroboram com a presença do óxido. Embora a goethita pura possua bandas de absorção mais diagnósticas no visível, sobretudo, um pico em ~ 760 nm, tais feições podem mudar em certa medida, assim como em outras misturas minerais mais complexas. Para a definição deste resultado, foi tomado como referência principalmente uma feição com geometria típica em ~ 914 nm (Figura 4.31) e o contraste de reflectância entre ~ 500 nm e um ombro que ocorre um pouco antes de 600 nm.

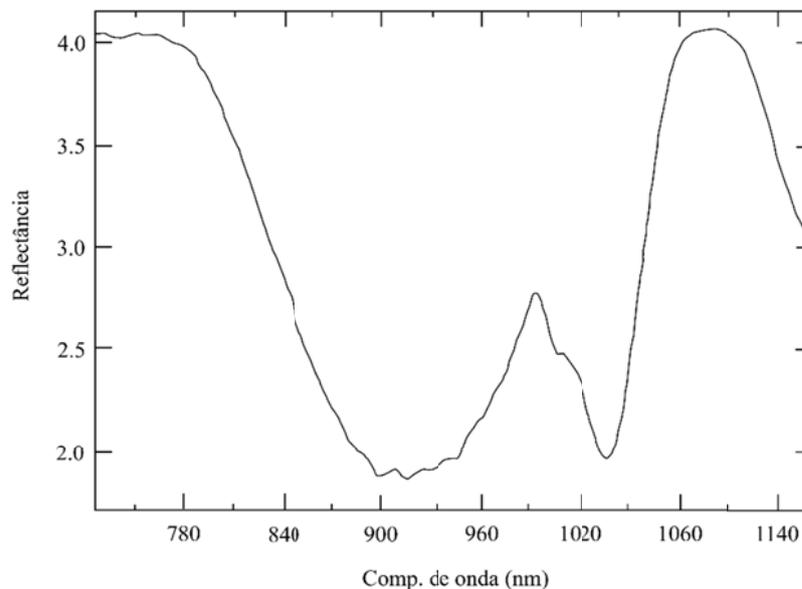


Figura 4.31 - Detalhe de assinatura espectral da amostra A2-09 contendo goethita. As feições mais características são um pico na região de ~ 760 nm e um vale na região de ~ 914 nm.

Com o propósito experimental a eficiência dos sensores imageadores no visível, também foram geradas imagens com o sensor VNIR na amostra A2-09. O imageamento VNIR não trouxe conclusões mais eficientes que o ASD sobre a definição de goethita. Infere-se que a goethita tenha cristalizado na rocha dolomítica de maneira bastante superficial e desta maneira, a assinatura da dolomita persiste, provavelmente mantendo-se misturada ao menos com um terceiro componente. Depois da avaliação de uma série de medidas nas porções amarelas, foi observado que a assinatura resultante, por vezes, pode indicar uma correspondência de misturas entre dolomita, gipsita e goethita, ou dolomita esmectita e goethita.

A caracterização do restante da amostra foi seguida pela análise de curvas médias de ROIs na imagem SWIR e classificações. A Figura 4.32 exibe uma seção de capturas de ROIs que foram gerados para a análise espectral.

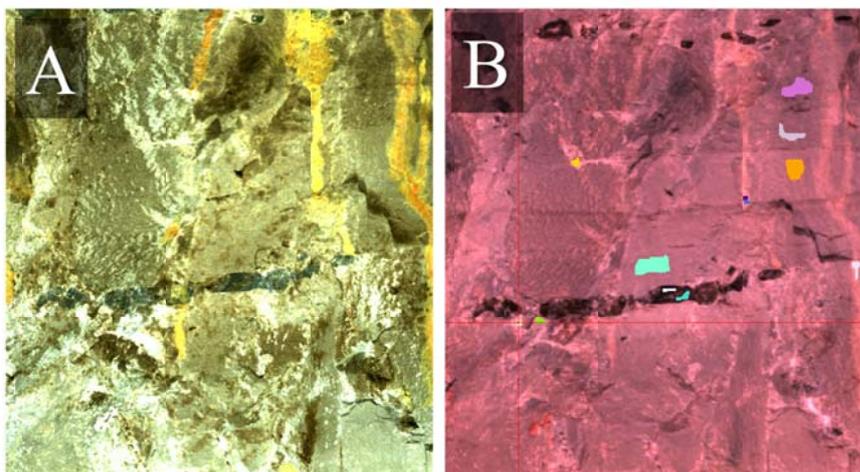


Figura 4.32 - Análise do imageamento da amostra A2-09. (A) Imagem VNIR; (B) Ilustração de uma das seções de extração de dados a partir de ROIs na imagem SWIR.

As interpretações tomadas somente a partir dos espectros médios de ROIs na faixa SWIR sugerem pelo menos três grupos principais de misturas minerais, com a dolomita sendo predominante na maior parte da amostra (Figura 4.33).

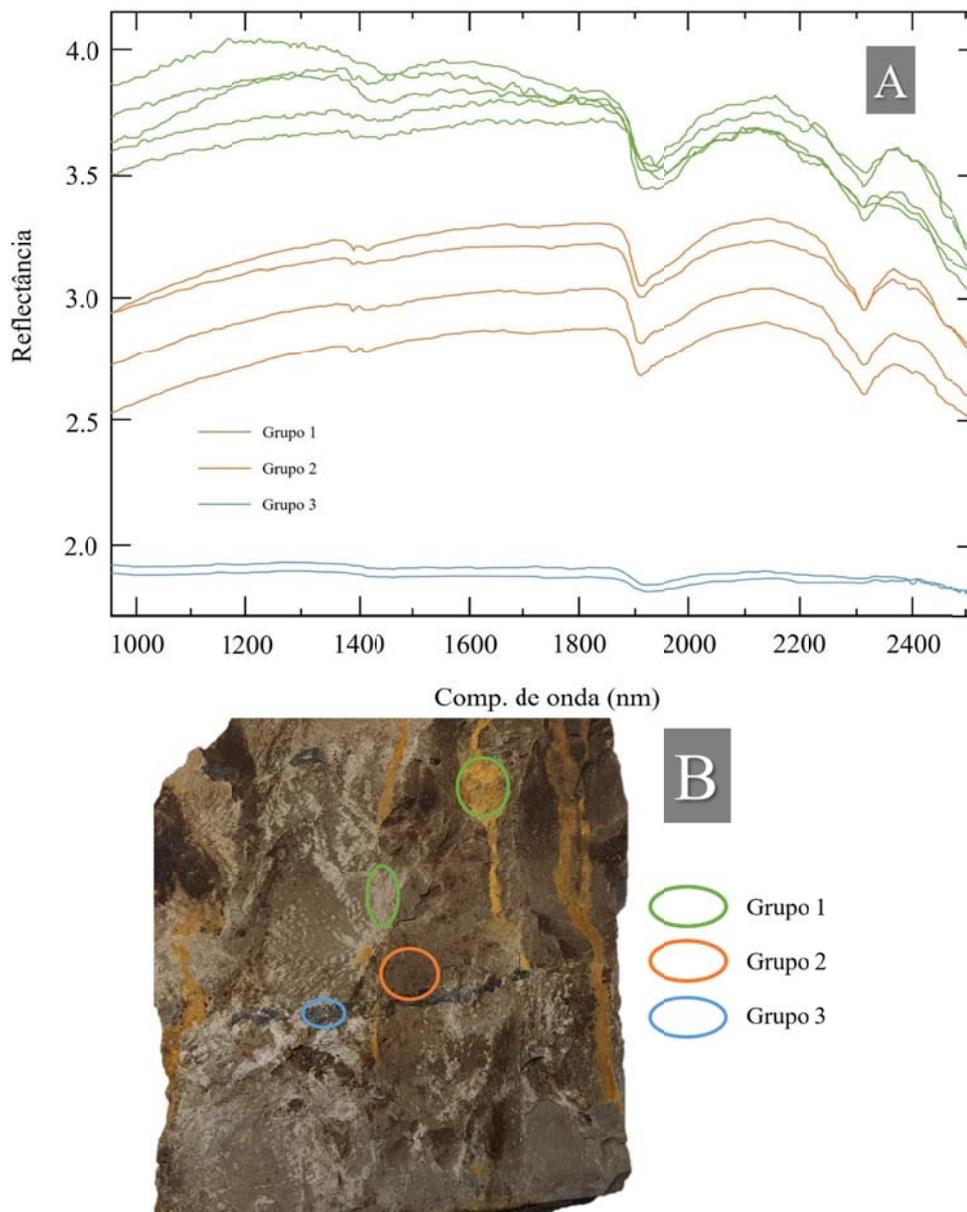


Figura 4.33 - Análise espectral da faixa SWIR da amostra A2-09. (A) *Endmembers* de três grupos ou conjuntos espectrais identificados na análise de ROIs na faixa SWIR; (B) A amostra A2-09 em cor verdadeira, com elipses destacadas em *verde, laranja e azul*.

