



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

ANA CLARA BRAGA DE SOUZA

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO
PIMENTEIRAS NO LESTE DA BACIA DO PARNAÍBA E SUAS
IMPLICAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL NÃO-
CONVENCIONAL**

FORTALEZA

2016

ANA CLARA BRAGA DE SOUZA

MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO
PIMENTEIRAS NO LESTE DA BACIA DO PARNAÍBA E SUAS IMPLICAÇÕES
PARA PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL NÃO-CONVENCIONAL

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação do Curso de Geologia da Universidade Federal do Ceará (UFC) como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Geologia com área de concentração em Geodinâmica e Recursos Minerais.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Rodrigues do Nascimento Junior

FORTALEZA

2016

ANA CLARA BRAGA DE SOUZA

MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO
PIMENTEIRAS NO LESTE DA BACIA DO PARNAÍBA E SUAS IMPLICAÇÕES
PARA PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL NÃO-CONVENCIONAL

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação do Curso de Geologia da Universidade Federal do Ceará (UFC) como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Geologia com área de concentração em Geodinâmica e Recursos Minerais.

Apresentado em 28/07/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Rodrigues do Nascimento Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Vitor Moreira da Rocha Ponte
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Wellington Ferreira da Silva Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Souza, Ana Clara Braga.

Mineralogia e geoquímica de folhelhos da Formação Pimenteiras no leste da Bacia do Parnaíba e suas implicações para produção de gás natural não-convençional / Ana Clara Braga Souza. – 2016.
53 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Daniel Rodrigues do Nascimento Junior.

1. Gás de folhelho . 2. Bacia do Parnaíba. 3. Argilominerais. 4. Devoniano. I. Título.

CDD 551

AGRADECIMENTOS

Eu sempre achei positiva a presença desses agradecimentos nos trabalhos escritos, pois, ao mesmo tempo em que nossas dissertações se tornam algo concreto, nossos agradecimentos ficam preservados!

Então, começo me desculpando, pois será quase que impossível, agradecer a todos com tão poucas palavras. Dessa forma, os que não forem citados aqui, os meus sinceros agradecimentos. Depois quero agradecer a Deus que, com tanta compaixão, conduz meus dias e minhas escolhas. Em seguida agradeço a minha mãe, Zuleide, que tão solícitamente me acompanha e torce por mim desde sempre e ao meu pai, que, mesmo já não estando mais aqui, igualmente, me estimula a ser uma pessoa um pouquinho melhor. Agradeço as minhas irmãs (Rosa e Lulu) por toda palavra de apoio e a toda minha família.

Minha gratidão mais que especial ao meu melhor amigo e namorado! Felipe, não existem palavras que expressem a sua importância nessa conquista. Não existem palavras que cheguem perto de te agradecer por todo estímulo, dedicação, compreensão, companheirismo, ajuda, empenho. Obrigada por cada discussão geológica e por ser meu ombro amigo!

Agradeço a todos os professores que contribuíram com essa dissertação e de maneira especial ao meu orientador, Daniel Rodrigues, que tão amigavelmente permitiu que eu conduzisse essa pesquisa ao lado dele. Obrigada por cada correção, por cada conselho, por todo apoio e paciência. A todos os funcionários do curso de Geologia da UFC e de todos os outros funcionários dos laboratórios e instituições por onde passei o meu agradecimento!

Por fim, agradeço aos meus amigos. Os que estão sempre por perto: Olívia, Laura, Rapha e Diego meu muito obrigada e vejo vocês logo em breve!. Aos meninos do laboratório de Geotécnica: Amanda, Allan, Vanusa e Gefferson, obrigada pelo acolhimento de sempre. Ao resto da equipe GDF e aos que foram ao campo comigo Melina, André, Natália e Dailson obrigada por participarem junto comigo dessa pesquisa! Aos amigos que não são geólogos, Leh, Tathi, Ray, Jeh, Sarinhah, mas que igualmente participaram da minha vida ao longo desse tempo um obrigada seguido de um sinto saudade da convivência com vocês. E aos novos colegas de Campina Grande, Larissa, Jorge, Isa e Gardênia, obrigada por participarem dessa fase que foi tão gratificante.

RESUMO

A compreensão de reservatórios não convencionais de gás de folhelho envolve definir suas propriedades geoquímicas e geofísicas. Assim, características como mineralogia, teor de carbono orgânico, ductibilidade dos argilominerais e maturidade térmica são fatores geológicos que permitem conhecer esses sistemas atípicos. No entanto, poucos estudos têm investigado o potencial de geração de gás de folhelhos no Brasil. A presente dissertação visa, portanto, investigar os folhelhos devonianos da Formação Pimenteiras, que é tida como principal intervalo gerador convencional da Bacia do Parnaíba, a fim de compreender a relação entre suas características geoquímicas e seu potencial para geração de gás não convencional. O estudo envolveu a descrição e coleta de amostras de 23 afloramentos na borda leste da Bacia do Parnaíba, no Estado do Piauí. Cinco fácies deposicionais foram identificadas: Fo (folhelho com ostracodes), Fh (folhelho com intercalações de arenitos finos com hummocky), F (folhelho siltoso micáceo), S (siltito escuro com níveis sulfetados) e Bc (brecha clasto-sustentada com níveis de calcrete). A mineralogia é composta principalmente por argilominerais e secundariamente por quartzo. Os processos intempéricos pós-deposicionais são evidenciados pelos altos teores de ferro laterítico e caulinita. Os valores de COT variam entre 0,02% e 1,31%. Cristais de pirita ocorrem associados às rochas com maiores valores de COT e refletem seu caráter anóxico, especialmente na fácies S. Já os valores de gamaespectrometria apontam para uma correlação positiva dos valores de U com o COT, principalmente para a fácies S. Os dados de raios gama ajudaram ainda a inferir a composição dos argilominerais, que são dominados por esmectitas e mistura de argilominerais. Por sua vez, os dados isotópicos dos gases amostrados in situ ($\delta^{13}\text{CH}_4$ e $\delta^{13}\text{CO}_2$) indicam que a origem do gás é biogênica e que, aliados à composição dos argilominerais, também sugerem uma baixa maturidade termal para a unidade na região estudada. Em conjunto, os resultados indicam uma provável dificuldade técnica para o fraturamento hidráulico por conta da baixa fraturabilidade das rochas e de seu baixo potencial produtor, o que seria resultado de sua baixa maturidade térmica, baixos valores de COT e baixo teor de metano exalado. Em conjunto, essas características não favorecem os métodos de extração e de produção de gás não-convencional.

Palavras chave: Gás de folhelho; Bacia do Parnaíba; Gamaespectrometria; Mineralogia; Argilominerais

ABSTRACT

Understanding unconventional reservoirs of shale gas involves defining their geochemical and geophysical properties. So, technical features as mineralogy, organic carbon content, clay mineral ductility and thermal maturity are geological factors that allow comprehending these atypical systems. However, few studies have investigated the potential of shale gas generation in Brazil. Therefore, this work aims to investigate the Devonian shales of the Pimenteiras Formation, which is regarded as the main hydrocarbon source rock of the Parnaíba Basin, in order to understand the relationship between their geochemical characteristics and unconventional potential for shale gas. The study involved the description and sample collection on 23 outcrops on the Eastern Parnaíba Basin, located in the State of Piauí. Five depositional facies were identified: Fo (shale with ostracods), Fh (sandstone-interbedded shale with hummocky structures), F (micaceous silty-shale), S (dark siltstone with sulfide levels) and Bc (clast-supported breccias with calcrete levels). Clay minerals dominate the compositional mineralogy, followed by quartz. Post-depositional weathering processes are evidenced by the high laterite iron content and presence of kaolinite. The TOC values range from 0.02% to 1.31%. Pyrite crystals occur associated to the highest TOC values' rocks as response of an anoxic feature, mainly in the S facies. For its turn, the gamma ray values indicate a positive correlation between U and TOC values, mainly for the S facies. The gamma ray data also aid to infer the composition of the clay minerals, which are dominated by smectites and a mixture of clay minerals. In turn, the isotope data from the in situ sampled gases ($\delta^{13}\text{CH}_4$ e $\delta^{13}\text{CO}_2$) indicate a biogenic origin for the gas and, taking the clay mineral composition into account, also suggest a low thermal maturity for the unit in the studied region. Overall, the results indicate a probable technical difficulty for hydraulic fracturing due to low brittleness and low potential producer of the rocks, both caused by low thermal maturity, low values of TOC and low methane content vented. Overall, these characteristics do not favor the methods of extraction and non-conventional gas production.

Keywords: Shale gas; Parnaíba Basin; Gamma ray; Mineralogy; Clay minerals.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	10
1.1 – Apresentação	10
1.2 – Estrutura da dissertação	10
1.3 – Contexto e justificativa	10
1.4 – Objetivos	13
1.5 – Localização da área de estudo	13
1.6 – Referencial bibliográfico	15
2. GEOQUÍMICA INORGÂNICA, ORGÂNICA E ISOTÓPICA: IMPLICAÇÕES PRELIMINARES PARA UM SISTEMA PETROLÍFERO NÃO- CONVENCIONAL NOS FOLHELHOS DA FM. PIMENTEIRAS	17
2.1 – Resumo	17
2.2 – Abstract	17
2.3 – Introdução	18
2.4 – Materiais e métodos	20
2.4.1 – Amostragem e descrição faciológica	20
2.4.2 – Técnicas laboratoriais	21
2.5 – Geologia regional	22
2.5.1 – Litoestratigrafia do Grupo Canindé	23
2.5.2 – Formação Pimenteiras: matéria orgânica, sistema deposicional e arcabouço estrutural	24
2.5.1 – Intrusões magmáticas	25
2.6 – Resultados e discussões	27
2.6.1 – Fácies deposicionais	27

2.6.1.1 – Folhelho com ostracodes (Fo)	28
2.6.1.2 – Folhelho siltoso micáceo (F).....	29
2.6.1.3 – Folhelho com intercalações de siltito e arenito portadores de laminação hummocky (Fh).....	29
2.6.1.4 – Brecha clasto sustentada com nível de calcrete (Bc).....	30
2.6.1.5 – Siltito escuro com níveis sulfetados (S).....	30
2.6.2 – Sistemas deposicionais	31
2.6.3 – Composição mineralógica	31
2.6.4 – Carbono orgânico total (COT).....	36
2.6.5 – Raios gama.....	39
2.6.6 – Cromatografia gasosa (CG) e isótopos estáveis	42
2.7 – Conclusões.....	44
2.8 – Referências bibliográficas	45
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Apresentação

Esta dissertação é parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Geologia na área de concentração de Geodinâmica e Recursos Minerais da Universidade Federal do Ceará (UFC). Para a realização desta pesquisa contamos com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através do Projeto Universal de nome: “Estudo do Potencial Produtor de Gás Natural Não-Convencional em Folhelhos (Shale Gas) do Leste da Bacia do Parnaíba” (Proc. 475217/2013-6). O desenvolvimento dessa dissertação envolveu a análise de 23 afloramentos da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba, todos localizados no Estado do Piauí.

1.2. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação é apresentada no formato de artigo. Os resultados obtidos ao longo do mestrado foram sintetizados em um artigo que apresenta os materiais e métodos utilizados, assim como as discussões e conclusões a respeito das diferentes técnicas utilizadas na pesquisa.

Desse modo, o manuscrito a seguir apresenta três capítulos dispostos em: Capítulo 1- Introdução Geral; Capítulo 2- Geoquímica inorgânica, orgânica e isotópica: Implicações preliminares para um sistema petrolífero não-convencional nos folhelhos da Formação Pimenteiras; e Capítulo 3- Considerações finais.

1.3. Contexto e Justificativa

Folhelhos são rochas sedimentares detríticas, predominantemente compostos de frações lamosa como silte e argila (grãos $<63 \mu\text{m}$) (Schieber, 1998) e que apresentam fissilidade (capacidade de se partir em lâminas paralelas ao acamamento original da rocha). Tais rochas são consideradas em sistemas petrolíferos convencionais como geradoras ou selantes, contudo, devido aos recentes avanços na perfuração horizontal e em técnicas de fraturamento hidráulico, óleo e gás estão sendo produzidos

em reservatórios não convencionais tais como em folhelhos (Jarvie *et al.*, 2007). Ao contrário do atual senso comum, outras rochas de granulação fina também podem ser exploradas por técnicas não convencionais, entre elas: lamitos, argilitos e calcários (Chalmers *et al.*, 2012).

A era moderna da produção de gás de folhelho começou com o sucesso do folhelho de Barnett, nos Estados Unidos, na década de 1980, quando foi demonstrado que os poços de gás não convencional eram capazes de produzir em condições economicamente viáveis (Bustin, 2012). Hoje, os Estados Unidos se destacam na produção de gás natural não-convencional, ao passo que sua produção era insignificante até 2005 e no ano de 2012 ela já correspondia a 39% da produção americana de gás natural. A perspectiva é que, nesse país, nos próximos 20 anos, ela alcance 50% do total explorado (EIA, 2014). Além dos Estados Unidos, outros países como China, Austrália, Argentina e África do Sul já iniciaram o processo de extração para esse tipo de gás (EIA, 2012).

O Brasil é classificado atualmente como o país com a décima maior reserva de gás de folhelho do mundo (EIA, 2013), analisando principalmente o potencial da Bacia do Paraná. Outras bacias sedimentares brasileiras, de idade paleozoica, podem apresentar potencial para produção do gás de folhelho. Uma dessas bacias é a Bacia do Parnaíba. Contudo, ainda são raros os trabalhos acadêmicos com respeito a esse tipo de gás não-convencional. As razões para a falta de desenvolvimento ou desenvolvimento lento de estudos sobre reservatórios de folhelhos fora dos Estados Unidos da América são muitas. Entre elas, as principais são problemas políticos, risco ambiental, falta de infraestrutura e condições operacionais (malha de gasodutos, ferrovias e rodovias, disponibilidade de água etc.) e má compreensão da geologia local (Bustin, 2012). Dessa forma, suscitar avanços, pelo menos na compreensão das características geológicas desses sistemas não-convencionais, foi escopo dessa dissertação.

A Bacia do Parnaíba, localizada no norte e nordeste brasileiro, é ainda considerada como uma fronteira exploratória. Ela é uma das maiores bacias sedimentares brasileiras (cerca de 600.000 km²), no entanto é também uma das bacias menos conhecidas do ponto de vista geológico, onde o conhecimento disponível advém quase totalmente de trabalhos de exploração de petróleo (Góes *et al.*, 1990). Isso ocorre devido à sua grande extensão, seu afastamento dos grandes centros de pesquisas e às fracas perspectivas históricas para exploração de petróleo. Por sua vez, a Formação Pimenteiras, apesar de pouco estudada, sob essa óptica atípica de produção de gás, é

considerada como principal intervalo gerador da bacia (Rodrigues, 1995). A disponibilidade de afloramentos dessa formação na borda leste da Bacia do Parnaíba e a possibilidade de comparação com dados de subsuperfície para a Formação Pimenteiras são fatores motivadores desse estudo.

Quanto à evolução das pesquisas sobre os sistemas petrolíferos na Formação Pimenteiras, mesmo com poucos dados, poucos poços exploratórios e poucos estudos, após uma campanha orquestrada pela ANP de aquisição de dados geofísicos e de licitação de blocos, a OGX conseguiu descobrir duas acumulações comerciais de gás na Bacia do Parnaíba (Lage *et al.*, 2014). Destaca-se, portanto, a oferta e aquisição de 10 blocos durante a IX Rodada de Licitações da ANP em 2007, sendo esse fato considerado como um marco na revitalização da pesquisa petrolífera nas bacias paleozoicas brasileiras (ANP, 2007; Denck, 2009). Estes novos dados obtidos demonstraram que, ao contrário do dogma predominante de que a geologia destas imensas bacias fosse simples e monótona, ela mostrou-se altamente complexa e extremamente variável (Zalán, 2012), o que estimula a busca por novos conhecimentos extrapolando essas informações para vertentes não convencionais.