O Grupo 1 diz respeito às porções de coloração branca e coloração amarela, correspondentes a misturas entre dolomita e gipsita. O Grupo 2 equivale às porções marrom-acinzentadas e variações, interpretados como misturas entre dolomita e esmectita. O Grupo 3, em azul, foi interpretado como chert. É importante destacar que na análise SWIR, as porções de coloração branca e amarela apresentam respostas semelhantes, no geral. No entanto, com o complemento das respostas espectrais do VNIR, é possível separar as zonas onde ocorrem misturas com goethita.

Amostra AG

Esta amostra corresponde a um estrato localizado no litotipo II. Possui coloração bege a cinza e textura fina, com lâminas pretas de chert de espessura média entre 1 cm e 3 cm (Figura 4.34B). Este estrato apresenta uma maior frequência de *vugs*, ora impregnados com óleo, ora aparentemente vazios. Em alguns casos, é possível encontrar um sistema de microfraturas que indica uma possível movimentação do óleo por entre estas feições por conectarem *vugs* preenchidos com betume. Em outras situações, o transporte do óleo aparentemente foi facilitado pelos espaços nas interfaces entre concreções de chert e a rocha carbonática. Estes nódulos ocorrem com dimensões de 5 cm a 8 cm de largura por 2 cm a 5 cm de altura e orientados com o eixo maior paralelo aos estratos horizontalizados do litotipo II.



Figura 4.34 - As imagens de AG e AG (2) correspondem à mesma amostra de mão, porém observadas em faces distintas. (A) Visão geral do recorte de afloramento relativo à amostra AG; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra AG; (C) e (D) exibem detalhes da amostra AG; (E) Amostra AG integral. As setas brancas seccionadas indicam os perfis de onde foram tomadas medidas com o ASD.

Foram realizadas diversas medidas com o ASD, em perfis e em pontos dispersos. Desta maneira, foi possível identificar uma predominância da presença de misturas entre dolomita e HC, dolomita e esmectita (saponita) e dolomita e gipsita na maior parte da amostra. A partir da aplicação do método PFIT no TSG, todas as medidas contendo HC desta amostra foram identificadas automaticamente.

Os resultados gerados com a análise de imagens SWIR corroboraram com o que havia sido observado com os espectros do ASD e facilitaram a visualização da distribuição dos componentes minerais, assim como outros grupos que puderam ser melhor caracterizados

a partir de ROIs. A Figura 4.35 exibe uma série de ROIs que foram geradas e testadas para captura de curvas médias e posterior análise espectral.

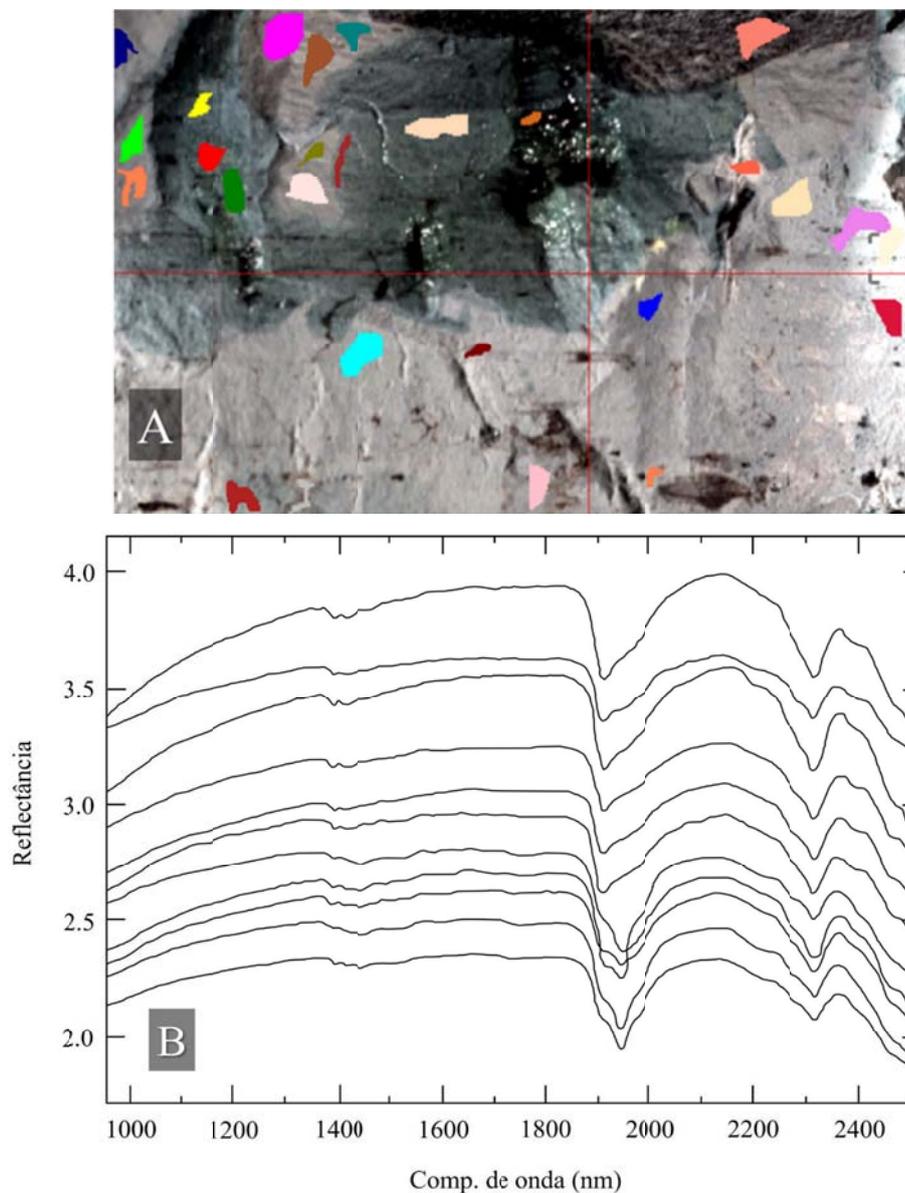


Figura 4.35 - (A) ROIs (polígonos coloridos) gerados e testados para captura de curvas médias e posterior análise espectral da amostra AG; (B) Diagrama com curvas médias de algumas ROIs da amostra AG.

A Figura 4.36, exibe em níveis de cinza uma *rule image* para dolomita e destaca os quatro principais grupos detectados na amostra AG: (i) dolomita e gipsita; (ii) dolomita sem banda de ferro; (iii) dolomita e esmectita (saponita); (iv) mistura de HC com dolomita em diferentes níveis de abundância de HC. Neste caso, a presença do HC é visível a olho nu e as zonas mais escuras naturalmente equivalem às partes da superfície com maior abundância de betume. Isso também pode ser bem definido graficamente, onde uma banda de absorção com

maior profundidade em ~ 1.727 nm corresponde à maior abundância de HC, na mistura com dolomita.

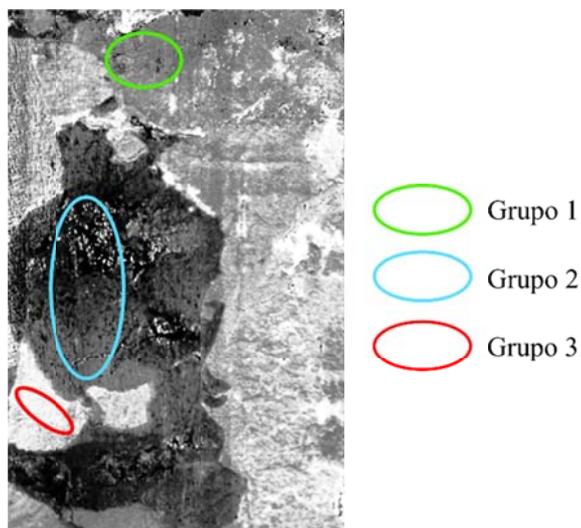


Figura 4.36 - Em níveis de cinza, uma SAM rule image da amostra AG, que ilustra o posicionamento dos três principais grupos detectados, representados com elipses destacadas em verde, azul, e vermelho. Grupo 1, em verde, com dolomita e esmectita (saponita); Grupo 2, em azul, com mistura de HC e dolomita em diferentes níveis de abundância de HC; e Grupo 3, em vermelho, com dolomita e gipsita.

A Figura 4.37B exibe uma imagem de classificação SAM com *endmembers* selecionados e suas respectivas representações espectrais na Figura 4.37C.

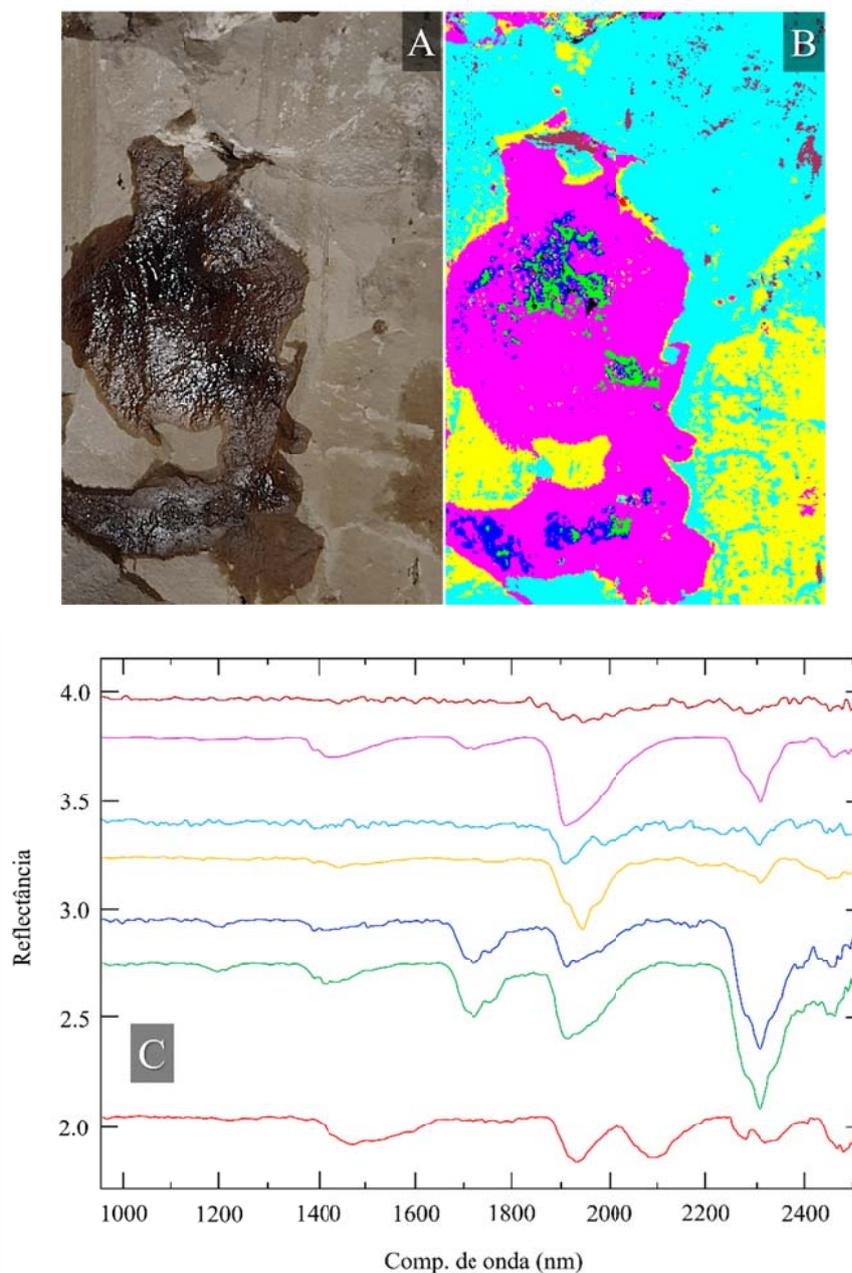


Figura 4.37 - Análise do imageamento SWIR da amostra AG. (A) Imagem em cor verdadeira; (B) Classificação SAM RGB com *endmembers* revisados; (C) Diagrama com *endmembers* coloridos correspondentes.

Amostra C3-13

Esta amostra corresponde a uma rocha de um estrato localizado no litotipo II, mas numa bancada distinta, mais ao topo da sequência. A rocha possui coloração bege predominante, textura fina e encontra-se numa camada com maior frequência de *vugs*, fortemente impregnados por betume. No ponto de onde foi retirada a amostra, o betume surge praticamente em toda a rocha, assim como nas fraturas maiores e interfaces com ocorrência de

nódulos pretos de chert com 5 cm a 8 cm de largura e 2 cm a 5 cm de altura, orientados com o eixo maior paralelo aos estratos horizontalizados. (Figura 4.38B). Por apresentar fragmentos com porções significativamente impregnadas com óleo, em comparação com as demais amostras selecionadas em campo, um dos fragmentos da C3-13 foi utilizado como objeto de análise pelo sensor ASD, sobretudo como referência para as demais medidas envolvendo betume.

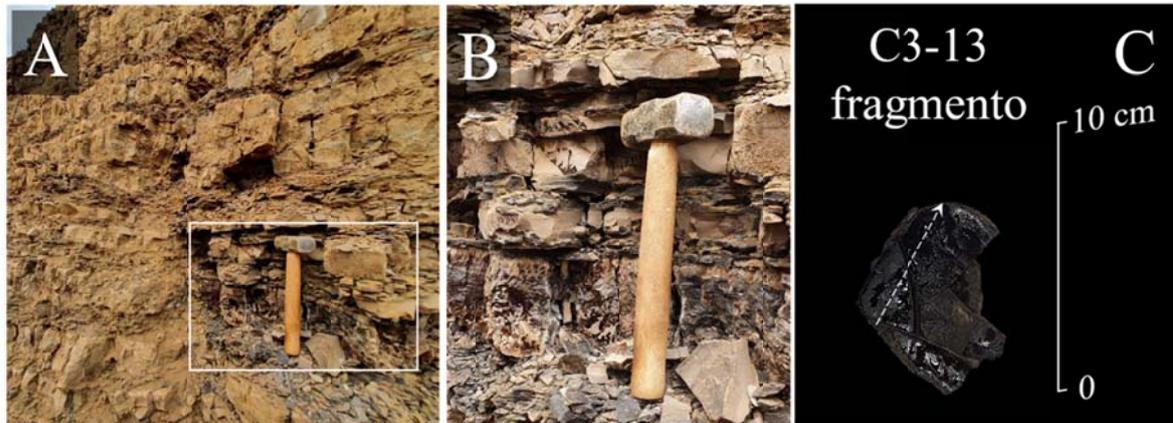


Figura 4.38 - (A) Visão geral do recorte relativo à amostra C3-13; (B) Ponto aproximado de onde foi retirada a amostra C3-13; (C) Fragmento da amostra C3-13. A seta branca seccionada indica o perfil de onde foram tomadas as medidas com o ASD.