Características tais como COT, conteúdo mineralógico, maturidade térmica, porosidade, permeabilidade, tipo de querogênio e forma de aprisionamento dos gases são parâmetros fundamentais para entender a distribuição dos recursos minerais nos *plays* de gás de folhelho (Silva *et al.*, 2015). No presente estudo, propriedades litológicas básicas foram caracterizadas, incluindo a descrição de fácies e caracterização dos sistemas deposicionais. Também foram analisadas algumas das propriedades descritas acima, tidas como fundamentais para a caracterização de depósitos não convencionais: carbono orgânico total (COT), mineralogia, ductibilidade dos folhelhos, gamaespectrometria, estudo de isótopos estáveis de metano e de dióxido de carbono e cromatografia gasosa para a Formação Pimenteiras na borda leste da Bacia do Parnaíba.

Assim espera-se que os dados aqui apresentados contribuam para a compreensão das características geológicas da Formação Pimenteiras e que permitam avaliar preliminarmente as fácies sedimentares e sua maior ou menor propensão a se tornarem alvos de estudos adicionais para gás de folhelho.

1.4.Objetivos

O estudo dos folhelhos da Fm. Pimenteiras visou obter o entendimento das características geoquímicas dessa unidade com intuito de integrar esses dados e a avaliar o potencial para produção de gás não convencional. Deste modo, pode se listar como objetivos específicos:

1. Identificar as diferentes fácies da Formação Pimenteiras, assim como suas diferentes propriedades, controles geológicos e composições;
2. Avaliar as condições singenéticas de deposição e preservação de sua matéria orgânica;
3. Examinar a relação entre a composição mineralógica dos folhelhos e os dados de COT e raios gama;
4. Analisar dados cromatográficos e isotópicos dos folhelhos coletados a fim de conhecer os diferentes teores de gás naturalmente exalados de amostras de folhelhos e seus tipos.

1.5.Localização da área de estudo

A área de estudo localiza-se na porção leste do estado do Piauí, próximo a divisa com o Ceará, englobando os municípios de Buriti dos Lopes, Cocal, Piracuruca, Brasileira, Piripiri, Buriti dos Montes, São Miguel do Tapuio, Pimenteiras, Picos, Isaías Coelho, Itainópolis, Vera Mendes e Simplício Mendes. O acesso aos afloramentos deste estudo da Fm. Pimenteiras se dá pelas rodovias BR-343, BR-407 e BR-020 (Figura 1).

As amostras foram todas coletadas em afloramentos de cortes de rodovias e estradas. A seleção das rochas fez-se por critério de cor, na expectativa de coloração primária devido a presença de matéria orgânica preservada em amostras cinzas e negras. Também se tentou evitar a coleta das porções mais superficiais ou daquelas que apresentassem evidência dos processos intempéricos. Outra observação em relação à localização da coleta do material rochoso se deu na tentativa de correlacionar a retirada de material próximo às principais feições estruturais e às rochas intrusivas da Bacia do Parnaíba. Assim, foram coletadas amostras próximas ao Lineamento Transbrasiliano, ao Corpo Circular de São Miguel do Tapuio e nas adjacências de contatos com rochas intrusivas da Fm. Sardinha Por fim, foi estabelecido um plano de amostragem que permitisse acompanhar a formação de norte a sul.

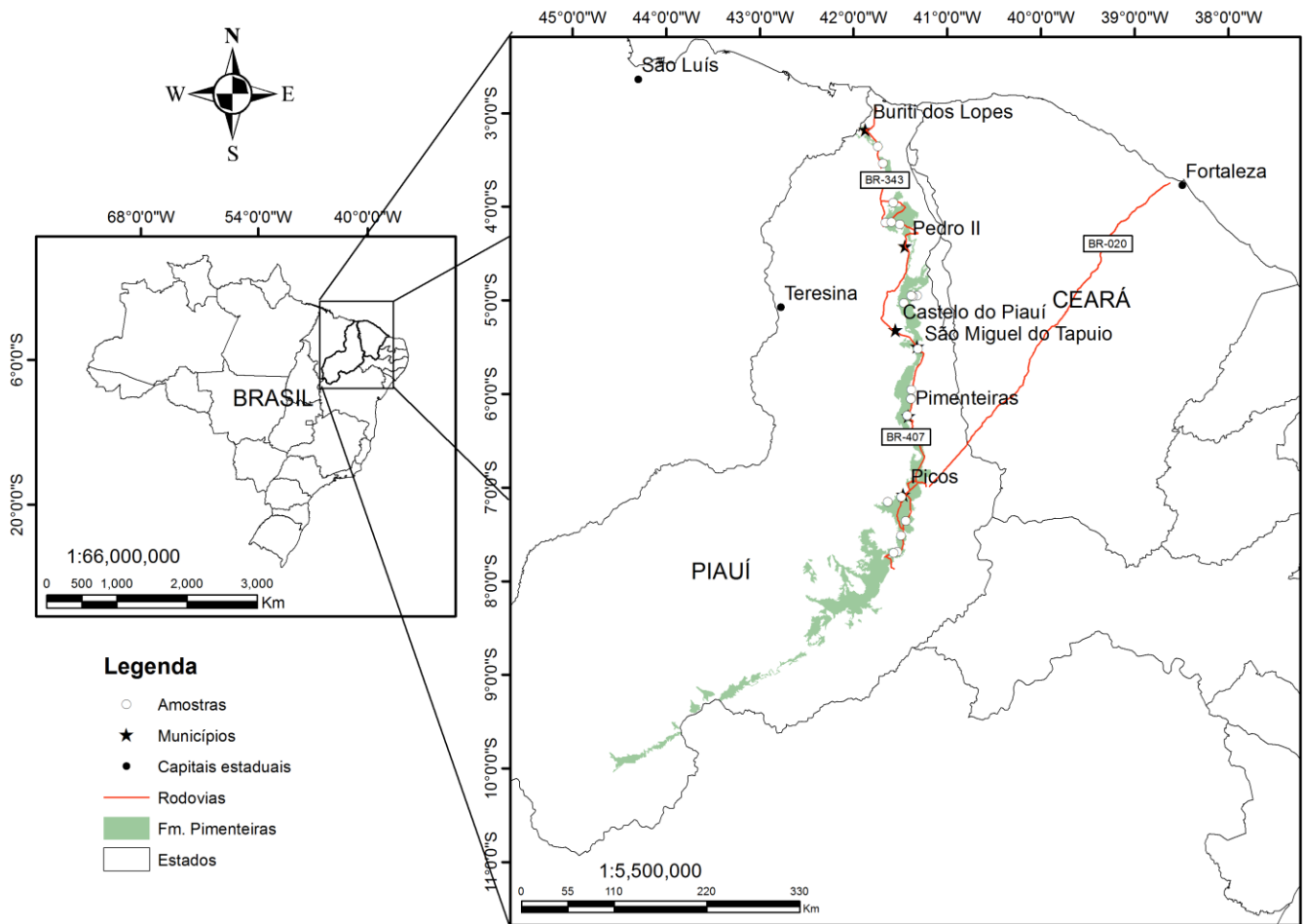


Figura 1: Mapa de localização com principais acessos para a área de estudo partindo de Fortaleza-CE. (Adaptado de CPRM 2003).

1.6 Referências bibliográficas

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Nona Rodada de Licitações em 2007: Bacia do Parnaíba. ANP, Superintendência de Definição de Blocos, 39p., 2007.
- Bustin, R. M. (2012). Shale gas and shale oil petrology and petrophysics. *International Journal of Coal Geology*. 103, 1–2.
- Chalmers, G.R.L., Ross, D.J.K., Bustin, R.M. (2012) Geological controls on matrix permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard basins, northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 120–131.
- CPRM, Serviço Geológico do Brasil. (2003). Mapa Geológico do Estado do Piauí em escala 1:500.000. Formato digital shapefile (ESRI).
- Denck, T., (2009). Depositional architecture and stratigraphic correlation of Pimenteira Formation sandstone bodies (Devonian) at the Eastern border of Parnaíba basin. Rio de Janeiro, Trabalho Final de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências.
- EIA (2013). EIA/ARI, World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment, Energy Informations Administrations, Washington, DC.
- EIA (2014). Annual Energy Outlook 2014 (AEO2014). U.S. Energy Information Administration, Washington, DC.
- Góes, A.M.O.; Souza, J.M.P.; Teixeira, L.B. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 4, no. 1, pp. 55-64, 1990.
- Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E., Pollastro, R.M. (2007). Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, v: 91, 475–499.
- Lage, E. S., Processi L. d., Souza, L D.W., Dores, P.B., Galoppi, P.P.S. (2014). Gás Não Convencional: Experiência Americana E Perspectivas Para O Mercado Brasileiro. *BNDES Setorial* 37.
- Rodrigues, R (1995). A Geoquímica Orgânica da Bacia do Parnaíba. 225p. Tese (Doutorado em Geociências). Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Schieber, J. Z. W., Sethi, P. (1998). Shales and Mudstones: Basin Studies, Sedimentology and Paleontology, pp. 131–146.
- Silva, P.N.K. De, Simons, S.J.R., Stevens, P., Philip, L.M., (2015). A comparison of North American shale plays with emerging non-marine shale plays in Australia. *Marine Petroleum Geology*. 67, 16–29.
- Zálan, P. V., 2012. O Potencial Petrolífero Brasileiro Além do Pré-Sal. *Portal Geofísica Brasil*, set. 2012. Disponível em. Acesso em: 10 maio 2016.

CAPÍTULO 2
**GEOQUÍMICA INORGÂNICA, ORGÂNICA E ISOTÓPICA: IMPLICAÇÕES
PRELIMINARES PARA UM SISTEMA PETROLÍFERO NÃO-
CONVENCIONAL NOS FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS**

***INORGANIC, ORGANIC AND ISOTOPIC GEOCHEMISTRY: PRELIMINARY
IMPLICATION FOR AN UNCONVENTIONAL PETROLEUM SYSTEM IN THE
SHALES OF THE PIMENTEIRAS FORMATION***

Ana Clara Braga de Souza¹, Melina Cristina Borges Esteves², Daniel Rodrigues do Nascimento Junior³,
Nathalia Olimpio de Lima³, André Renan Costa Silva³

¹ Programa de Pós-Graduação em Geologia – Departamento de Geologia – Universidade Federal do
Ceará, UFC. Campus do Pici, Bloco 912, Fortaleza, CE 60440-554, Brasil (anaclarageologia@alu.ufc.br)

² Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará (daniel.rodrigues@ufc.br)

2.1 Resumo

A Formação Pimenteiras registra a mais importante ingressão marinha durante o Devoniano da Bacia do Parnaíba, e seus folhelhos representam o principal intervalo gerador para seu sistema petrolífero convencional. Contudo, até o momento, poucos estudos avaliaram suas propriedades geoquímicas a fim de entender seu potencial para geração de gás não-convencional. O objetivo deste trabalho é integrar dados geológicos e geoquímicos para compreender e avaliar o potencial produtor de gás de folhelho da Fm. Pimenteiras, baseando-se em amostragem de afloramento. Cinco fácies foram identificadas: Fo (folhelho com ostracodes), Fh (folhelho com intercalações de arenitos finos com *hummocky*), F (folhelho siltoso micáceo), S (siltito escuro com níveis sulfetados) e Bc (brechas clasto-sustentadas com níveis de calcrete). Os argilominerais dominam a mineralogia composicional, seguidos de quartzo. Os processos intempéricos pós-deposicionais são evidenciados pelos altos teores de ferro laterítico e presença de caulinita. Os valores de COT variam entre 0,02% até 1,31%. Cristais de pirita ocorrem associados às rochas com maiores valores de COT e refletem o caráter anóxico da fácies S. Já os valores de gamaespectrometria apontam uma correlação positiva dos valores de U com o COT, principalmente para a fácies S. Os dados de raios gama ajudaram ainda inferir a composição dos argilominerais, que são dominados por esmectitas e mistura de argilominerais. Por sua vez, os dados isotópicos dos gases amostrados *in situ* ($\delta^{13}\text{CH}_4$ e

$\delta^{13}\text{CO}_2$) indicam que a origem do gás é biogênica e, aliados à composição argilomineral, também sugerem uma baixa maturidade termal para a unidade na região estudada. Em conjunto, os resultados preliminares implicam em uma provável dificuldade técnica para o fraturamento hidráulico, devido à baixa fraturabilidade das rochas, e ainda um baixo potencial produtor, devido à baixa maturidade térmica e valores de COT pouco expressivos para as rochas aflorantes da Formação Pimenteiras.

Palavras-chave: Gás de folhelho; Bacia do Parnaíba; Isótopos estáveis de gás; Gamaespectrometria; Mineralogia; Argilominerais.

2.2 Abstract

The Pimenteiras Formation (NE Brazil) records the most important marine ingressions in the Devonian of the Parnaíba Basin, and its shales are the main source rock interval for its conventional petroleum system. However, so far, few studies have evaluated its geochemical properties in order to understand its unconventional potential on producing gas. The aim of this paper is to integrate geological and geochemical data to understand and evaluate the potential on producing shale gas of the Pimenteiras Formation, based on samples obtained from outcrops. Five facies were identified: Fo (shale with ostracods), Fh (shale with interbedded sandstones with hummocky), F (micaceous silty-shale), S (dark siltstone with sulfide levels) and Bc (clast-supported breccias with calcrete levels). Clay minerals dominate the compositional mineralogy, followed by quartz. Post-depositional weathering processes are evidenced by the high laterite iron content and presence of kaolinite. The TOC values range from 0.02% to 1.31%. Pyrite crystals occur associated to the highest TOC values' rocks as response of an anoxic feature of the S facies. For its turn, the gamma ray values indicate a positive correlation between U and TOC values, mainly for the S facies). The gamma ray data also aid to infer the composition of the clay minerals, which are dominated by smectites and a mixture of clay minerals. In turn, the isotope data from the *in situ* sampled gases ($\delta^{13}\text{CH}_4$ e $\delta^{13}\text{CO}_2$) indicate that the origin of the gas is biogenic, and, taking the clay mineral composition into account, also suggest a low thermal maturity for the studied unit. Overall, the preliminary results imply a likely technical setback for the hydraulic fracturing due to the low brittleness of the rocks, and also a low producing potential

because of the low thermal maturity and inexpressive TOC values for outcropping rocks of the Pimenteiras Formation.

Keywords: Shale gas; Parnaíba Basin; Gas stable isotopes; Gamma ray; Mineralogy; Clay minerals.

2.3. Introdução

O gás de folhelho já é uma realidade explorável nos Estados Unidos, Canadá e China. O Brasil é apontado como um dos dez países que contém reservas tecnicamente exploráveis de gás de folhelho (EIA, 2013). Os abundantes recursos que existem, juntamente com o sucesso dos EUA e os avanços de outros países, indicam que o potencial para desenvolver o gás de folhelho é grande e é esse sucesso exploratório que tem atraído cada vez mais pesquisas nessa área (Yuan *et al.*, 2015). Apesar disso, poucos estudos têm investigado as características e o potencial desse tipo de produção não-convencional no Brasil.

Os folhelhos são rochas finas, muito porosas e pouco permeáveis que, em sistemas petrolíferos convencionais, são tidas como rochas geradoras ou selantes. Contudo, em sistemas não convencionais, os folhelhos e outras rochas finas (como siltitos, argilitos e calcários) portadoras de matéria orgânica podem conter teores de gás com potencial para produção (Chalmers, 2012). Dessa forma são, ao mesmo tempo, rocha fonte e reservatório de metano (Chalmers e Bustin 2007; Chalmers e Bustin 2012; Chalmers *et al.*, 2012).