A análise dos espectros tomados com o ASD indica fundamentalmente a presença de uma mistura entre dolomita e HC em distintas proporções. Além de medidas pontuais, foram obtidos espectros correspondentes a medidas tomadas num perfil indicado na Figura 4.45C. As medidas obtidas com este fragmento modelar foram úteis para o estudo de outras amostras com HC e o estabelecimento de parâmetros para o uso do recurso PFIT no TSG. Graficamente, foi possível observar que uma banda de absorção com maior profundidade em ~ 1.720 nm corresponde à maior abundância de HC, na mistura com dolomita (Figura 4.39). À medida em que esta banda de absorção se torna mais profunda, maior é o teor de HC.

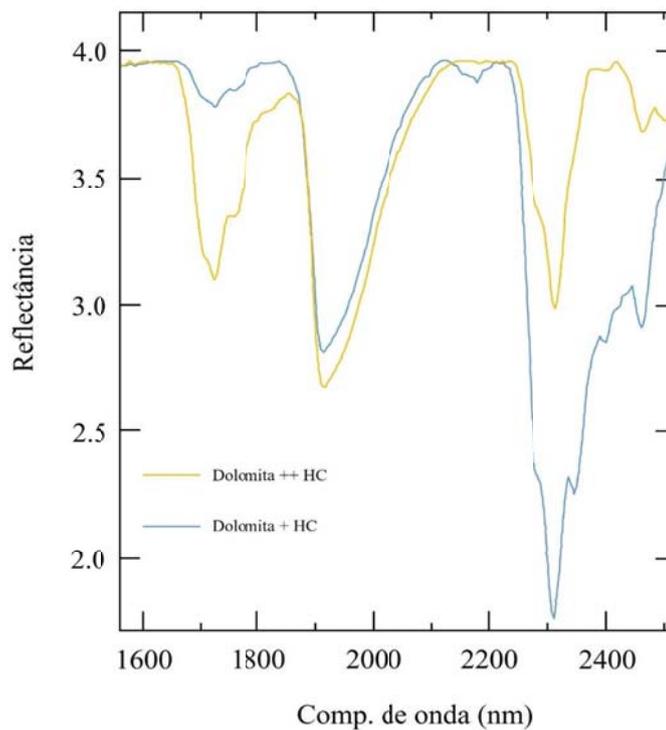


Figura 4.39 - Nas amostras com HC, as bandas de absorção com maior profundidade em ~1.720 nm correspondem à maior abundância de HC, na mistura com dolomita, por exemplo.

6. DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a partir da análise espectral e interpretação das amostras de rocha indicam a presença dos seguintes componentes minerais: dolomita, goethita, gipsita, montmorilonita, saponita, chert (opala), HC e ETR (Nd).

Em termos de composição mineral, a rigor, não houve nenhuma mudança brusca entre os resultados obtidos com os sensores ASD e HySpex. Em adição, o uso das imagens VNIR e SWIR permitiu a conferência de espectros em todos os pontos de importância para a análise, o que possibilitou a identificação da distribuição de uma série de *endmembers*.

Dentro do universo de centenas de medidas, a presença de HCs foi mapeada com precisão, com base em uma de suas feições de absorção características centrada em ~ 1.720 nm, a partir da aplicação do recurso PFIT no TSG. Nas amostras com betume, a presença do HC normalmente é de fácil identificação a olho nu, por conta da ocorrência em conjunto com uma rocha de coloração clara. As zonas mais escuras, naturalmente equivalem às partes da superfície com maior abundância de betume, mas isso também pôde ser muito bem definido a partir dos instrumentos empregados, à distância e com uma estimativa de abundância relativa de HC.

A precisão do mapeamento mineral foi otimizada com a utilização de *endmembers* retirados de biblioteca espectral própria, cujas características de mistura espectral são inerentes à área de estudo. O estudo foi complementado pela análise exhaustiva de curvas médias de dezenas de ROIs.

Minerais carbonáticos

Em experimentos de laboratório, com o uso de pós puros de minerais carbonáticos, por exemplo, os resultados tendem a ser relativamente definidos de maneira mais simples. A caracterização de amostras com sensores hiperespectrais em amostras de determinados ambientes naturais, apresentam um grau de complexidade maior, já que a presença frequente de impurezas comuns pode deslocar as bandas de absorção típicas, que são teoricamente distantes somente por apenas alguns poucos nanômetros de diferença (Gaffey, 1985; Van der Meer, 1995).

O mais abundante mineral contido nas amostras é a dolomita. Foi diagnosticada através de espectros com predominância de uma feição de absorção assimétrica simples em ~ 2.315 nm a 2.323 nm. Esta feição destaca-se das demais causadas pelo íon carbonato em outros minerais carbonáticos, tais como a calcita e a magnesita, por uma pequena diferença na posição de profundidade máxima da banda de absorção, mas é suficiente para endossar o diagnóstico. Embora o estudo tenha sido desenvolvido numa formação com ocorrência de

calcários dolomíticos, onde espera-se que haja misturas entre minerais carbonáticos, sobretudo calcita e dolomita, Amaral (1967) menciona que estas rochas apresentam grande variação no que diz respeito ao teor de magnésio e em alguns afloramentos estudados na localidade, a presença de dolomitos também ocorre, o que corrobora com os resultados observados.

Neste trabalho, o imageamento das amostras de mão e a classificação mineral demonstraram que a assinatura da dolomita, além de ser basicamente a mesma observada em todas as amostras de todos os afloramentos examinados, também corresponde ao único mineral carbonático identificado no contexto. No geral, mesmo nas situações em que ocorre mistura de dolomita com outros componentes minerais, a principal feição diagnóstica da dolomita, em ~ 2.319 nm, sempre persiste.

A mistura de carbonatos com argilominerais é considerada a mais comum, e normalmente é indicada por uma feição de absorção vibracional em ~ 2.200 nm e 2.300 nm, causada pela presença dos hidróxidos de alumínio e magnésio. Esta feição também foi observada nas medidas ASD, o que evidencia a ocorrência da mistura da dolomita com argilominerais. Por ser uma feição tímida, é raramente bem definida nas imagens hiperespectrais, devido a quantidade de ruídos.

Também foi observado que há um deslocamento de alguns nanômetros da principal banda de absorção da dolomita para comprimentos de onda mais curtos, mais especificamente nas misturas do que foi identificado como dolomita e HC. No geral, interpreta-se que este seja um efeito da influência da banda de absorção de HC em 2.300 nm. Nas medidas onde ocorrem misturas entre dolomita e HC, os valores de profundidade máxima destas bandas de absorção regridem para até cerca de 2.310 nm, o que é compatível com o resultado de outros estudos que envolvem mistura de óleo e substratos minerais (Scafutto e Souza Filho, 2016; Asadzadeh *et al.*, 2019). O gráfico de dispersão da Figura 4.40 indica que nas medidas onde ocorre dolomita associada ao HC, a banda de absorção característica em ~ 2.319 nm apresenta um leve deslocamento para comprimentos de onda mais curtos.