Um sistema petrolífero de gás de folhelho é aquele em que rocha-fonte, reservatório, armadilha e o selo estão presentes dentro de uma mesma formação. Assim como nos sistemas convencionais de petróleo, eles são definidos por conjuntos exclusivos de características que contribuem para sua existência (Dembicki e Madren, 2014). A identificação de folhelhos que tem potencial para produção de hidrocarbonetos abrange tanto estudos geoquímicos como geofísicos (Alexander *et al.*, 2011). Para a caracterização dos folhelhos, podem-se destacar análises do teor de carbono orgânico (TOC), mineralogia, teor dos gases contidos nas rochas, análise de raios gama, porosidade e a permeabilidade (Alexander *et al.*, 2011).

Os sistemas deposicionais controlam significativamente a estrutura sedimentar, a composição e a mineralogia original dos folhelhos ao passo que os

processos diagenéticos alteram essas características (Dong *et al.*, 2015). Em particular, uma investigação mineralógica faz-se necessária, pois, em sistemas não convencionais, ela permite inferir as propriedades mecânicas das rochas e, portanto a fragilidade/ductibilidade dos folhelhos (Bai *et al.*, 2013). Além disso, outras propriedades como compressibilidade, porosidade e permeabilidade também são função da composição mineralógica das rochas e podem ser estimadas a partir desta (Jarvie *et al.*, 2007). Essas propriedades são relevantes principalmente para o processo de extração de gás que envolvam técnicas de faturamento hidráulico das rochas, que aumentam sua permeabilidade e permitem a liberação desse recurso energético (Alexander *et al.*, 2011).

Quanto aos gases adsorvidos nessas rochas, eles podem ser de dois tipos distintos: biogênico ou termogênico, e pode haver ainda em um reservatório a mistura desses dois tipos (Whiticar, *et al* 1986). Essas distintas fontes são investigadas através dos valores de isótopos estáveis de carbono que, além de informarem a respeito do tipo de gás gerado, também podem indicar uma profundidade relativa de geração e os processos de formação do gás (Whiticar, *et al* 1988).

Por fim, sabe-se que algumas características presentes em várias bacias paleozóicas as tornam possíveis alvos de pesquisas para *plays* de gás de folhelho (Zou *et al.*, 2010). Algumas dessas características são: deposição dos folhelhos com distribuição e espessamento estáveis; abundância em matéria orgânica; alta maturidade térmica; elevada porosidade (presença de microfraturas naturais) e soterramento relativamente raso (Zou *et al.*, 2016). Neste âmbito, a Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba é formada principalmente por folhelhos cinza a negros (Góes e Feijó, 1994), são descritos por Vaz (2007) como escuros e ricos em matéria orgânica. Desta forma e por obedecer a pré-requisitos como continuidade, em relação a distribuição e espessamento, enriquecimento em matéria orgânica, a Formação Pimenteiras tornou-se alvo dessa pesquisa.

Com base em estudos de campo e em análises de laboratório, foram investigadas informações relevantes à caracterização do potencial para gás não-convencional dos folhelhos da Fm. Pimenteiras. Dessa forma, o presente artigo integra informações a fim de entender as propriedades composicionais e o comportamento físico dos folhelhos da Fm. Pimenteiras. Esses resultados podem contribuir para a avaliação de um sistema petrolífero não convencional na Bacia do Parnaíba.

2.4 Materiais e métodos

2.4.1 Amostragem e descrição fáciesológica

Entre as porções nordeste e sudeste do estado do Piauí afloram os folhelhos da Formação Pimenteiras. Geologicamente essa área está inserida na porção leste da Bacia do Parnaíba. A Formação Pimenteiras, na área de estudo, mostra uma tendência de ocorrência preferencial norte-sul (Figura 1). As rochas amostradas se apresentam em exposições nos municípios de Buriti dos Lopes, Castelo do Piauí, São Miguel do Tapuio, Picos, Simplício Mendes e Pimenteiras. Ao todo, foram visitados 23 afloramentos (Figura 4).

As observações de campo serviram para confecção de coluna sedimentar simplificada levantada segundo os preceitos de Selley (1970), Anderton (1986) e Walker (1992). A identificação das fácies aqui adotada usa um código de duas letras, sendo a primeira (maiúscula) relacionada à litologia/granulação e a segunda (minúsculas) associada à estrutura sedimentar associada.

As amostras foram selecionadas por uma expectativa de cor primária escura, dando-se preferência a folhelhos e outras rochas finas de colorações arroxeadas, cinzas e negras. A maioria dos afloramentos encontrava-se em cortes de rodovias e estradas vicinais. Deu-se preferência a coleta de rochas frescas e que estivessem livres de porções visivelmente intemperizadas. Quando possível, os materiais mais superficiais expostos foram descartados ou não coletados. Selecionou-se também rochas próximas às intrusões magmáticas da Formação Sardinha, ao Lineamento Transbrasiliano e à estrutura circular de São Miguel do Tapuio (Figura 4).

As amostras foram analisadas e os dados faciologicos foram avaliados juntamente com características da matéria orgânica (COT), composição e mineralogia (DRX e FRX), espectrometria de raios gama, quantidade e tipo de gás adsorvido (cromatografia gasosa) e dados de isótopos estáveis de carbono presente em metano e dióxido de carbono ($\delta^{13}(\text{CH}_4)$ e $\delta^{13}(\text{CO}_2)$). Também foi objetivo desse estudo correlacionar os dados anteriormente referidos com informações de subsuperfície obtidas de estudos prévios.

2.4.2 Técnicas laboratoriais

A fim de caracterizar mineralogicamente e determinar a composição química dos elementos maiores e traço foram feitas análises, respectivamente, de DRX e FRX. A análise de FRX foi feita em um espectrômetro de raios X sequencial da Rigaku, modelo ZSX Mini II do Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O equipamento utilizado para difração foi um difratômetro XPert Pro MPD (PANalytical) também pertencente ao mesmo laboratório da fluorescência. Em ambas as análises as rochas foram moídas e a fração utilizada foi a que passou na peneira de 200 mesh. Para DRX foram feitas leituras com posição 2θ variando de 3° a 80° para a fração selecionada. Os resultados foram processados no programa *X'Pert HighScore Plus*. Para estimativas mineralógicas semi-quantitativas, os dados de DRX foram processados pelo Método *Rietveld* (Rietveld, 1967). Nesse método, para determinação dos valores minerais em percentagem, são usados os padrões de “Razão das Intensidades de Referência (RIR)” para cada fase identificada.

A análise de COT consistiu na cominuição de alíquotas das 23 amostras a uma fração menor que 200 mesh. Para remoção do carbono inorgânico, 10g de cada amostra pulverizada foi dissolvida em 100 ml de ácido clorídrico a 10% por 24h. Depois foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 60°C . Aproximadamente 1g de cada amostra foi analisada em um equipamento Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu (TOC- V CPN) do Laboratório de Tecnologia de Biomassas da EMBRAPA (Sede Fortaleza).

Para espectrometria de raios gama 16 das amostras foram moídas em moinho de ágata e acondicionadas em recipientes lacrados, por 28 dias, para atingir reequilíbrio do radônio. As análises gama foram feitas com detector HPGe em blindagem para teor de fundo ultra-baixo no Laboratório de Espectrometria Gama e Luminescência Instituto de Geociências – Legal/USP.

Com a finalidade de quantificar gases em campo, como CH_4 e CO_2 , exalados pelas rochas da Formação Pimenteiras, quatro afloramentos foram investigados por uma técnica de cromatografia *in situ*. Foi empregado um método modificado de Klusman e Jakel (1998) e Klusman *et al.* (2000), onde cinco câmaras, espalhadas aleatoriamente em cada afloramento, destampadas de formato circular e material de termoplástico com 40 cm de diâmetro por 25 cm de altura foram fixadas na superfície do terreno (Figura 2). Após a fixação as câmaras foram tampadas para

começar o aprisionamento do gás exalado. As amostras de gás foram retiradas por seringas de 100 mL através de uma mangueira com sistema de válvulas duplo que se localizavam na porção superior das câmaras. A remoção do gás armazenado nas câmaras aconteceu em quatro instantes diferentes com tempo espaçado de coleta de dez minutos entre cada amostragem. Posteriormente, o gás retido em cada seringa foi transferido para frascos de vidro apropriados (*vials*) e levado ao laboratório para análise cromatográfica e isotópica. As análises de cromatografia foram feitas num cromatógrafo Shimadzu modelo GC-17A, localizado no Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP. A composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) foi analisada em um espectrômetro de massa e realizadas pelo método CF- IRMS (*Continuous Flow Isotopic Ratio Mass Spectrometer*).

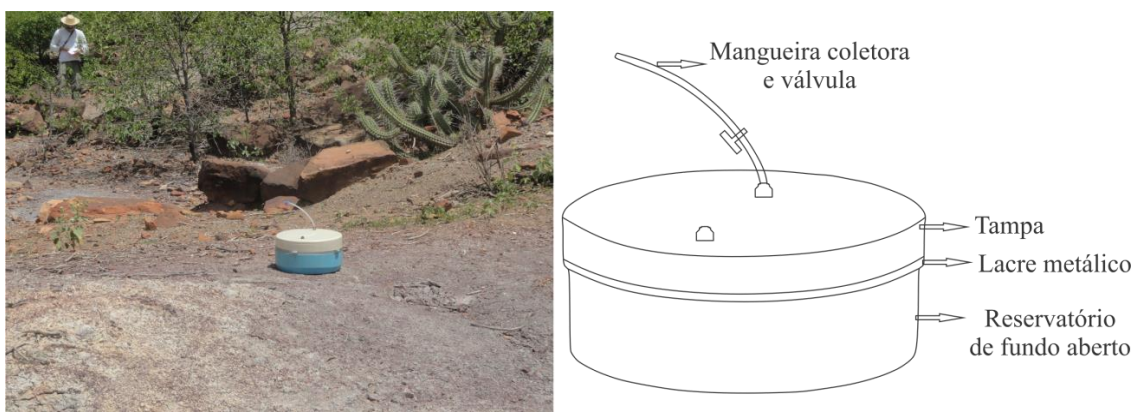


Figura 2: Foto da caixa coletora de gás à esquerda e diagrama esquemático do experimento de coleta de gás em campo à direita.

2.5. Geologia regional

A Bacia do Parnaíba estende-se por cerca de 670.000km² e é uma das três maiores bacias sedimentares fanerozoicas do Brasil. A bacia possui uma forma elíptica arredondada com o diâmetro maior orientado no sentido nordeste-sudoeste (Figura 4), situada no nordeste ocidental do Brasil onde abrange parte dos estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia.

Por suas características de localização, geometria e origem, a Bacia do Parnaíba classifica-se como uma Sinéclise Interior Continental (Figueiredo e Gabaglia, 1986). Esta bacia foi implantada sobre os riftes cambro-ordovicianos de Jaibas, Jaguarapi, Cococi/Rio Jucá, São Julião e São Raimundo Nonato (Brito Neves, 1998).

Sua subdivisão litoestratigráfica compreende cinco supersequências deposicionais (Vaz *et al.*, 2007) conjuntamente com rochas ígneas de composição básica. As três primeiras sequências são separadas por ciclos transgressivos-regressivos dos períodos Siluriano (Grupo Serra Grande), Devoniano (Grupo Canindé) e Carbonífero-Triássico (Grupo Balsas) (Góes e Feijó, 1994). As duas últimas sequências são do Jurássico (Formação Pastos Bons) e do Cretáceo (Formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru) e são resultantes de processos relacionados à abertura do Oceano Atlântico setentrional brasileiro (Góes e Feijó, 1994).

2.5.1 Litoestratigrafia do Grupo Canindé

O Grupo Canindé descrito inicialmente por Rodrigues (1967) apresenta idade Devoniano-Carbonífera e é composto por cinco formações: Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti (Figura 3). A Formação Itaim (Kegel, 1953) designa arenitos finos a médios, esbranquiçados, com grãos subarredondados, bem selecionados e com alta esfericidade. Segundo Góes e Feijó (1994), os sedimentos Itaim foram depositados em sistemas deltaicos e plataformais, dominados por correntes induzidas por processos de marés e de tempestades. A Formação Pimenteiras (Small, 1914) representa a maior e mais importante ingressão marinha da bacia (Vaz *et al.*, 2007). Nela notam-se intercalações folhelhos escuros ricos em matéria orgânica com siltitos e arenitos e sua sedimentação aconteceu num ambiente de plataforma rasa dominada por tempestades (Vaz *et al.*, 2007). A Formação Pimenteiras passa de maneira gradacional para a Formação Cabeças (Della Fávera, 1984). Os litotipos da Formação Cabeças consistem de arenitos cinza-claros a brancos, médios a grossos, com intercalações delgadas de siltitos e folhelhos. O ambiente de deposição para essa formação é definido como plataformal sob a influência preponderante de correntes desencadeadas por processos de marés, como defendido por Góes e Feijó (1994). A Formação Longá (Albuquerque e Dequech, 1946) é principalmente caracterizada por folhelhos cinza-escuros a pretos, em parte arroxeados, homogêneos ou bem laminados, bioturbados. Um ambiente plataformal dominado por tempestades foi interpretado por Góes e Feijó (1994) para esta formação. Por fim, a Formação Poti (Small, 1914) é descrita como sendo formada por arenitos cinza-esbranquiçados, médios, com lâminas dispersas de silito cinza-claros e por arenitos cinzentos portadores de lâminas de siltitos e folhelhos com eventuais níveis de carvão (Lima e Leite, 1978). Sua deposição ocorreu em deltas e planícies de

maré, às vezes sob a influência de tempestades (Góes e Feijó, 1994). O contato superior da Formação Poti é discordante e erosivo, onde representaria uma discordância regional (Góes *et al.*, 1990). Vaz *et al.* (2007) relatam que esses fenômenos erosivos ocorreram em resposta à Orogênese Eo-herciniana.

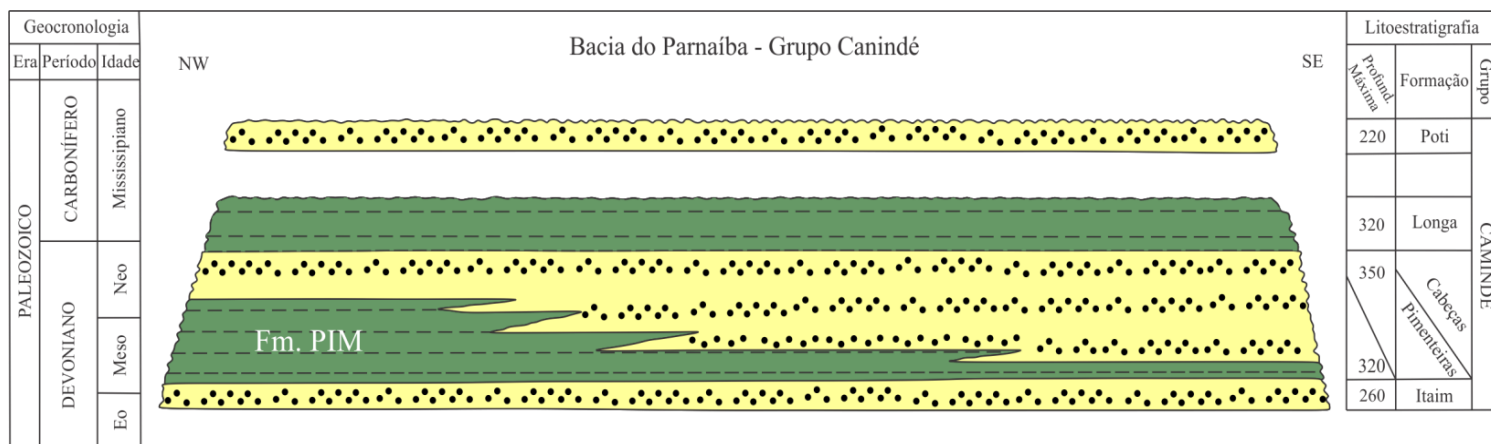


Figura 3: Carta cronoestratigráfica do Grupo Canindé. Simplificada de Vaz *et al.* (2007).