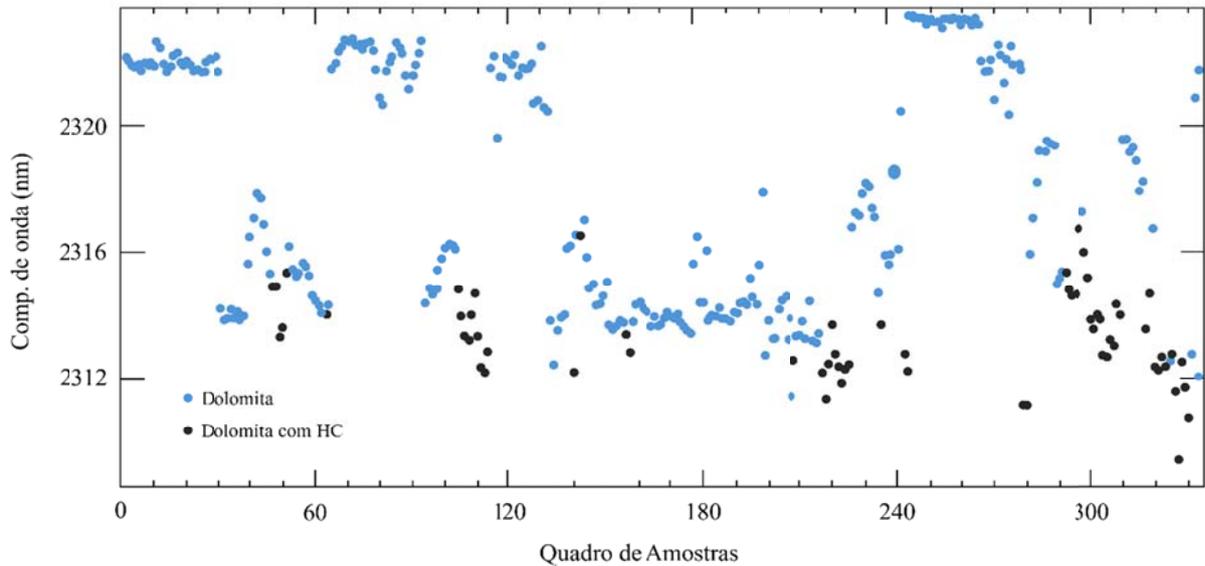


Figura 4.40 - O eixo x diz respeito ao número de identificação das amostras, enquanto o eixo Y equivale ao comprimento de onda em nanômetros. Todos os pontos plotados correspondem a medidas onde foram detectadas bandas de absorção entre ~2.310 nm e 2.330 nm (*i.e.*, classificados como amostras com presença de dolomita). Os pontos em cinza, indicam a frequência com que as amostras com HC surgem em conjunto com dolomita, demonstrando que a mistura entre estes componentes ocorre apenas quando a feição para o carbonato corresponde a valores entre ~2.310 nm e 2.316 nm.

Amaral (1967) acredita que algumas variações escurecidas dos calcários dolomíticos da localidade estudada são motivadas pela recristalização causada pelo contato com as intrusões de diabásio, o que não foi possível associar solidamente neste estudo. Embora as misturas de dolomita com esmectitas ou gipsita pareçam ter uma associação com matizes levemente mais escuros, a indicação da presença de minerais acessórios em algumas misturas com a dolomita também não mostram um padrão constante que envolva mudanças lineares de coloração.

Metamorfismo de contato e minerais magnesianos

Evidências de metamorfismo de contato nas rochas calcárias relacionadas a intrusões de diabásio, tais como recristalização e aumento da granulação, não foram observadas neste estudo. De maneira similar, não houve registro de mudança textural nos folhelhos, que podem perder o caráter folheado no mesmo contexto de metamorfismo. Igualmente, a ocorrência de alguns raros minerais metamórficos indicadores de metamorfismo de contato nesta situação, como diopsídio e hidromagnesita, não foi identificada.

Por outro lado, é reportado que a presença de argilominerais ou outros minerais

magnesianos não seja muito incomum na localidade. Anjos (2008) mostrou que os principais argilominerais diagenéticos nos folhelhos da Fm. Irati são: nontronita, saponita, caulinita, illita, montmorilonita e clorita. Amaral (1967), detectou que há um teor elevado de óxido de magnésio na localidade, o que é perfeitamente compatível com o baixo índice de refração do material argiloso já analisado localmente na Pedreira Partecal.

Neste trabalho, interpretou-se que alguns minerais magnesianos, principalmente esmectitas, também foram identificados através das ferramentas utilizadas. Por conta da recorrência, foi feita uma análise mais aprofundada das assinaturas espectrais do grupo das esmectitas. Tanto a saponita quanto a montmorilonita, por vezes, aparecem exibindo mais de uma feição de absorção diagnóstica. A saponita, é indicada como presente nas amostras principalmente por conta de uma feição dupla em ~ 1.416 nm, além da feição simples, assimétrica e acentuada, muito característica em ~ 1.904 nm e ~ 1.908 nm e por vezes, pelo aparecimento de uma feição secundária em ~ 2.380 nm. A montmorilonita, exibe feições em ~ 1.411 nm, ~ 1.908 e ~ 2.205 nm. Estes argilominerais, assim como outros minerais que evidenciam melhor as áreas mais próximas de soleiras, tais como talco e pirita, são mencionados na literatura como componentes encontrados na área de estudo somente através de validação por DRX (Castro, 2019).

No presente estudo, as assinaturas dos minerais do grupo das esmectitas, quando misturadas, tornam-se mais difíceis de serem definidas tanto entre si, quanto em termos de abundância na proporção com a dolomita. No entanto, o processo de identificação destes minerais com uma análise primária a partir de instrumentos de espectroscopia de reflectância e imageamento hiperespectral ainda se mostra muito mais prático que outros métodos alternativos.

Castro (2019), também observou a formação de nódulos decorrentes da substituição dos carbonatos por argilominerais precipitados, ricos em magnésio em situações de proximidade com as intrusões na Pedreira Partecal. Eventualmente, isto pode indicar alguma relação entre o surgimento de misturas entre saponita e dolomita nas amostras analisadas e a proximidade com halos de metamorfismo de contato.

Imagens próximas a intrusões de diabásio na Pedreira Partecal (Castro, 2019), mostram zonas com manchas brancas e amareladas (Figura 4.41A). De maneira similar, estas manchas foram observadas em campo neste trabalho, em visita à mesma pedreira (Figura 4.41B), mas não foi possível associar o fenômeno à presença de qualquer corpo intrusivo nas adjacências de maneira concreta.

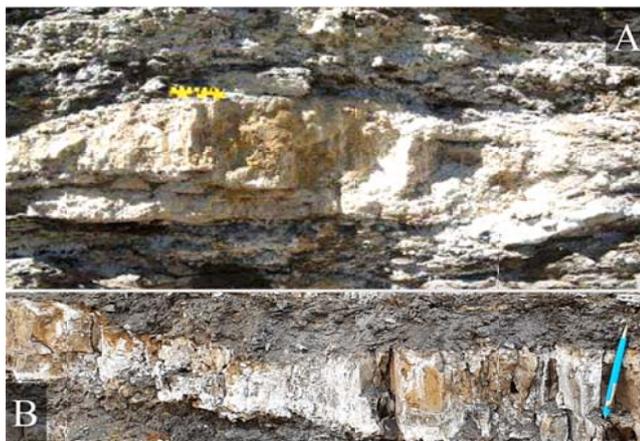


Figura 4.41 - (A) Imagem adaptada de Castro 2019. Manchas brancas e amareladas em calcário afetado por intrusão de diabásio, observadas em campo na Pedreira Partecal; (B) Manchas brancas e amareladas observadas em visita a campo neste trabalho, na Pedreira Partecal.

Em análise macroscópica e espectral, foi possível identificar o material amarelo como goethita, porém, as respostas no ASD e no imageamento foram inconclusivas para o material branco, observado principalmente na amostra A2-10 (Figura 4.42). Desta forma, análises geoquímicas e/ou de DRX podem ser conduzidas afim de obter respostas mais satisfatórias.



Figura 4.42 - Material branco na amostra A2-10.

Sobre a gênese dos minerais e HC

A análise espectral não foi suficiente para gerar conclusões sobre a ocorrência de eventos do fenômeno de dolomitização, no entanto, a observação de *vugs* nas amostras coletadas e a disposição dos estratos em campo sugere que o betume seja singenético.

Em relação à detecção de ETR (Nd) no fragmento de osso (identificado macroscopicamente) da amostra A-01, há um amplo consenso de que muitos ossos de

vertebrados extintos contêm ETRs e outros minerais que podem ser incorporados e enriquecidos no fóssil durante a diagênese (Wang *et al.*, 2020). Mais de 95% dos ETRs em ossos fósseis são incorporados diageneticamente *post-mortem*, e ossos em diferentes ambientes têm assinaturas de ETRs distintas, geralmente vistas como controladas por processos sedimentológicos e tafonômicos (Wang *et al.*, 2020). Quanto ao fragmento de osso propriamente dito, não faz parte do escopo deste trabalho desenvolver qualquer caracterização mais detalhada, muito embora acredita-se que possa pertencer a peixes ou ao *Mesosaurus brasiliensis* (Hachiro 1996; Soares 2003).

No presente estudo, a gipsita parece ocorrer associada à dolomita em uma série de medidas. Este fenômeno, a princípio, pode ser justificado pela presença de enxofre ligada à ocorrência do betume. Possivelmente esta é a causa do aparecimento de sulfatos e sulfetos reportados na Fm. Irati. Almeida (2018), por exemplo, em um estudo sobre a influência da temperatura na geração biogênica de metano e dióxido de carbono, reportou a presença de gipsita precipitada durante experimentos de incubação de amostras de folhelho da formação Irati, enquanto que Amaral (1967) e Castro (2019) citam a ocorrência de pirita associada aos calcários dolomíticos.

Embora a identificação de sílica através do SWIR não seja considerada diagnóstica por consenso, o suporte da literatura (Pontual *et al.*, 1997) e a análise macroscópica nas amostras estudadas auxiliaram no exame. Para o que foi interpretado como opala (chert preto), a principal banda ocorre de maneira distinta e com relativa precisão em torno de 1.900 nm (água).

A interpretação realizada neste estudo sugere que os recortes estudados sigam o perfil estratigráfico ilustrado na Figura 4.43.

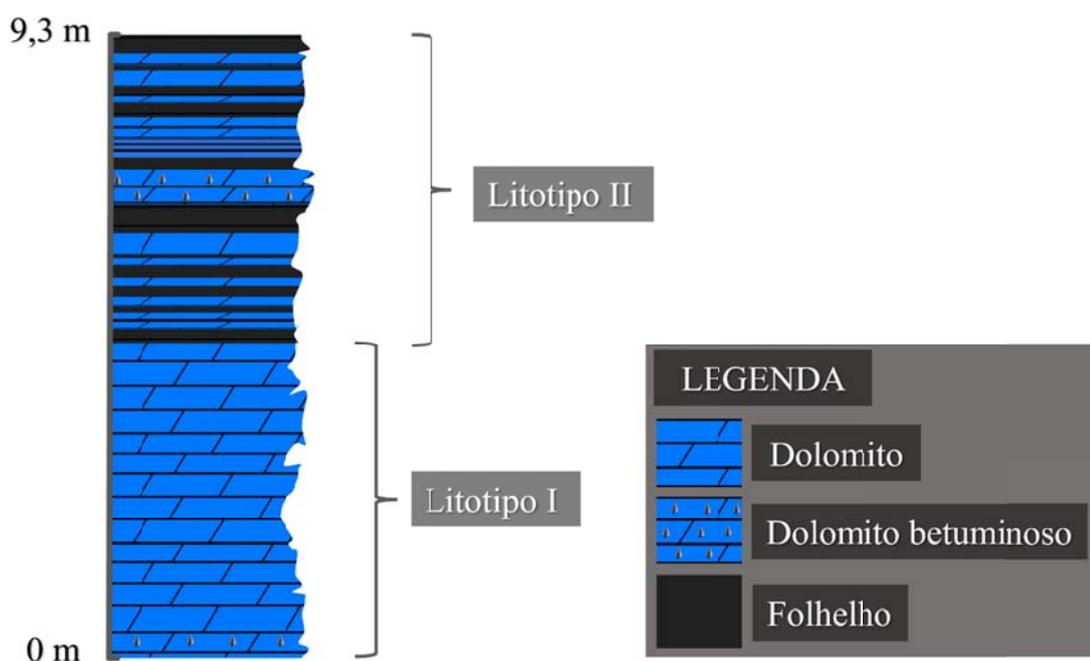


Figura 4.43 - Perfil estratigráfico dos recortes estudados a partir da interpretação espectral. Da base para o topo: Litotipo I, composto basicamente por dolomito fraturado, de coloração bege a cinza. Na sequência, litotipo II, representado por sucessão rítmica com estratos horizontais, predominantemente constituída por camadas de dolomito, por vezes betuminoso e folhelhos.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste estudo, foi possível demonstrar que a espectroscopia de reflectância é um recurso que possibilita o estudo da composição química da superfície de amostras de mão com praticidade. Especificamente no contexto de reservatórios carbonáticos de petróleo, os resultados puderam demonstrar a viabilidade da extração de dados importantes, tais como: (i) a identificação de HC, à distância, de maneira automatizada num universo de dezenas de amostras; (ii) a observação de mudanças na abundância relativa entre misturas minerais de maneira clara através da leitura dos espectros; (iii) exibição de modelos minerais de superfície coloridos, de fácil leitura para o leitor/intérprete; (iv) detecção de variações mínimas na composição química, como por exemplo, presença ou ausência de ferro em dolomita, aumento do teor de gipsita em mistura com dolomita, ou detecção fina de argilominerais magnesianos misturados à dolomita, o que é imperceptível ao olho nu.

As variações de iluminação em algumas amostras (*i.e.*, sombra), devido à topografia de um espécime de rocha, demonstraram modificar significativamente o sinal refletido em algumas situações, gerando *endmembers* inconvenientes ou misturas espectrais confusas. O ruído causado pelas diferenças de topografia da superfície das amostras é maximizado sobretudo quando são adotados alguns modelos de desmistura espectral. Isto sugere que em novas análises, a seleção de amostras deve levar o grau de regularidade da superfície das rochas coletadas como algo prioritário ou de importância considerável.

Mesmo encontradas algumas limitações, principalmente relacionadas à imprecisão na identificação de alguns resíduos superficiais das amostras, as ferramentas utilizadas neste trabalho, quando manuseadas de maneira otimizada (*i.e.*, seguindo um fluxo de trabalho ideal para aquisição, classificação e integração de dados), podem gerar informações importantes sobre alvos de interesse, inclusive sistemas análogos.

A análise espectral neste estudo foi fundamentalmente visual, auxiliada por *softwares*, algoritmos e recursos computacionais usados para correlacionar parâmetros espectrais sem validação geoquímica ou estatística. Embora esta abordagem não seja capaz de lidar com certas complexidades no emprego de dados hiperespectrais (*e.g.*, como o uso de algoritmos mais avançados de aprendizado de máquina ou aprendizagem profunda), considera-se que os resultados apresentados são satisfatórios diante do estudo proposto.

Visto a complexidade dos arranjos minerais de ambientes naturais, recomenda-se que para estudos futuros, antes da aplicação de algoritmos mais avançados, seja necessário validar conjuntos minerais com outros métodos analíticos (*e.g.*, análises geoquímicas e/ou de DRX) e fazer uma correlação entre os resultados das misturas espectrais. Desta forma, o

emprego cauteloso de técnicas de análise mais sofisticadas poderá gerar resultados diretamente relacionados à interpretação avançada de sistemas carbonáticos, o que pode futuramente proporcionar informações de grande importância na criação e complementação de modelos de reservatório.