2.5.2 Formação Pimenteiras – matéria orgânica, sistema deposicional e arcabouço estrutural

Os folhelhos da formação Pimenteiras são descritos por Vaz *et al.* (2007) como cinza-escuros, pretos ou esverdeados, em parte bioturbados, radioativos, ricos em matéria orgânica. Góes *et al.* (1990) afirmam que o potencial exploratório da Bacia do Parnaíba está relacionado principalmente às rochas geradoras presentes nos folhelhos da Fm. Pimenteiras. Rodrigues (1995), ao estudar a geoquímica das formações potenciais, identificou cinco intervalos de rochas favoráveis, denominadas folhelhos radioativos, onde três destes encontravam-se dentro da Fm. Pimenteiras.

A deposição da Fm. Pimenteiras é descrita por Della Fávera (1984) como uma série de ciclos granocrescentes, com 10 a 30 m de espessura, começando com argilitos e terminando com corpos de arenitos de 3 a 5 m de espessura, com geometria de barras ou lobos e distribuição lateral de aproximadamente 100 m. O mesmo autor descreve uma mudança de tendência transgressiva para regressiva na passagem gradacional para a Fm. Cabeças, que lhe sobrepõe (Della Fávera, 1984). O sistema deposicional é retratado como ambiente marinho de plataforma com registro da maior transgressão marinha com oscilação do nível do mar ocorrida no Devoniano da bacia,

sendo o trato de máximo mar alto representado pelas camadas de folhelhos laminados (Caputo, 1984).

O preenchimento da Bacia do Parnaíba é controlado por estruturas herdadas do embasamento. Essas estruturas foram importantes não somente nas fases iniciais de preenchimento da bacia, mas também em sua evolução, já que controlam os eixos de deposição até o Eocarbonífero (Vaz *et al.*, 2007). Para o Grupo Canindé os eixos de maior deposição encontram-se associadas a duas principais feições morfo-estruturais que são os lineamentos de Picos-Santa Inês e o Transbrasiliano (Cunha, 1986). Contudo, a borda leste da Formação Pimenteiras, que é a porção aqui estudada, apresenta espessuras máximas de deposição em torno de 135m (Young, 2006).

2.5.3 Intrusões magmáticas

Na Bacia do Parnaíba, as intrusões de rochas magmáticas são divididas em duas unidades: Fm. Mosquito (Eojurássico), relacionada ao rifteamento do Atlântico Norte, e Fm. Sardinha (Eocretáceo), atribuída ao rifteamento do Atlântico Sul (Milani e Thomaz Filho, 2000). Estas Formações. diferenciam-se não somente quanto à idade, mas também no que diz respeito à natureza química e isotópica, à forma de ocorrência na superfície e à sua localização (Vaz *et al.*, 2007).

A Formação Mosquito caracteriza-se por grandes derrames basálticos e grandes soleiras e é mais frequente na porção oeste da bacia. Alguns autores (Mizusaki e Thomaz Filho (2004) defendem que a mesma é correlacionável com as soleiras de diabásio das bacias do Solimões e do Amazonas. Já na Formação Sardinha, predominam grandes diques de diabásio e pequenas soleiras, recorrentes na porção leste, e que seriam correlatas aos derrames da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná Zalán (2004). Os diques e soleiras da Formação Sardinha estão presentes em maior quantidade intrudindo as rochas pertencentes ao Grupo Canindé; ocorrem em menor expressão relacionadas ao Grupo Serra Grande e são muito raras no Grupo Balsas.

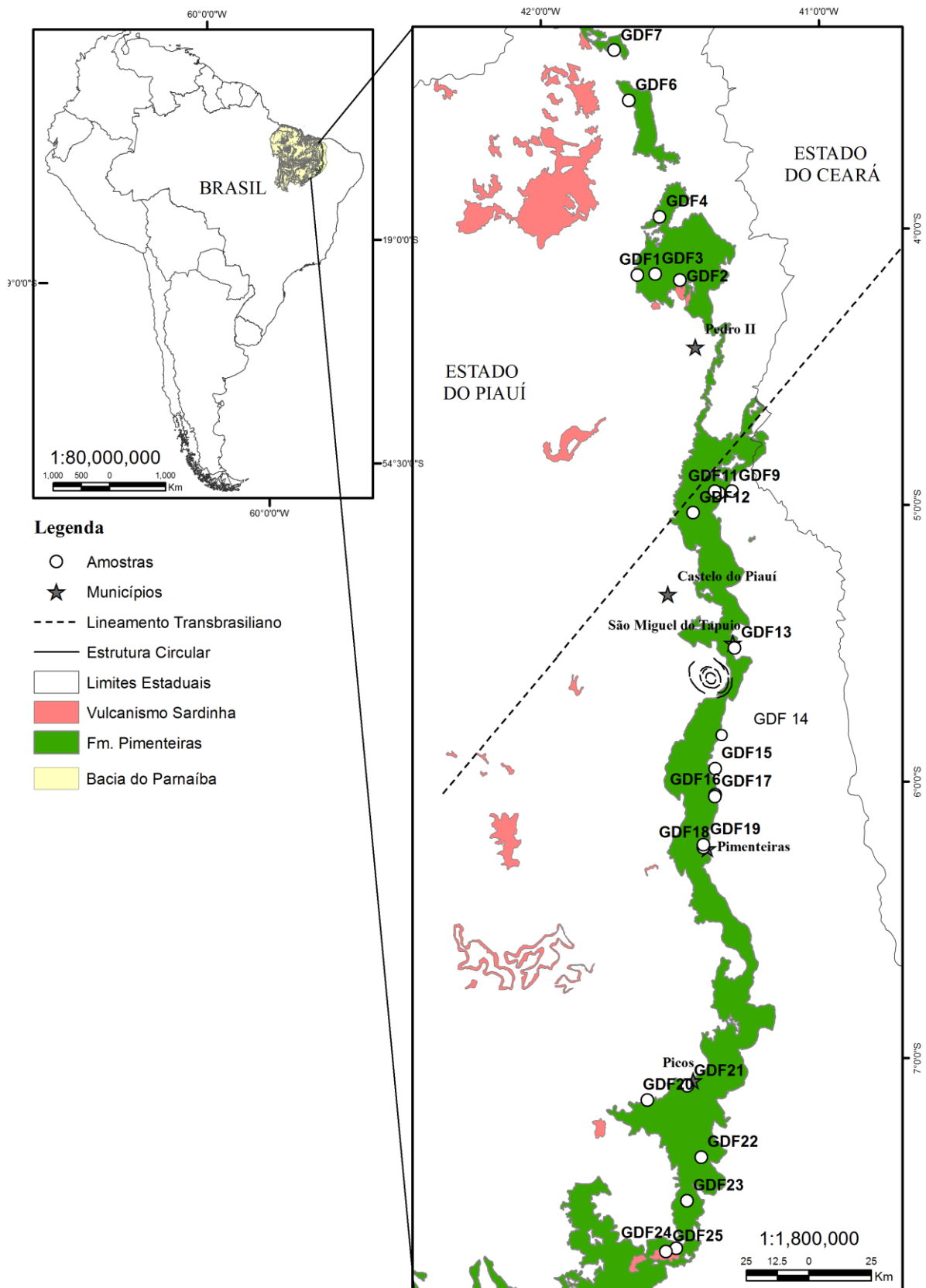


Figura 4: Localização da área de estudo a nordeste da Bacia do Parnaíba à esquerda. Em destaque, à direita, Fm. Pimenteiras e os locais de coletas de amostras. (Adaptado de CPRM 2003).

2.6. Resultados e discussões

2.6.1 Fácies deposicionais

Com base nos afloramentos analisados foram descritas cinco fácies deposicionais: folhelhos escuros com ostracodes (Fo), folhelhos siltosos micáceos (F), folhelhos com intercalações de siltitos e arenitos portadores de laminações *hummocky* (Fh), brecha clasto sustentada com níveis de calcrete (Bc), e siltito escuro grosso com níveis sulfetados (S).

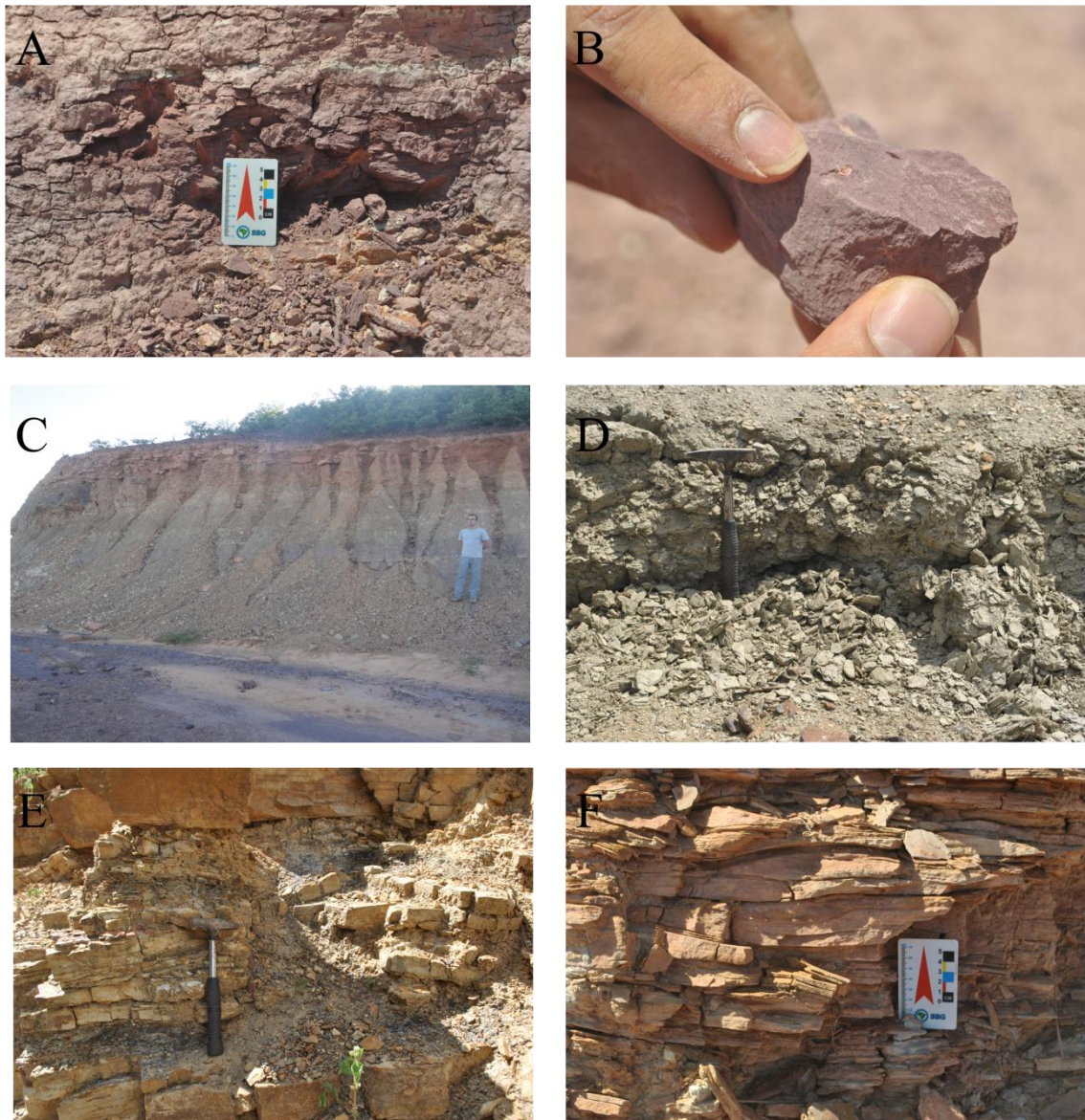


Figura 5: Fotos dos afloramentos visitados. A) Aspecto geral da fácies Fo e B) fácies Fo com presença de fóssil de ostracode em detalhe. C) Afloramento da fácies F, sobreposta pela fácies Fh em granocrescência e contato abrupto com a fácies Bc no topo (coloração avermelhada). D) Fácies F em detalhe. E) Intercalações de folhelhos e arenitos finos da fácies Fh. F) Arenitos da fácies Fh com laminações *hummocky*.



Figura 6: Fotos dos afloramentos visitados. A) Foto da camada de coleta da amostra GDF 19 fácies S. B) Fácies S em detalhe das lâminas mais escuras e à distância com destaque para arenitos finos amarelados. C) Contato entre folhelhos da fácies Fo à direita com rochas vulcânicas à esquerda (estas alteradas com esfoliação esferoidal). D) Fácies Fo em afloramento próximo às rochas vulcânicas. E) Fácies F sobreposta pela fácies Bc (avermelhada).

2.6.1.1 Folhelho com ostracodes (Fo)

Folhelhos de coloração cinzenta a arroxeadada ou esbranquiçada, em camadas de 5m a 60m de espessura. São geralmente tabulares e com textura argilosa ou siltosa,

ligeiramente físseis (Figura 5A). Podem ocorrer sobrepostos por uma camada métrica de arenito muito fino que, por vezes, encontra-se desmontados na superfície do terreno. Na ausência de arenito, o topo da fácies Fo pode ser marcado por presença de um solo de alteração alaranjado. A presença de ostracodes se restringe aos intervalos médios e basais dos afloramentos, onde as rochas podem apresentar coloração mais arroxeadada (Figura 5B). Não há restrição espacial da fácies Fo, que foi identificada nas porções norte, central e sul da área de estudo.

2.6.1.2 Folhelho siltoso micáceo (F)

Fácies formada por camadas de folhelhos siltosos predominantemente cinzentos (coloração entre cinza escuro e cinza claro e, por vezes, com níveis arroxeados). A espessura das camadas varia de centimétrica (30-40 cm) (Figura 5D) até métrica (1,5-2 m) (Figura 5C). Seus aspectos diagnósticos incluem grande quantidade de mica e elevada fissilidade que o torna muitas vezes pulverulento. Os folhelhos dessa fácies podem ocorrer associados a intercalações milimétricas laminadas com granocrescência e estratocrescência muito graduais, até arenito muito fino. Esses arenitos muito finos a siltosos podem apresentar horizontes laterizados em intervalos decimétricos a métricos.

2.6.1.3 Folhelho com intercalações de siltito e arenito portadores de laminação hummocky (Fh)

Fácies predominante da região estudada, é composta por camadas tabulares métricas de folhelho arroxeadado a acinzentado ou preto, com intercalações de siltitos e arenitos finos de espessuras centimétricas até métricas (geralmente, o aumento de espessura é acompanhado do aumento da granulação). Essas intercalações se repetem em intervalos de frequência decimétrica a métrica (Figura 5E). Por vezes, a passagem do folhelho para os siltitos ocorre de maneira transicional. Em outros casos, há ainda a presença de lamito cinza claro de espessura métrica, na base da camada de folhelho seguido por arenitos finos a siltitos com laminações *hummocky* (micro-hummockys) de comprimento de onda centimétrico a decimétrico (Figura 5F). O contato entre essas camadas é transicional.

Os arenitos ocorrem com cores amarela até avermelhada, atribuídas à alteração superficial telodiagênética. Outras estruturas associadas nos arenitos da fácies Fh, como estratificação *swaley* e laminação heterolítica apareceram mais raramente, em apenas três dos afloramentos estudados (*swaley* na amostra GDF 12, e heterolíticas nas amostras GDF 21 e 25) (Figura 6C).

2.6.1.4 Brecha clasto sustentada com nível de calcrete (Bc)

A fácies brechosa (Bc) ocorre em contato abrupto e irregular sobreposta à fácies de folhelho com camadas de arenito (Fh), o que sugere discordância erosiva (Figura 6E). Na brecha, a composição arenosa a siltosa do arcabouço indica retrabalhamento intraclástico das unidades localmente sotopostas. Este fato, aliado à angulosidade do arcabouço, baixo teor de matriz lamosa e presença eventual de calcrete (Figura 6C) permitem interpretar a brecha como pedimento provavelmente de idade cenozoica. Esse nível de pedimento seria correlato àquele observado sobre unidades silurianas da mesma bacia (Grupo Serra Grande), onde há ainda evidências de cimentação telodiagênética por óxi-hidróxidos de ferro (ferricretes e cimentação autigênica com cores vermelhas e amarelas). Ocorrem blocos soltos de cascalho de matriz grossa com cimento laterítico sobre a maioria dos afloramentos da fácies F.

2.6.1.5 Siltito escuro com níveis sulfetados (S)

São formados por camadas tabulares de espessuras decamétricas compostas por siltito que, por vezes, podem apresentar granulação um pouco mais grossa (Figura 6A). Associado a essas rochas há a ocorrência de manchas amareladas abundantes identificadas como enxofre. Outra característica dos siltitos (Figura 6B) é a presença de cristais de pirita que apresentam tamanho milimétrico (Figura 9A). Essas piritas ocorrem em maiores concentrações próximas às manchas escurecidas (Figura 9B), também de tamanho milimétrico.

No caso específico da fácies S, a textura relativamente grossa de seu arcabouço com tendente aumento de porosidade, somada a maior espessura contínua do mesmo teria proporcionado um contexto favorável à acumulação de hidrocarbonetos produzidos a partir da diagênese da matéria orgânica da mesma fácies. O aparecimento de pirita pode ser um indicativo de anoxia quanto à deposição dessas rochas. E sua

composição mineralógica indica menor atuação dos processos intempéricos nessa fácies.

2.6.2 Sistemas deposicionais

Segundo o exposto para a Formação Pimenteiras, interpretam-se as fácies de folhelhos siltosos (F e Fo) como representativos de sistemas plataformais de profundidade variável, com influência de tempestades no fundo (Fh, S) e provavelmente nas proximidades do contato transicional com a Formação Cabeças. Isso sugere tanto contemporaneidade entre as formações como regressão do mar epicontinental paleozoico da bacia, o que teria facilitado o registro de tempestades frequentes no topo da Formação Pimenteiras. No caso específico da fácies S apresenta contexto favorável à acumulação de hidrocarbonetos produzidos a partir da diagênese da matéria orgânica.

Já o contato abrupto e irregular entre a fácies brechosa (Bc) sobreposta às fácies de folhelho sugere discordância erosiva. Na brecha, a composição arenosa a siltosa do arcabouço indica retrabalhamento intraclástico das unidades localmente sotopostas. Este fato, aliado à angulosidade do arcabouço, baixo teor de matriz lamosa e presença eventual de camadas de calcrete permite interpretar a brecha como pedimento. Esse nível de pedimento seria correlato àquele observado sobre unidades silurianas da mesma bacia (Grupo Serra Grande), onde há ainda evidências de cimentação telodiagenética por óxi-hidróxidos de ferro (ferricretes e cimentação autigênica com cores vermelhas e amarelas). Os calcretos (Figura 6C e 6D) mencionados seriam todos relacionados a fenômenos cenozóicos de laterização reconhecidos em outros trabalhos na Região Nordeste (por exemplo, Assine, 2007), sem relação genética com intervalos específicos da bacia, onde o surgimento de calcrete seria indício de mudança climática para as condições vigentes (semi-árido).

2.6.3 Composição mineralógica

A identificação das fases minerais de 23 amostras de folhelhos e outras rochas da Formação Pimenteiras foi feita por difração de raios-X (DRX) (Figura 7). Essa análise revelou a existência de alguns minerais que estão presentes em praticamente todas as rochas analisadas: quartzo, argilo-minerais (illita, caulinita, esmectita), muscovita, hematita, goethita, feldspatos e rutilo. No geral, os argilo-minerais (incluindo as micas) constituem as fases dominantes, com ampla variação de

10% a 89%. O quartzo é a segunda fase mais predominante e varia de 6% a 59% e adicionalmente, os óxidos e hidróxidos de ferro variam de 0 a 32% e também constituem importantes fases minerais (Figura 7).

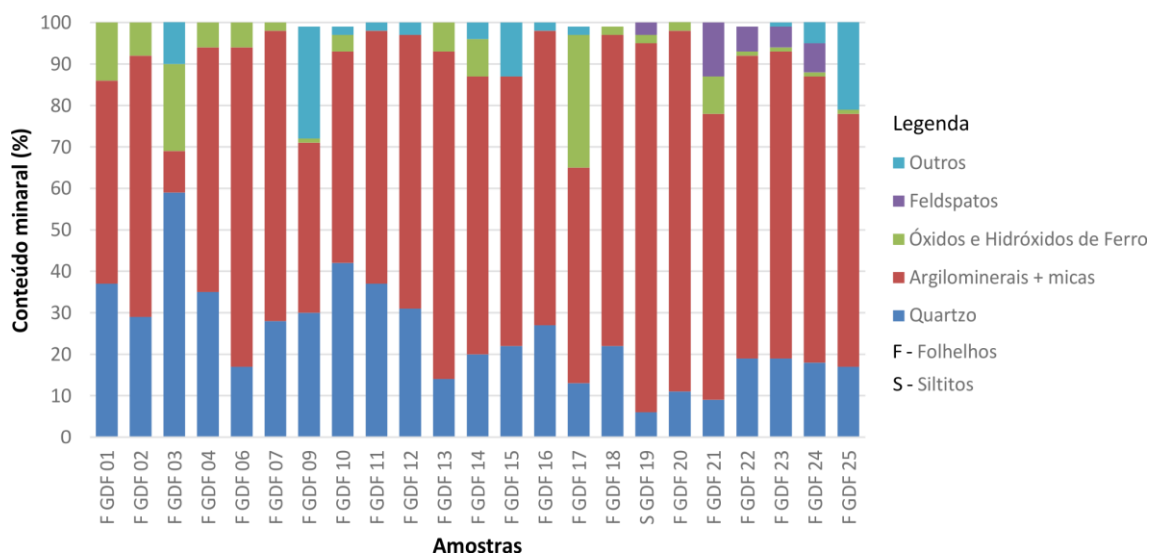


Figura 7: Mineralogia das 23 amostras da Formação Pimenteiras de acordo com os dados de DRX.

Aqui, os argilo-minerais tais como muscovita, illita, caulinita, esmectita, halloisita, nontronita e nacrita ocorrem em proporções variáveis. O único feldspato presente identificado foi o ortoclásio. No que diz respeito aos óxidos e hidróxidos de ferro, hematita, magnetita e goethita predominam. Dentre esses últimos, a hematita é o mais abundante. Além da caulinita, outras fases minerais residuais (produzidas pelo intemperismo de aluminossilicatos de potássio e sódio) tais como nacrita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e gibbsita ($Al(OH)_3$) foram também quantificadas. O rutilo foi identificado como uma fase mineral acessória.

As análises semi-quantitativas indicaram que os argilo-minerais são os principais constituintes dessas rochas, seguidos por quartzo (Figura 7). Minerais do grupo dos carbonatos e do grupo dos feldspatos sódicos (albita-anortita) não foram identificados. Isso pode ser explicado pelos baixos teores de CaO e Na_2O apresentados nos dados de fluorescência de raios-X (Tabela 1). Assim, em conformidade com os dados de DRX, as análises por FRX revelaram que SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e K_2O são os principais componentes constituintes da composição elemental das fases minerais. Adicionalmente, TiO_2 também forma um importante componente e com valores relativamente altos (em todas as amostras), que chegaram até a 6,6% (Tabela 1).

Tabela 1: Valores dos principais óxidos obtidos por FRX em porcentagem por peso (wt%).

Amostras	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	SrO	MnO	P ₂ O ₅	CaO	Outros
GDF01	46,60	20,48	17,87	7,39	6,00	0,0	0,18	0,32	0,0	0,0	1,15
GDF02	50,85	28,27	12,33	5,91	2,23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,42
GDF03	32,26	52,56	7,89	4,41	1,79	0,10	0,0	0,0	0,22	0,0	0,76
GDF04	41,55	36,82	11,27	6,70	2,64	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,01
GDF06	60,05	8,98	17,83	7,16	5,01	0,83	0,14	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF07	54,89	3,93	16,92	9,29	5,21	7,94	0,0	0,0	1,12	0,0	0,69
GDF09	53,10	12,73	14,62	13,83	4,74	0,0	0,11	0,0	0,22	0,0	0,66
GDF10	47,56	27,68	11,27	8,82	2,86	0,0	0,0	0,43	0,0	0,89	0,48
GDF11	40,06	35,67	11,96	6,80	3,35	0,0	0,0	0,69	0,22	0,54	0,73
GDF12	47,81	17,87	16,85	10,63	4,92	0,0	0,15	1,01	0,0	0,0	0,75
GDF13	49,27	14,86	16,29	12,01	6,28	0,26	0,0	0,0	0,0	0,0	1,02
GDF14	43,04	31,44	12,62	9,05	2,99	0,0	0,0	0,35	0,0	0,0	0,51
GDF15	50,71	11,24	16,44	11,28	6,64	0,13	0,16	0,0	0,0	0,52	2,92
GDF16	48,37	13,33	18,70	11,84	5,53	1,87	0,12	0,13	0,0	0,0	0,09
GDF17	53,47	8,21	18,18	10,29	5,75	0,49	0,0	0,0	0,0	0,48	3,13
GDF18	59,46	12,18	10,99	12,17	3,84	0,99	0,24	0,0	0,0	0,0	0,13
GDF19	60,61	16,00	6,37	8,16	2,31	6,25	0,10	0,0	0,0	0,19	0,0
GDF20	41,36	22,63	17,64	7,33	5,46	0,0	0,11	0,26	0,0	5,09	0,13
GDF21	30,98	48,13	9,67	5,90	2,65	0,0	0,11	0,0	0,0	1,97	0,59
GDF22	39,29	32,83	13,59	6,69	3,09	0,0	0,21	0,0	0,43	0,89	3,00
GDF23	39,83	34,69	14,79	7,62	2,85	0,0	0,15	0,0	0,0	0,0	0,07
GDF24	52,35	11,38	22,51	7,66	4,68	0,0	0,05	0,0	0,0	0,0	1,37
GDF25	43,28	31,37	11,49	8,47	2,66	0,0	0,09	0,33	0,0	1,33	0,97

Dados de geoquímica inorgânica foram lançados em diagramas binários de compostos de óxidos *versus* o conteúdo de Al₂O₃ (Figura 8). No diagrama (Figura 8) de alumina *versus* sílica, percebe-se uma correlação positiva entre os compostos. Isso acontece, porque o silício está principalmente contido na estrutura dos argilominerais e apenas aparece de maneira secundária como quartzo. Outro dado que corrobora essa afirmação é a discrepância entre os valores de sílica obtida através da FRX (valor médio de 47,25 %) e a quantidade de quartzo identificada na DRX (valor médio de 24,43%). Para o diagrama de alumina *versus* óxidos de potássio (Figura 8) a correlação é também positiva, e pode ser explicada pela presença de ambos nos argilominerais como: caulinita, illita e haloisita.

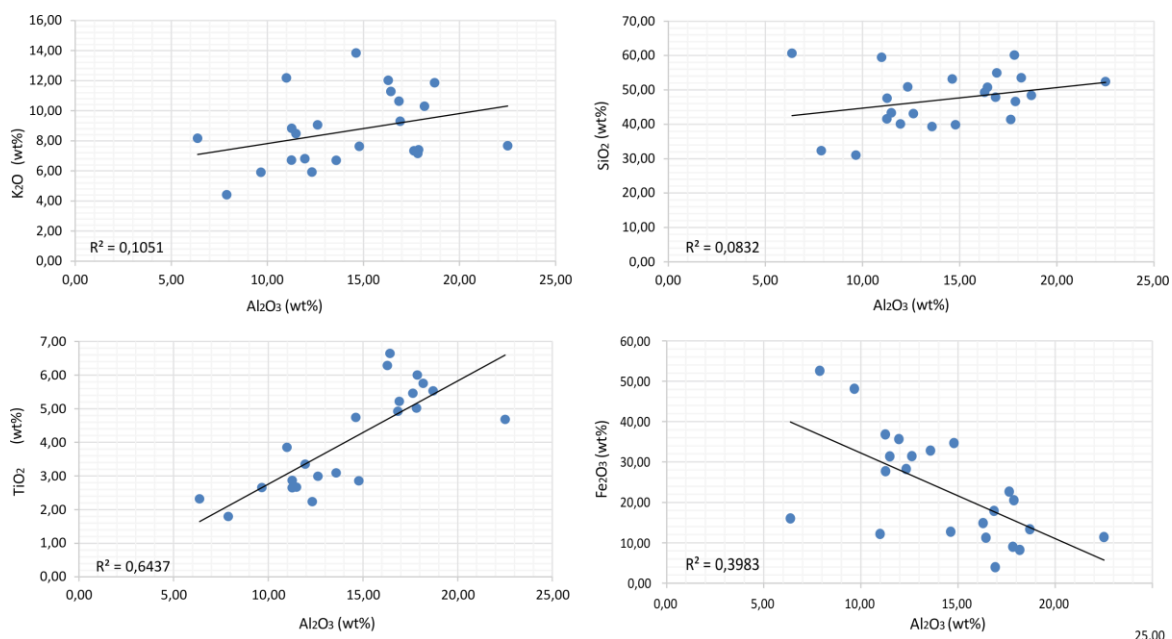


Figura 8: Correlação entre os teores de compostos de Si, Ti, K e Fe versus óxidos de Al para os folhelhos da Formação Pimenteiras.

Óxidos de titânio encontram-se distribuídos em todas as amostras e apresenta maior correlação positiva (Figura 8), contudo apresentam baixos teores em relação ao volume total das amostras para a maioria das análises. Essa associação pode ser explicada pela presença primária de minerais detríticos portadores de titânio e alumínio depositados em meio aos folhelhos, sob a forma primária como biotita, piroxênio, anfibólios etc. (Morad e Aldahan, 1982; Totten e Hanan, 2007), ou secundária como produto de alteração intempérica daqueles minerais, como leucoxênio, anatósio etc. (Mange e Maurer, 1992).

O diagrama de alumina *versus* ferro (Figura 8) é o único que apresenta correlação negativa e reflete as condições intempéricas às quais as rochas passaram. Os altos valores médios de Fe₂O₃ indicam uma condição anômala, que não é esperada para folhelhos comuns (Potter *et al.*, 2005). Elevadas quantidades de ferro férrico em amostras de baixa permeabilidade, como neste estudo, sugerem fonte secundária para Fe₂O₃. O resultado da difração reforça esta ideia devido à presença de minerais ferruginosos cristalinos (hematita, magnetita, goetita), o que indica possível efeito de laterização (alteração pós-deposicional). Eventos de laterização foram comuns nas bacias nordestinas durante o Cenozóico (por exemplo, Moraes Neto *et al.*, 2006; Assine, 2007), onde agiram como fenômenos de alteração telodiagenética.