De igual sorte, dados de espectroscopia de imageamento tomados em campo (*i.e.*, alvos em escala métrica), ainda poderão indicar com precisão novas particularidades físico-químicas na superfície dos afloramentos de sistemas análogos, incluindo áreas de risco ou pouco acessíveis. O mapeamento mineral de superfície de afloramentos completos poderá evidenciar indícios de metamorfismo de contato por conta da presença e/ou variação de determinados argilominerais em associação aos carbonatos, intensidade de fraturamento, além de auxiliar na compreensão de ambientes de deposição, entre outras características. Desta maneira, será possível desenvolver uma discussão mais ligada à estratigrafia, com ponderações relativas à qualidade do reservatório.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, John B. Imaging spectroscopy: Interpretation based on spectral mixture analysis. Remote geochemical analysis: Elemental and mineralogical composition, p. 145-166, 1993.
- ALI, Mohammed Ashraf; NOFAL, Wasef Ali. Application of high-performance liquid chromatography for hydrocarbon group type analysis of crude oils. Fuel science & technology international, v. 12, n. 1, p. 21-33, 1994.
- ALMEIDA, Nazaré da Silva. Influência da temperatura na geração biogênica de metano e dióxido de carbono na formação Irati, permiano da bacia do Paraná. 2018. Tese de Doutorado.
- AMARAL, Sérgio Estanislau do. Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Irati no Estado de São Paulo. 1967. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- AMARAL, S. E. Geologia e petrologia da formação Irati (permiano) no estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências e Astronomia, 1971.
- ANJOS, Camila Wense Dias dos. Fatores condicionantes na gênese dos argilominerais dos folhelhos negros e pelitos associados da formação Irati no norte da bacia do Paraná. 2008.
- ARAÚJO, Carlos César de; YAMAMOTO, Jorge Kazuo; ROSTIROLLA, Sidnei Pires. Arenitos asfálticos na Bacia do Paraná: estudo das ocorrências no Alto Estrutural de Anhembi. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 14, n. 1, p. 47-70, 2006.
- ASADZADEH, Saeid; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Investigating the capability of WorldView-3 superspectral data for direct hydrocarbon detection. Remote Sensing of Environment, v. 173, p. 162-173, 2016.
- ASADZADEH, Saeid et al. Multi-scale mapping of oil-sands in Anhembi (Brazil) using imaging spectroscopy. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, v. 82, p. 101894, 2019.
- BAISSA, Rachid et al. Using HySpex SWIR-320m hyperspectral data for the identification and mapping of minerals in hand specimens of carbonate rocks from the Ankloute Formation (Agadir Basin, Western Morocco). Journal of African Earth Sciences, v. 61, n. 1, p. 1-9, 2011.
- BARMAN, Bhajendra N.; CEBOLLA, Vicente L.; MEMBRADO, Luis. Chromatographic techniques for petroleum and related products. Critical Reviews in Analytical Chemistry, v. 30, n. 2-3, p. 75-120, 2000.
- BISHOP, Janice L. et al. Carbonate rocks in the Mojave Desert as an analogue for Martian carbonates. International Journal of Astrobiology, v. 10, n. 4, p. 349, 2011.

- BOARDMAN, Joe W. Inversion of imaging spectrometry data using singular value decomposition. 1989.
- BOOYSEN, R. *et al.* The potential of multi-sensor remote sensing mineral exploration: examples from Southern Africa. In: IGARSS 2019-2019 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium. IEEE, 2019. p. 6027-6030.
- BUCKLEY, Simon J. *et al.* Terrestrial lidar and hyperspectral data fusion products for geological outcrop analysis. *Computers & Geosciences*, v. 54, p. 249-258, 2013.
- CASTRO, Alexandre Millen de. Determinação das Alterações Provocadas pelas Intrusões Cretáceas nos Calcários da Formação Irati. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná.
- CHANDRASEKHAR, S. MOHANTY, K.K. Wettability Alteration with Brine Composition in High Temperature Carbonate Reservoirs. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2013, New Orleans. Proceedings... EUA: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2013. CD-ROM.
- CHEN, Jiah Yeu; REED, Irving S. A detection algorithm for optical targets in clutter. *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, n. 1, p. 46-59, 1987.
- CLARK, Roger N.; ROUSH, Ted L. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 89, n. B7, p. 6329-6340, 1984.
- FAHIM, Mohamed A.; AL-SAHHAF, Taher A.; ELKILANI, Amal. *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier, 2009.
- FAN, Tianguang; BUCKLEY, Jill S. Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils. *Energy & Fuels*, v. 16, n. 6, p. 1571-1575, 2002.
- FORBES, Matt; VOGWILL, Ryan; ONTON, Kimberly. A characterisation of the coastal tufa deposits of south-west Western Australia. *Sedimentary Geology*, v. 232, n. 1-2, p. 52-65, 2010.
- GAFFEY, Susan Jenks. Spectral reflectance of carbonate minerals and rocks in the visible and near-infrared (0.35-2.55 μm): Application in carbonate petrology. Tese de Doutorado. 236 pp., Univ. of Hawaii, Honolulu, 1984.
- GAFFEY, Susan J. Reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared (0.35–2.55 μm): Applications in carbonate petrology. *Geology*, v. 13, n. 4, p. 270-273, 1985.
- GAFFEY, Susan Jenks. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 μm); calcite, aragonite, and dolomite. *American Mineralogist*, v. 71, n. 1-2, p. 151-162, 1986.

- GARCÍA-RIVAS, Javier et al. Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain). *International journal of applied earth observation and geoinformation*, v. 72, p. 57-65, 2018.
- GE, Xiangyu et al. Combining UAV-based hyperspectral imagery and machine learning algorithms for soil moisture content monitoring. *PeerJ*, v. 7, p. e6926, 2019.
- GOETZ, Alexander FH. Three decades of hyperspectral remote sensing of the Earth: A personal view. *Remote Sensing of Environment*, v. 113, p. S5-S16, 2009.
- GREEN, Andrew A. et al. A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal. *IEEE Transactions on geoscience and remote sensing*, v. 26, n. 1, p. 65-74, 1988.
- GREEN, D.; SCHODLOK, M. Characterisation of carbonate minerals from hyperspectral TIR scanning using features at 14 000 and 11 300 nm. *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 63, n. 8, p. 951-957, 2016.
- HACHIRO, Jorge. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. São Paulo, 1996. 182p. Tese de Doutorado. IG/USP.
- HAEST, Maarten et al. Quantitative mineralogy from infrared spectroscopic data. I. Validation of mineral abundance and composition scripts at the Rocklea channel iron deposit in Western Australia. *Economic Geology*, v. 107, n. 2, p. 209-228, 2012a.
- HAEST, Maarten et al. Quantitative mineralogy from infrared spectroscopic data. II. Three-dimensional mineralogical characterization of the Rocklea channel iron deposit, Western Australia. *Economic Geology*, v. 107, n. 2, p. 229-249, 2012b.
- HAMMAMI, AHMED et al. Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes. *Petroleum science and technology*, v. 16, n. 3-4, p. 227-249, 1998.
- HECKER, Christoph et al. Assessing the influence of reference spectra on synthetic SAM classification results. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, v. 46, n. 12, p. 4162-4172, 2008.
- KAPLAN, Meryem Yeşilot et al. Mineralogical, geochemical and isotopic characteristics of Quaternary calcretes in the Adana region, southern Turkey: Implications on their origin. *Catena*, v. 101, p. 164-177, 2013.
- KHARRAT, Abdel M. et al. Issues with comparing SARA methodologies. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3618-3621, 2007.

- KIRSCH, Moritz et al. Integration of terrestrial and drone-borne hyperspectral and photogrammetric sensing methods for exploration mapping and mining monitoring. *Remote Sensing*, v. 10, n. 9, p. 1366, 2018.
- KOERTING, Friederike et al. Technical Report: Mineral reflectance spectra and chemistry of 29 rare earth-bearing minerals and rare earth oxide powders including niobium-and tantalum. 2019.
- KRUSE, F. A.; LEFKOFF, A. B.; DIETZ, J. B. Expert system-based mineral mapping in northern Death Valley, California/Nevada, using the airborne visible/infrared imaging spectrometer (AVIRIS). *Remote Sensing of Environment*, v. 44, n. 2-3, p. 309-336, 1993a.
- KRUSE, Fred A. et al. The spectral image processing system (SIPS)-interactive visualization and analysis of imaging spectrometer data. In: *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics, 1993b. p. 192-201.
- KRUSE, Fred A. Expert system analysis of hyperspectral data. In: *Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Imagery XIV*. SPIE, 2008. p. 171-182.
- KRUSE, Fred A. et al. Mapping alteration minerals at prospect, outcrop and drill core scales using imaging spectrometry. *International Journal of Remote Sensing*, v. 33, n. 6, p. 1780-1798, 2012.
- KURZ, Tobias H. et al. Hyperspectral image analysis of different carbonate lithologies (limestone, karst and hydrothermal dolomites): the Pozalagua Quarry case study (Cantabria, North-west Spain). *Sedimentology*, v. 59, n. 2, p. 623-645, 2012.
- KURZ, Tobias H.; BUCKLEY, Simon J.; HOWELL, John A. Close-range hyperspectral imaging for geological field studies: workflow and methods. *International Journal of Remote Sensing*, v. 34, n. 5, p. 1798-1822, 2013.
- LEIN, A. Yu et al. Geochemical peculiarities of the carbonate constructions formed during microbial oxidation of methane under anaerobic conditions. *Microbiology*, v. 71, p. 78-90, 2002.
- LINTELMANN, Kurt A. *Petroleum and Coal. Heavy Oils (Natural and Refined)*. Analytical Chemistry, v. 67, n. 12, p. 327-331, 1995.
- LUCIA, F. Jerry. *Carbonate reservoir characterization: An integrated approach*. Springer Science & Business Media, 2007.
- MASON, P.; HUNTINGTON, J. F. HyLogger-3 components and pre-processing: an overview: Northern Territory Geological Survey. Technical Note 2012–002, 2012.

- MATHIEU, Magali et al. Alteration mapping on drill cores using a HySpex SWIR-320m hyperspectral camera: Application to the exploration of an unconformity-related uranium deposit (Saskatchewan, Canada). *Journal of Geochemical Exploration*, v. 172, p. 71-88, 2017.
- MIELKE, Christian et al. New geometric hull continuum removal algorithm for automatic absorption band detection from spectroscopic data. *Remote Sensing Letters*, v. 6, n. 2, p. 97-105, 2015.
- MILANI, Edison J. et al. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.
- MURPHY, Richard J.; MONTEIRO, Sildomar T.; SCHNEIDER, Sven. Evaluating classification techniques for mapping vertical geology using field-based hyperspectral sensors. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, v. 50, n. 8, p. 3066-3080, 2012.
- MURPHY, Richard J.; MONTEIRO, Sildomar T. Mapping the distribution of ferric iron minerals on a vertical mine face using derivative analysis of hyperspectral imagery (430–970 nm). *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, v. 75, p. 29-39, 2013.
- MURPHY, Richard J.; SCHNEIDER, Sven; MONTEIRO, Sildomar T. Consistency of Measurements of Wavelength Position From Hyperspectral Imagery: Use of the Ferric Iron Crystal Field Absorption at 900 nm as an Indicator of Mineralogy. *IEEE transactions on geoscience and remote sensing*, v. 52, n. 5, p. 2843-2857, 2014.
- MURPHY, R. J. et al. Complex patterns in fossilized stromatolites revealed by hyperspectral imaging (400–2496 nm). *Geobiology*, v. 14, n. 5, p. 419-439, 2016.
- NINOMIYA, Yoshiki. Mapping quartz, carbonate minerals, and mafic-ultramafic rocks using remotely sensed multispectral thermal infrared ASTER data. In: *Thermosense XXIV*. SPIE, 2002. p. 191-202.
- PABÓN, Rosa Elvira Correa; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity. *Fuel*, v. 237, p. 1119-1131, 2019.
- PERROTTA, M. M. et al. Geologia e recursos minerais do estado de São Paulo. Repositório Institucional de Geociências. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/2966>. Escala 1:750.000, CPRM 2006.
- PONTUAL, S.; GAMSON, P.; MERRY, N. *Spectral Interpretation Field Manual: Spectral Analysis Guides for Mineral Exploration*. Auspec International, v. 1, 1997.
- RANGEL, C. V. G. T. Estudo Paleoambiental dos Carbonatos do Albiano Superior na Bacia de Sergipe – Uma abordagem microfaciológica. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002. 133p.

- RAGONA, Daniel et al. Field imaging spectroscopy: A new methodology to assist the description, interpretation, and archiving of paleoseismological information from faulted exposures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 111, n. B10, 2006.
- ROACHE, T. J. et al. Epidote–clinozoisite as a hyperspectral tool in exploration for Archean gold. *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 58, n. 7, p. 813-822, 2011.
- RODGER, Andrew et al. A simple quadratic method of absorption feature wavelength estimation in continuum removed spectra. *Remote sensing of environment*, v. 118, p. 273-283, 2012.
- SCAFUTTO, Rebecca Del’Papa Moreira; de SOUZA FILHO, Carlos Roberto. Quantitative characterization of crude oils and fuels in mineral substrates using reflectance spectroscopy: Implications for remote sensing. *International journal of applied earth observation and geoinformation*, v. 50, p. 221-242, 2016.
- SCHODLOK, M. C. et al. HyLogger-3, a visible to shortwave and thermal infrared reflectance spectrometer system for drill core logging: functional description. *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 63, n. 8, p. 929-940, 2016.
- SIESLER, Heinz W. et al. (Ed.). *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- SILVA, C. G. A. *Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. 2007.
- SOARES, M. B. A taphonomic model for the Mesosauride assemblage of the Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Geologica Acta*, v. 1, n. 4, p. 349, 2003.
- STOCKER, Alan D. Multi-dimensional signal processing for electro-optical target detection. In: *Signal and Data Processing of Small Targets 1990*. SPIE, 1990. p. 218.
- SUATONI, J. C.; SWAB, R. E. Preparative hydrocarbon compound type analysis by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, v. 14, n. 11, p. 535-537, 1976.
- STEFFENS, Juliana et al. Application of fluorescence to the study of crude petroleum. *Journal of Fluorescence*, v. 21, n. 3, p. 859-864, 2011.
- TAPPERT, Michelle et al. Automated drill core logging using visible and near-infrared reflectance spectroscopy: a case study from the Olympic Dam IOCG deposit, South Australia. *Economic Geology*, v. 106, n. 2, p. 289-296, 2011.
- THOMPSON, Anne JB. Alteration mapping in exploration: Application of shortwave infrared (SWIR) spectroscopy. *Econ. Geol. Newsl.*, v. 30, p. 13, 1999.

- TURNER, David J.; RIVARD, Benoit; GROAT, Lee A. Visible and short-wave infrared reflectance spectroscopy of REE fluorocarbonates. *American Mineralogist*, v. 99, n. 7, p. 1335-1346, 2014.
- VAN DER MEER, Freek. Spectral reflectance of carbonate mineral mixtures and bidirectional reflectance theory: Quantitative analysis techniques for application in remote sensing. *Remote Sensing Reviews*, v. 13, n. 1-2, p. 67-94, 1995.
- VINCENT, Benoit et al. NMR relaxation of neritic carbonates: An integrated petrophysical and petrographical approach. *Journal of Applied Geophysics*, v. 74, n. 1, p. 38-58, 2011.
- WANG, Shuanglong et al. Rare Earth Elements in Dinosaur bones across the embryo-adult spectrum. *Frontiers in Earth Science*, v. 8, p. 230, 2020.
- YU, Xiaoli; REED, Irving S.; STOCKER, Alan D. Comparative performance analysis of adaptive multispectral detectors. *IEEE Transactions on Signal Processing*, v. 41, n. 8, p. 2639-2656, 1993.
- YUHAS, Roberta H.; GOETZ, Alexander FH; BOARDMAN, Joe W. Discrimination among semi-arid landscape endmembers using the spectral angle mapper (SAM) algorithm. In: *JPL, Summaries of the Third Annual JPL Airborne Geoscience Workshop. Volume 1: AVIRIS Workshop*. 1992.
- ZAINI, Nasrullah; VAN DER MEER, Freek; VAN DER WERFF, Harald. Determination of carbonate rock chemistry using laboratory-based hyperspectral imagery. *Remote sensing*, v. 6, n. 5, p. 4149-4172, 2014.
- ZAINI, Nasrullah. *Infrared Carbonate Rock Chemistry Characterization*. 2019. Tese de Doutorado. University of Twente.
- ZHANG, X.; LI, P. Lithological mapping from hyperspectral data by improved use of spectral angle mapper. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 31, p. 95-109, 2014.