Ligado a isto, outros minerais que permitem a substituição atômica em sua estrutura para ferro férrico ocorrem, como por exemplo, nontronita, que substitui

alumínio, e muscovita, que substitui alumínio ou magnésio (Mason, 1971). No caso específico da nontronita, que é argilomineral típico de condições hidrotermais (Mason, 1971), a influência de paleofluidos aquecidos no Lineamento Transbrasiliano, que atravessa a área de estudo (Vaz *et al.*, 2007), pode ter sido determinante. A presença de minerais formados por processos intempéricos como a gibsita (detectada por DRX) e caulinita (detectada em campo e por DRX), como produto do intemperismo sobre argilominerais e feldspatos (Evans, 1992) também reforça a ideia de alteração telodiagenética para as rochas expostas.

Baixíssimas concentrações de carbonato foram detectadas para a grande maioria das rochas analisadas. Nos afloramentos que contém níveis de calcrete (como por exemplo, GDF 20, GDF 21 e GDF 25) esses valores são mais elevados. Valores aumentados de carbonatos apresentem correlação positiva com o conteúdo de ferro (Tabela 1), o que sugere origem autigênica para ambos.

O aumento de sulfeto pôde ser diagnosticado, ainda em campo, pelo aparecimento de cristais de pirita autigênica. Segundo Berner (1984), cristais de pirita se formam em ambiente marinho durante a deposição e diagênese por redução do sulfato. Nos folhelhos estudados cristais de pirita estão presentes macroscopicamente na amostra GDF 19 (Figura 9A), que também é a rocha com maior valor de COT. Por vezes, ocorre ainda a formação de agregados de pirita interestratal associados a porções mais escuras da rocha (Figura 9B). Tais locais são aqui interpretados como zonas de concentração de matéria orgânica. Essa relação reflete o ambiente de deposição marinho e seu caráter anóxico durante a sedimentação.

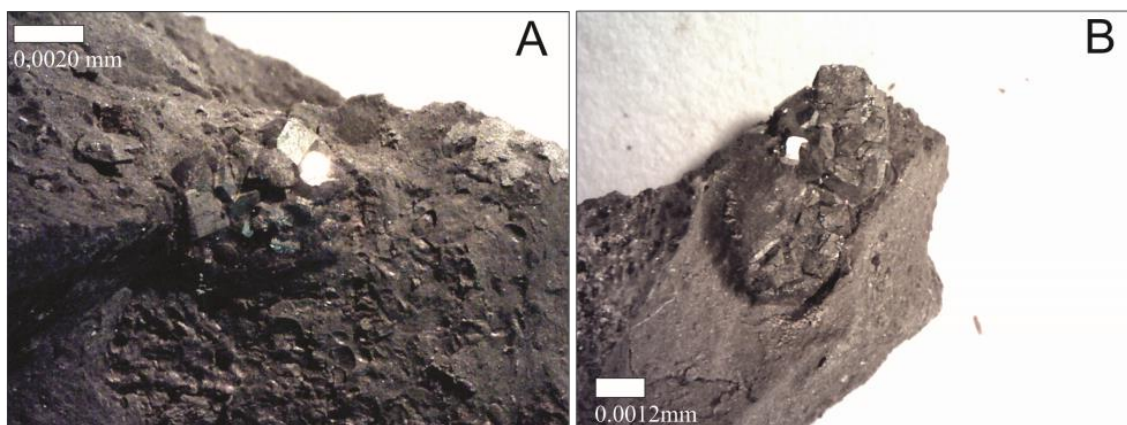


Figura 9A: Agregados de pirita interestratal, identificada na amostra GDF 19, B) fotografada à lupa binocular.

Mineralogicamente, quanto à porcentagem de ocorrência, os filossilicatos (argilominerais e micas) são a principal fase mineral encontrada nos folhelhos da Formação Pimenteiras com valores médios de 63,5% (Figura 10). Segundo Mckeon (2011) e Zou (2013), os valores mais atrativos para *plays* não convencionais na exploração de hidrocarbonetos estão entre 40% e 30%, devido ao aumento relativo da quebrabilidade/ruptibilidade (*brittleness*) acompanhado de teores mais elevados em quartzo e carbonatos. Os teores de filossilicatos da Fm. Pimenteiras não seriam apropriados para a extração não-convencional, uma vez que grandes quantidades de argilas aumentam a ductibilidade dos folhelhos e diminuem a formação de fraturas durante o processo de fraturamento hidráulico (*hydraulic fracturing*) (Silva, 2015).

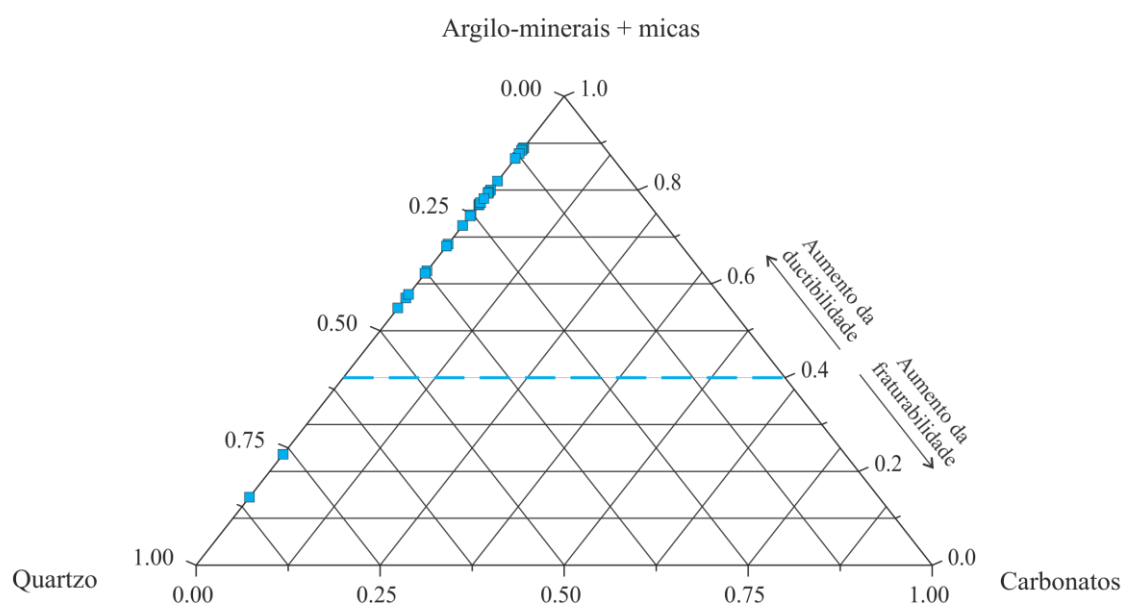


Figura 10: Diagrama ternário normalizado com a composição (%) dos sedimentos primários para os folhelhos da Formação Pimenteiras obtidos por análises de DRX. Modificado de Brumsack (1988).

2.6.4 Carbono orgânico total (COT)

Os teores de matéria orgânica podem ser medidos através da quantificação de carbono orgânico total, os quais se encontram na tabela 2. Os valores de COT obtidos para as 23 rochas da Formação Pimenteiras apresentam teores entre 0,02% e 1,31% em peso de carbono por amostra. A média para o conteúdo de carbono orgânico foi de 0,157%. A amostra GDF19, pertencente à fácies S, foi, dentre as 23 amostras analisadas, a única que apresentou valor anômalo (1,31%) de COT.

Tabela 2: Valores dos dados de COT, espectrometria gama, isótopos, cromatografia e predominância fisiológica para os afloramentos estudados.

Amostra	Fácies	COT (%)	Gama			$(\delta^{13}\text{C CH}_4)$ ‰	$(\delta^{13}\text{C CO}_2)$ ‰	Cromato CH ₄ (ppm)	Cromato CO ₂ (ppm)
			U (ppm)	Th (ppm)	K (%)				
GDF 1	Fh, Bc	0,064	3,27	19,98	1,42	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 2	Fo	0,040	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 3	Fo	0,025	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 4	F, Bc	0,057	1,86	16,74	2,39	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 6	F	0,225	3,27	18,82	1,46	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 7	F, Fh, S	0,212	2,57	14,73	1,36	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 9	Fh	0,085	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 10	F	0,062	2,00	13,09	2,08	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 11	Fo	0,074	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 12	Fh	0,365	5,30	21,58	2,77	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 13	F, Bc	0,122	2,61	21,98	2,50	-53,936	-26,319	1,916	408,0889
GDF 14	Fh	0,029	4,70	18,29	2,03	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 15	Fo	0,072	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 16	F, Bc	0,059	2,03	19,01	2,53	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 17	F, Bc	0,067	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 18	F, Bc	0,140	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 19	Fh, S	1,305	4,47	6,25	2,11	-51,501	-3,2443	2,722	128,8065
GDF 20	F, Bc	0,342	2,05	18,67	1,70	-51,938	-13,132	1,905	156,7304
GDF 21	Fh, BC	0,039	2,58	12,30	2,20	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 22	F, Bc	0,087	2,88	18,43	2,08	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 23	Fo	0,051	3,38	17,80	1,95	0,0	0,0	0,0	0,0
GDF 24	Fo, Bc	0,061	2,59	19,02	1,93	-52,546	-16,73	1,945	283,1376
GDF 25	Fh, Bc, F	0,022	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Quanto à distribuição espacial das amostras, para os valores de COT, os afloramentos próximos ao Lineamento Transbrasiliano (GDF 12, GDF 11) e os próximos ao Corpo Circular de São Miguel do Tapuio (GDF 13) não apresentaram grandes variações em relação às demais rochas analisadas. Já as amostras coletadas a norte da área de estudo (GDF 01, GDF 02 e GDF 04) e próximas à intrusão magmática da Fm. Sardinha (GDF 25 e GDF 20) são as amostras com menores valores.

Alexander *et al.* (2011) em função dos valores de COT estabelece cinco principais intervalos que indicam o potencial de produção para exploração de hidrocarbonetos não-convencionais. As rochas com COT inferior a 0,5% são classificadas como muito pobres; valores de COT entre 0,5% e 1% são pobres; valores entre 1% e 2% classificadas como razoáveis, valores entre 2% e 4% são boa e valores variando de 4% a 10% são classificadas como muito boas. Dessa forma, a grande

maioria das rochas coletadas, nessa pesquisa, encontra-se no primeiro intervalo. Tissot e Welte (1984) colocam amostras com COT >1% entre as potenciais geradoras. A amostra GDF 19 apresenta COT de 1,31% e pode, portanto, ser considerada como potencial geradora.

Os baixos valores de COT encontrados nas nossas amostras são aqui interpretados como reflexo de dois processos reducionais. O primeiro processo tem relação com o intemperismo que atuou nas rochas durante exposição, uma vez que nossas amostras são coletadas em superfície. A segunda a hipótese para o processo de redução do COT seria relacionada com o decaimento dos valores de COT induzidos pelo incremento térmico (Hackley, 2012) em função do soterramento e/ou proximidade de feições de aquecimento (intrusões etc.).

Os valores de COT e os valores de Fe e S, estes obtidos através do FRX, foram utilizados para confecção de um diagrama ternário (Figura 11) que fornece indícios sobre as condições singenéticas de circulação de oxigênio. O ternário COT vs S vs Fe para os folhelhos da Fm. Pimenteiras reforça a ideia de geração de pirita e matéria orgânica em ambientes pobres em oxigênio, principalmente no caso da amostra GDF 19, posicionada no campo discriminante para zona anóxica. Para as demais amostras, um enriquecimento em ferro acompanhado de empobrecimento em S indicaria fortes condições intempéricas em condições oxidantes da telodiagênese. Este argumento indica, ao mesmo tempo, melhores condições de preservação da matéria orgânica para a amostra GDF 19, já que ela apresenta os maiores valores de S e de COT.

Outras análises foram feitas acerca de gás de folhelho publicados para a Fm. Pimenteiras por Miranda (2015). Analisando dados de poço localizados na porção central da bacia, este autor encontrou valores de COT elevados (chegando a 3%). Nessas amostras os altos valores de argilominerais tornam a unidade pouco promissora para gás não-convencional, pois indicam uma dificuldade de fraturamento. Cordona (2015), estudando folhelhos da Fm. Pimenteiras no lado oposto da bacia (borda oeste), obteve dados de COT (valores máximos de 1,55%) muito semelhantes ao do presente trabalho. A presença de caulinita é igualmente interpretada como produto de alteração intempérica. Pirita e ferro também foram encontrados e são interpretados como produto de condições anóxicas e oxidantes, respectivamente.

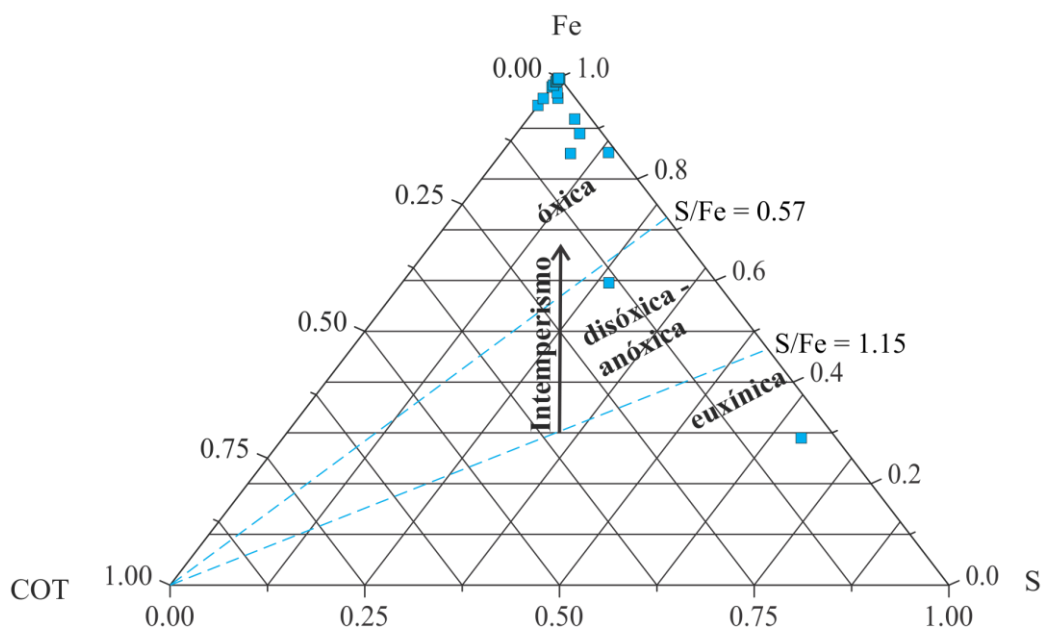


Figura 11: Diagrama ternário com os valores de Fe vs S vs COT e seus respectivos ambientes de geração. Para as amostras coletadas os dados de Fe e S foram obtidos por FRX. Adaptado de Dean (1989), Raiswell (1988) e Uffmann (2012).

2.6.5 Raios gama

Através da espectrometria de raios gama são identificados os teores de isótopos radiogênicos de Potássio (^{40}K), Urânio (^{238}U) e Tório (^{232}Th). 16 amostras foram analisadas (Tabela 2) em laboratório e apresentam valores de potássio variando entre 1,36% até 2,77% com média de 2,04%. O tório possui valores entre 6,25 ppm até 21,98 ppm com média de 16,8 ppm. E o urânio possui valores indo de 1,45 ppm até 5,30 ppm com média de 2,94 ppm.

Ao se comparar os valores de COT com os valores de potássio, tório e urânio pra as amostras da Formação Pimenteiras obteve-se um coeficiente de correlação quase nulo para o potássio (Figura 12), negativo para o tório (Figura 12) e positivo para o urânio (Figura 12). Outro aspecto que merece destaque é a razão Th/U (Figura 12), para a Formação, elas variam de 1,40 até 9,36, com média de 6,35. Assim como nos dados de COT, novamente, o folhelho da amostra GDF 19 apresentou valor discordantes dos obtidos para as outras amostras em relação ao tório. (Th = 6,25). Sendo este valor inferior aos valores encontrados para as outras amostras analisadas.

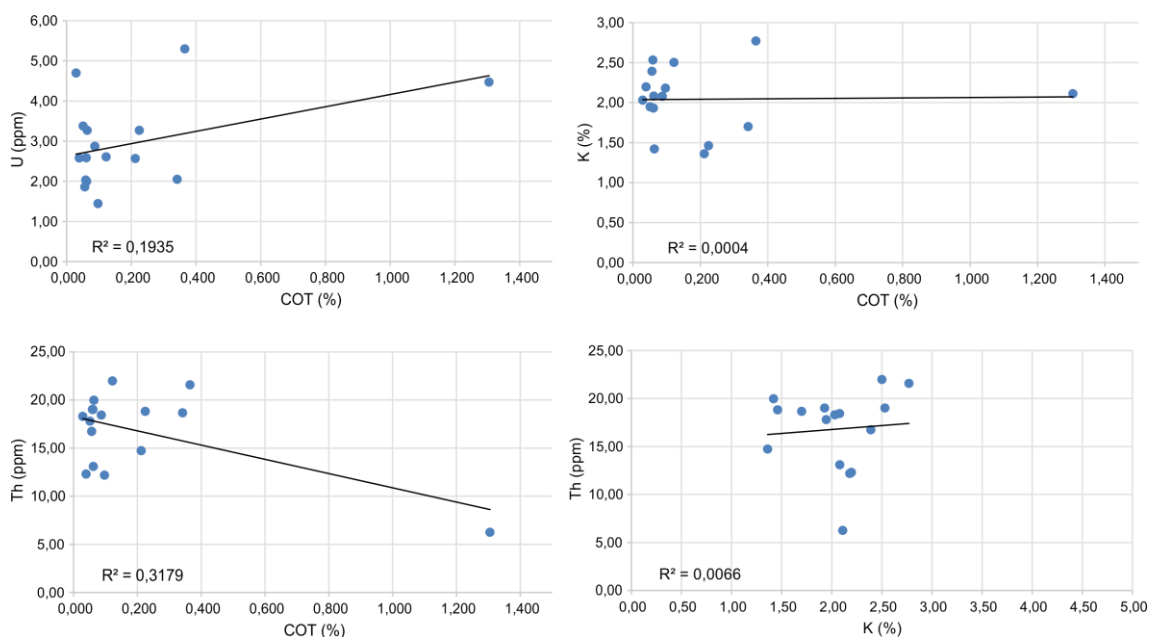


Figura 12: Correlação entre os valores de espectrometria gama e teor de matéria orgânica. Em D, correlação entre os valores de Th e K obtidos por gama.

Análises de raios gama fornecem indícios da existência de folhelhos ricos em matéria orgânica que ocorrem associados aos sedimentos finos e acabam sendo refletidos nos valores de U. (Rider, 1996). Essa correlação não fica bem marcada para a maioria das amostras aqui pesquisadas, uma vez que os maior valor de U não pertence a amostra GDF 19. (Figura 12). Outra correlação já indicada é o aparecimento de pirita em folhelhos com valores maiores de U fato que se deve a origem de ambas as substâncias que associa a matéria orgânica (Spirakis, 1995). Essa relação foi evidenciada na amostra GDF 19. Uma fraca correlação positiva entre COT e U pode ser vista em um gráfico Th/U vs COT (Figura 13). A relação positiva entre COT e U indica que matéria orgânica desempenha um papel importante no enriquecimento de U, especificamente sob ambientes relativamente anóxicos com alto teor de COT.

Segundo Myers e Wignall (1987 apud Wignall e Myers, 1988) a baixa razão Th/U frequentemente com valores em torno de 3,0 é geralmente interpretada pela abundância de urânio autigênico formado em condições de anoxia, em associação aos folhelhos marinhos de zonas profundas. Por outro lado, se os valores dessa razão chegam a 7,0 existe indício de deposição em sistemas continentais rasos. Para os folhelhos da área, a média da razão de Th/U foi de 6,2, ou seja, é mais alta do que a proposta para aqueles formados em condições de anoxia, e mais baixa do que a associada aos ambientes continentais. Isso pode sugerir que a deposição ocorreu em condições intermediárias, com natureza mais oxidante, por exemplo, do que o de

superfícies condensadas marinhas, porém mais disóxica que de sistemas de sedimentação continental, como lagos. Resultado semelhante foi encontrado por Gama e Pereira (2009) através de perfis gamaespectrométricos para folhelhos e siltitos da Fm. Ponta Grossa. Vale ressaltar, no entanto, que este tipo de estudo desconsidera a possibilidade de aporte continental de sedimentos finos que, em tese, podem conter teor significativo de tório (Potter *et al.*, 2005).

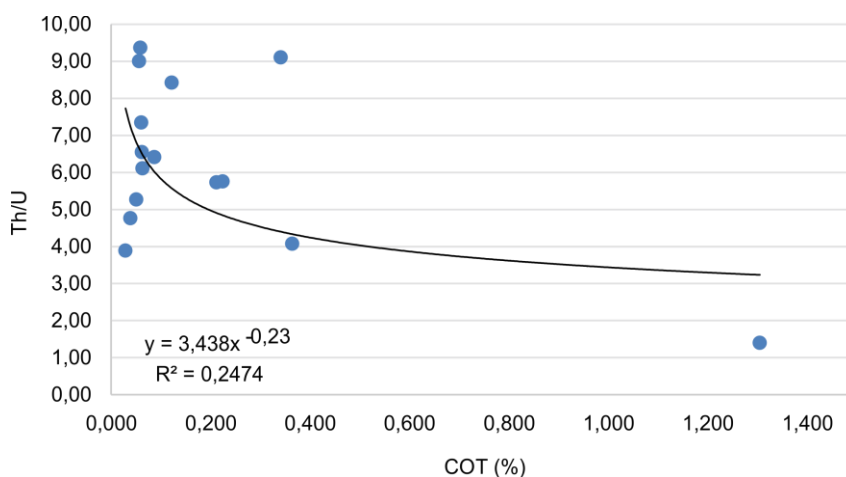


Figura 13: Diagrama de Th/U vs COT para as amostras da Fm. Pimenteiras com linha de tendência potencial de ordem 2.

Nesse trabalho, foi feita apenas uma estimativa para a proporção do filossilicato dominante utilizando os valores de Th e o K obtidos pela espectrometria gama. O diagrama se baseia em padrões das diferentes relações conhecidas entre esses dois elementos nos filossilicatos mais comuns (Schön, 2015). Assim o diagrama é utilizado para fornecer uma estimativa dos filossilicatos dominantes a partir de uma classificação feita baseada nas diferentes proporções de K e Th dentro dos minerais que ocorrem na fração argila (Ellis e Singer, 2008). Para os folhelhos da Fm. Pimenteiras (Figura 14) a maioria das amostras indica presença de mistura de argilominerais ou de esmectitas. As exceções foram a amostra GDF19, no campo da ilita, e as amostras GDF6 E GDF1, no campo da caulinita.

Segundo Alexander (2011), a identificação dos tipos de argilominerais serve de referência para estimar a ductibilidade da rocha e, portanto, sua maior ou menor resistência ao faturamento. Dessa forma, as ilitas, por exemplo, são correlacionadas a folhelhos mais quebradiços e as esmectitas indicam maior ductibilidade (Alexander, 2011). Neste trabalho, onde a maioria dos folhelhos da Fm. Pimenteiras é esmectítica, a

extração via faturamento hidráulico em um cenário produtor pode se tornar um desafio para essas rochas.

Outra característica relacionada com o tipo de argilomineral é a maturidade térmica. Ryan e Reynolds (1996) sugerem que a presença significativa de illita e clorita como argilominerais indica alta maturidade termal, uma vez que esses minerais seriam formados por transformações de esmectitas ao longo do soterramento e diagênese. O resultado deste estudo sugere que a baixa presença desses minerais é um indicativo de baixa maturidade termal.

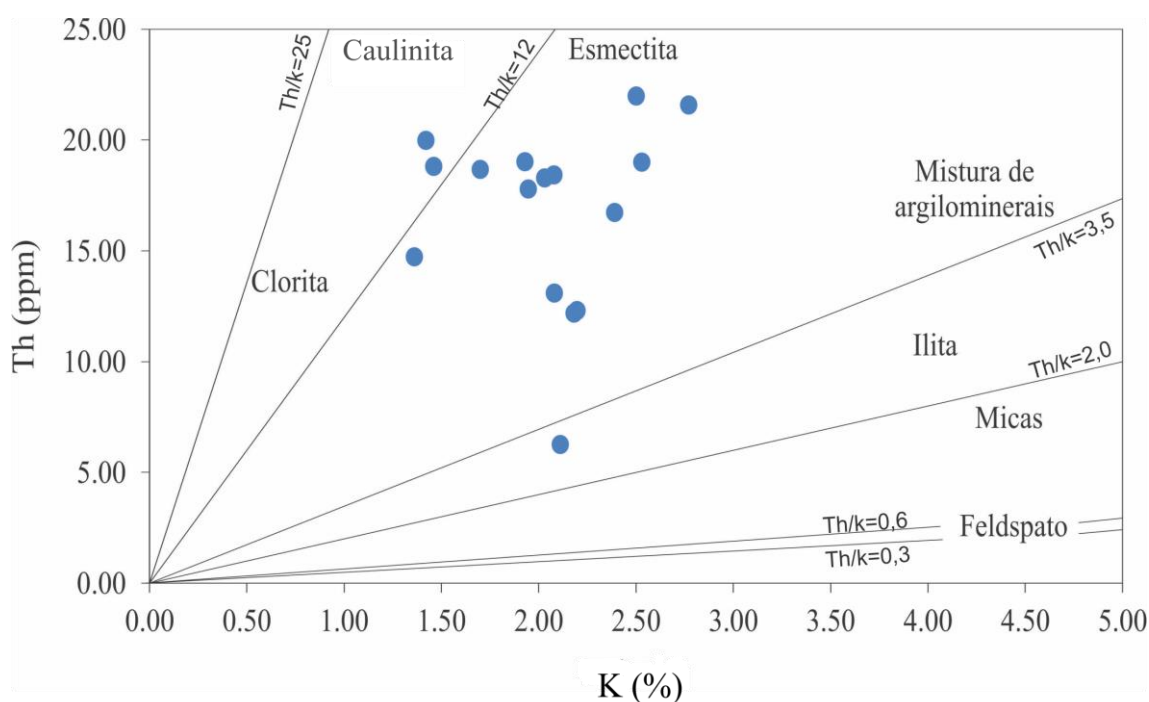


Figura 14: Diagrama para identificação dos argilominerais a partir dos dados Th e K obtidos por gamaespectrometria. Adaptado de Schlumberger (1986) e Macfarlane(1988).

2.6.6 Cromatografia gasosa (CG) e isótopos estáveis

A detecção dos gases coletados por cromatografia foi feita apenas para identificação e quantificação de metano. Quatro afloramentos (GDF 13, GDF 19, GDF 20 e GDF 24) (Tabela 8) foram investigados por esse método. As concentrações de CH₄ são baixas e apresentaram valores variando de 1,82 ppm a 10,84 ppm com uma média de 2,09 ppm. Não houve variação significativa de valores nos diferentes tempos de coleta de gás. Quando aos afloramentos, a variação entre eles também foi mínima, com exceção dos gases amostrados para GDF 19 que é o afloramento que apresenta os maiores valores.

A caracterização geoquímica dos isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) foi dada em escala de partes por mil (‰, V-PDB) para os gases CH_4 e CO_2 . Todos os quatro aforamentos descritos anteriormente foram quantificados em relação aos valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ e $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$. Os valores obtidos de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ foram os mais negativos, evidência de fracionamento isotópico favorável ao isótopo leve de carbono (^{12}C). Os isótopos de metano apresentam variação médias de -53,93‰ até -51,50‰ com média geral de -52,47‰. Para as análises de $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$, os valores isotópicos variam entre -26,31‰ até -3,24‰ com média de -14,85‰.

As variações isotópicas de CH_4 e de CO_2 conjuntamente com os dados de composição molecular podem revelar a origem dos gases naturais individualizando-os em dois principais grupos formados pelos gases de origem biogênica ou termogênica (Whiticar, *et al.*, 1986). Segundo Whiticar (1998), gases termogênicos apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ entre -50‰ e -20‰ enquanto que os de origem microbial têm valores entre -50‰ até -110‰. Os resultados de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ obtidos para a Fm. Pimenteiras (valores médios de -52,46‰.) enquadram-se nessa segunda categoria e são aqui interpretados como gases biogênicos.

De acordo com Whiticar (1999) e Golding (2013) existe uma relação entre os diferentes tipos de gás (biogênico ou termogênico) e a profundidade na qual eles são gerados. Assim, em grandes profundidades existe a formação exclusiva de gás termogênico enquanto que em baixas profundidades há mistura de metano microbial e termogênico. Segundo Golding *et al.*, 2013 a geração de metano biogênico decai exponencialmente com a profundidade. A profundidade superior a 600 m a produção de metano biogênico é quase nula, já a profundidades inferiores a 400m a produção de metano é predominada por gases biogênicos. Dessa forma, e por analogia, podemos considerar que os gases biogênicos da Fm. Pimenteiras, identificados na área do presente estudo, foram gerados em baixa profundidade de soterramento.

Rodriguez e Philp (2010) e Zumberge *et al.* (2012), utilizando dados isotópicos do folhelho Barnett (típico folhelho produtor não-convencional), apontaram para a existência de uma correlação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ e sua maturidade termal. Esse estudos apontam que, para folhelhos maduros, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tendem a ser mais positivos (-42‰ até -37‰). Por sua vez, folhelhos empobrecidos em $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (-42‰ até -48‰) tendem a se formar em regiões de mais baixa maturidade térmica. Nesse sentido, sabendo que o valor médio das amostras no presente estudo foi de -

52,46%, conclui-se que a maturidade térmica para esta porção da Fm. Pimenteiras foi baixa (folhelhos imaturos).

Quanto às vias de geração, o metano biogênico pode ser produzido por redução de CO_2 ou por fermentação acética. Essas duas principais vias metanogênicas podem ser distinguidas usando dados de isótopos estáveis de carbono em metano e dióxido de carbono. Tais informações fornecem indicativo do paleoambiente de formação do metano (Whiticar, *et al.*, 1986). Considerando que o gás aqui estudado possui uma assinatura de $\delta^{13}\text{C}$ de metano biogênica, podemos individualizar qual a sua via de formação (Figura 15). O resultado indica que as amostras apresentam tendência para formação de metano via fermentação, o que sugere interpretar as assinaturas peloambientais das fontes de geração do gás como formados em ambiente com influência de águas doces meteóricas. Assim, a geração do gás estudado teria ocorrido muito tempo depois da deposição dos sedimentos da Fm. Pimenteiras (Devoniano, marinho), mas não durante seu soterramento na bacia, e sim, durante ou próximo de sua exumação (*backstripping*) cenozóica após a inversão tectônica da Bacia do Parnaíba.

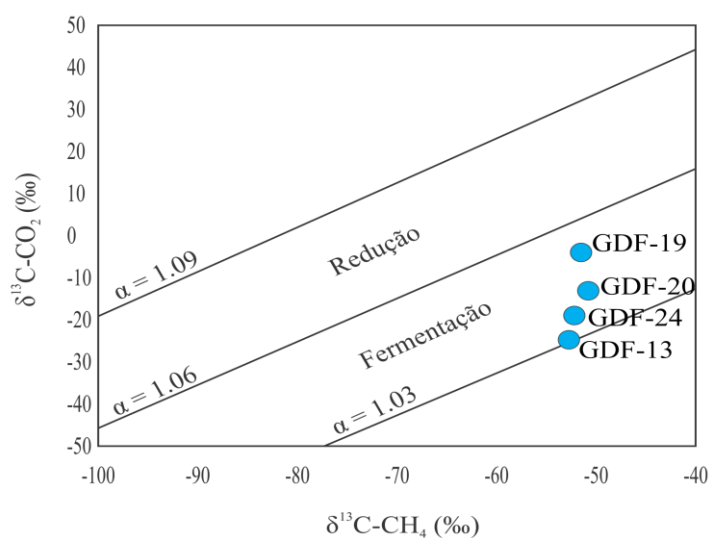


Figura 15: Diagrama de identificação da provável via metanogênica dos gases biogênicos da Fm. Pimenteiras. Modificada de Golding (2013).

2.7 Conclusões

A Formação Pimenteiras, na porção leste da Bacia do Parnaíba, foi depositada predominantemente em um sistema deposicional marinho (fácies Fo e F) sujeito a tempestades e retrabalhamento de seu fundo bacinal (fácies Fh) eventualmente

sob condições de anoxia (fácies S) que permitiam a preservação da matéria orgânica. Em quaisquer das unidades, a ação do intemperismo é evidente em variados graus de alteração, especialmente por processos de laterização.

A mineralogia dos folhelhos e siltitos aqui estudados é dominada por argilominerais e micas. O quartzo ocorre como segundo principal elemento seguido de ferro. A grande quantidade de argilominerais e a forte participação das esmectitas sugerem dificuldades operacionais em um cenário produtor. Os valores de COT, majoritariamente inferiores a 1%, são também inadequados para produção de gás natural em sistemas não-convencionais. Juntas, essas características não favorecem respectivamente os métodos de extração e de produção de gás não-convencional.

A maturidade térmica dos sedimentos, inferida a partir dos tipos de filossilicatos presentes nos folhelhos e com base nos dados de isótopos de metano e gás carbônico indicam ambos imaturidade térmica dos sedimentos.

Adicionalmente, os dados isotópicos indicam que o tipo de gás exalado nos locais de coleta deste estudo, especialmente o metano, é biogênico, gerado provavelmente em condições quase superficiais de fermentação. Essa via metanogênica sugere que a geração do gás aconteceu em ambiente com influência de águas meteóricas e possivelmente com participação de bactérias que metabolizam apenas em condições anóxicas.

2.8 Referências bibliográficas

Albuquerque, O.R. e Dequech, V. 1946. Contribuição para a Geologia do Meio Norte, especialmente Piauí e Maranhão, Brasil. In: Congresso Pan-Americano de Engenharia de Minas e Geologia, 1, 1946, Petrópolis/RJ. Anais. Petrópolis, v.3, p.69-108,

Alexander, T., Baihly, J., Boyer, C., Clark, B., Waters, G., Joehen, V., Le Colvez, J., Lewis, R., Miller, C. K., Thaeler, J., Tollle, B.E. (2011). Shale Gas Revolution, *Oilfield Review*, v: 23, 40–55.

Anderton, R. (1986) Clastic facies models and facies analysis. In: Brenchley, P.J. & Williams, B.P.J. (eds.). *Recent Developments and Applied Aspects*. Oxford, The Geological Society - Blackwell Scientific Publ., p.31-47.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Nona Rodada de Licitações em 2007: Bacia do Parnaíba. ANP, Superintendência de Definição de Blocos, 39p., 2007.

Assine, M. L.(2007). Bacia do Araripe. *Boletim Geociências Petrobrás*, Rio de Janeiro, v.15, n.2, p.371-389.

Bai, B., Elgmati, M., Zhang, H., Wei, M. (2013). Rock characterization of Fayetteville shale gas plays. *Fuel*, v:105, 645–652.

Berner, R.A., 1984, Sedimentary pyrite formation: an update: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 605-615.

Brito Neves, B.B. 1998. The Cambro-ordovician of the Borborema Province São Paulo, USP, *Boletim IG, Série Científica*, 29:175-193,

Brumsack, H. J., 1988. Rezente Corg-reiche Sedimenteals Schlüssel zum Verstandnis fossiler Schwarzschiefer, *Habilitationsschrift*, Univ. of Gottingen, Gottingen,

Caputo, M.V. (1984). *Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil*. Tese (Doutorado) University of California, Santa Barbara, USA., 586 p.

Chalmers G.R.L., R.M. Bustin. (2007). The organic matter distribution and methane capacity of the lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada. *International Journal. Coal Geology*. 70 pp. 223–239

Chalmers, G.R.L., Bustin, R.M., (2012). Geological evaluation of Halfway e Doig e Montney hybrid gas shale e tight gas reservoir, northeastern British Columbia. *Marine Petroleum Geology*. 38, 53–72. doi:10.1016/j.marpetgeo.2012.08.004

Chalmers, G.R.L., Ross, D.J.K., Bustin, R.M. (2012) Geological controls on matrix permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard basins , northeastern British Columbia , Canada. *International Journal of Coal Geology*, 120–131.

Cordona, Y. V. (2015). *Avaliação dos teores de carbono orgânico total e aspectos composicionais dos folhelhos devonianos da Formação Longa, Bacia do Parnaíba, Brasil*. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Programa de Pós-graduação em Geoquímica e geotectônica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CPRM, Serviço Geológico do Brasil. (2003). *Mapa Geológico do Estado do Piauí*. Escala 1:500.000. Formato digital shapefile (ESRI).

Cunha, F. M. B. (1986). *Evolução paleozóica da Bacia do Parnaíba e seu arcabouço tectônico*. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Dean, W.E., Arthur, M.A., 1989. Iron sulphur carbon relationships in organic-carbon rich sequences, I. Cretaceous Western Interior seaway. *American Journal of Science* 289,708–743.

Della Fávera, J. C. (1984). *Tempestitos da Bacia do Parnaíba: um ensaio holístico*. Tese (Doutorado em Geociências). Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Dembicki Jr, H., Madren, J. D. (2014). Lessons learned from the Floyd shale play. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, v:7, 1–10.

Dong, T., Harris, N.B., Ayranci, K., Twemlow, C.E., Nassichuk, B.R. (2015). Porosity characteristics of the Devonian Horn River shale, Canada: Insights from lithofacies classification and shale composition. *International Journal of Coal Geology*, v: 141-142, 74–90.

EIA (2013). *EIA/ARI, World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment*, Energy Informations Administrations, Washington, DC.

Ellis, D.V., Singer, J.M. (2008). In: *Gamma Ray Devices*. Well Logging for Earth Scientists. Springer, The Netherlands, 2 ed., 692 p.

Figueiredo, A. M.; Raja-Gabaglia G. P. Sistema classificatório aplicado às bacias sedimentares brasileira. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.16, n.4, p. 350-369. 1986.fossiler Schwarzschiefer. Habilitation. Göttingen University, p. 166.

Gama, R.M.A e Pereira, E., 2009. Caracterização estratigráfica do intervalo Eodevoniano registrado na região de Jaquariaíva (PR), Bacia do Paraná, Brasil. In: *5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás*.

Góes, A.M.O., Feijó, F.J. (1994). “A Bacia do Parnaíba”, *Boletim de Geociências da Petrobras*, v.8, n.1, pp. 57-67,

Góes, A.M.O., Souza, J.M.P. & Teixeira, L.B. 1990. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, 4(1): 55-64.

Golding, S.D., Boreham, C.J., Esterle, J.S., 2013. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review. *International Journal of Coal Geology*.

Hackley, P.C., 2012. Geological and geochemical characterization of the Lower Cretaceous Pearsall Formation, Maverick Basin, south Texas, USA: a potential shale gas resource? *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 96/8, p. 1449-1482.

Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E., Pollastro, R.M. (2015). Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v: 91, 475–499.

Kegel, W. (1953). Contribuição para o estudo do Devoniano da Bacia do Parnaíba. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia*, v:141, 1-48.

Klusman, R. W., Jakel, M. E. (1998). Natural microseepage of methane to the atmosphere from the Denver-Julesburg basin, Colorado. *Journal Of Geophysical Research*, V. 103, 28,041-28,045.

Klusman, W., Leopold, M. E., Leroy, M. P. (2000). Seasonal variation in methane fluxes from sedimentary basins to the atmosphere: Results from chamber measurements and modeling of transport from deep sources. *Journal Of Geophysical Research*, V. 105, 24,661-24,670.

Lima, E. A. M.; Leite, J. F. (1978). Projeto estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba: integração geológico-metalogenética: relatório final da etapa III. Recife: *Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais*. 1978. 212 p.

Macfarlane, P. A., M. A. Townsend, D. O. Whittemore, J. Doveton, M. Staton, M. (1988). Hydrogeology and water chemistry of the Great Plains (Dakota, Kiowa, and Cheyenne) and Cedar Hills aquifers in central Kansas. End of Contract Report, submitted to the Kansas Corporation Commission by the *Kansas Geological Survey*.

Mange, M.A. e Maurer, H.F.W. 1992. Heavy minerals in colour. Chapman e Hall, 154 p.

MASON, B.H. *Princípios de geoquímica*. São Paulo, Polígono/USP, 1971. 403p.

McKeon, M., 2011, Horizontal fracturing in shale plays. Petroleum Technology Transfer Conference, Taking A Deeper Look At Shales: Geology And Potential Of The Upper Ordovician Utica Shale In The Appalachian Basin, New Philadelphia, OH, June 21.

Milani & Thomaz Filho. (2000). Milani, E.J., Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary Basins of South America. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A. Campos, D.A. (eds.). *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, 31 IGC, 389-449.

Miranda, F.S (2014). Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional Petroleum System, Parnaíba Basin, *AAPG International Conference Exhibition*, Istanbul, Turkey, September 14-17.

Mizuzaki A.M.P & Thomas Filho A. (2004). O magmatismo pós-paleozóico no Brasil. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito Neves B.B. (eds.). *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca, p. 471-486

Morad, S. & Aldahan, A. A. (1982) Authigenesis of titanium minerals in two proterozoic sedimentary rocks from Southern and Central Sweden, *J. Sed. Petrol.*, Tulsa, Okla., 52: 1295-1305.

Morais Neto, J. M.; Hegarty, K. A.; Karner, G. D. (2006). Abordagem preliminar sobre paleotemperatura e evolução do relevo da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil, a partir da análise de traços de fissão em apatita. In: B. *Geociências. Petrobrás*, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 113-119.

Myers P.B.; e Wignall, K.J. (1987). Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach. *Geology*, 16, p. 452-455, 1988.

Potter, P.E., Maynard, J.B. and Depetris, P.J. (2005): *Mud and Mudstones*. Springer Verlag, New York, 297 pp.

Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R. A., and Anderson, T.F., 1988, Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-wateroxygenation. *Jour. Sed. Pet.*, v. 58, no. 5, p. 812-819.

Rider, M. 1996. *The geologiactal interpretation of well logs*. Segunda edição. Rvisado em 2002. Scotland. Rider French Consulting Ltd, Sutherland. 2002.

Rietveld, H.M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* v: 22, 151.

Rodrigues, R (1995). *A Geoquímica Orgânica da Bacia do Parnaíba*. 225p. Tese (Doutorado em Geociências). Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Rodrigues, R. 1967. Estudo sedimentológico e estratigráfico dos depósitos silurianos e devonianos da Bacia do Parnaíba. Belém, *Petrobrás*, 48p.

Rodriguez N.D., Philp R.P., 2010. Geochemical characterization of gases from the Mississippian Barnett Shale, Forth Worth Basin, Texas. *Am. Assoc. Petr. Geol. B.*, , 94, 1641–1656

Ryan P.C. & Reynolds R.C. Jr.(1996) The origin and diagenesis of grain-coating serpentine-chlorite in Tuscaloosa Formation sandstone, U.S. Gulf Coast. *American Mineralogist*, 81, 213–22

Schlumberger. (1986). *Log Interpretation Charts*, Schlumberger Well Services 122 pp.
Schoell, M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins 44

Schön J. H, 2015. Chapter 5 - *Nuclear/Radioactive Properties*, In: Jürgen H. Schön, Editor(s), *Petroleum Science*, Elsevier, Volume 65, Pages 119-166

Selley, R C. (1970). *Ancient Sedimentary Environments*. Chapman & Hall, London. 237 p.

Silva, P.N.K. De, Simons, S.J.R., Stevens, P., Philip, L.M., 2015. A comparison of North American shale plays with emerging non-marine shale plays in Australia. *Mar. Pet. Geol.* 67, 16–29.

Small, H. L. (1914). *Geologia e supprimento de água subterranea no Piauí e parte do Ceará*. Rio de Janeiro, Inspetoria Federal de Obras contra as Secas. Série 1-D, Publicado. 32, 146 p.

Spirakis, C. S. (1996). The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks, *Ore Geology Reviews* 11 53-69.

- Tissot, B.P., Welte, D.H. 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, Berlin, 2 ed., 699p.
- Totten, M.W., and Hanan, M.A.,(2007). The Importance of Heavy Mineral studies in Shales: an underutilized provenance strategy: in Mange, M.A., and Wright, David, eds. Heavy Minerals in Use, *Developments in Sedimentology*, v. 58, p. 323-341
- Uffmann, A.K., Littke, R., Rippen, D. (2012). Mineralogy and geochemistry of Mississippian and Lower Pennsylvanian Black Shales at the Northern Margin of the Variscan Mountain Belt (Germany and Belgium). *International Journal of Coal Geology* 103, 92–108.
- Vaz, P.T., Andrade, G. De, Ribeiro, J., Filho, W., Antônio, W., Travassos, S. (2007). Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, v: 15/2, 253–263.
- Walker, R.G. (1992). *Facies, facies models and modern stratigraphic concepts*. In: Walker R.G. & James N.P. (eds). *Facies models: responses to sea level change*. Geological Association of Canada, p.1-14.
- Whiticar, M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Geochimical Geology*- v: 161, 291–314.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M. (1986). Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation - isotope evidence. *Geochimical Geology- Cosmochim Acta* v: 50, 693–709.
- Whiticar, M.J., Muller, V., Blaut, M. (1998). Isotope tracking of metanol disproportionation during methanogenesis. *Appl. Environemt Microbiol.*
- Young, C.G.K. (2006). *Estratigrafia de alta-resolução da formação Pimenteira (Devoniano, Bacia do Parnaíba*. Dissertação (Mestrado em Geologia em Paleontologia e Estratigrafia) – Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Yuan, J., Luo, D., Xia L., Feng, L. (2015). Policy recommendations to promote shale gas development in China based on a technical and economic evaluation. *Energy Policy*, v: 85, 194–206.
- Zalán, P. V. (2004). Evolução fanerozóica das bacias sedimentares brasileiras. In: Mantesso Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C. R., Brito Neves, B.B. (Org.). *Geologia do continente sul americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca, 2004. p. 595-612.
- Zou, C., 2013. Unconventional Continuous Petroleum Accumulation. In: *Unconventional petroleum geology*. 1st ed. s.l.:Elsevier, pp. 27-55.
- Zou, C., Dazhong, D., Yuman, W., Xinjing, L. I., Jinliang, H., Shufang, W., Wenhua, B. Quanzhong, G., Chenchen, Z., Hongyan, W., Honglin. L., Feng, L., Wen, L. Qun, Z., Dexun,L., Zhi, Y., Pingping,L., Shasha, S., Zhen, Q (2016). Shale gas in China :

Characteristics , challenges and prospects (II). *Petroleum Exploration and Development* v: 43 p. 182–196.

Zou, C.N., D.Z. Dong, S.J. Wang, J.Z. Li, X. J. Li, Y.M. Wang, D. H. Li, and K.M. Cheng, 2010, Geological Characteristics Formation Mechanism and Resource Potential of Shale Gas in China. *Petroleum Exploration and Development*, v. 37/6, p. 641–653.

Zumberge, J., K. Ferworn, and S. Brown, 2012, Isotopic reversal (“rollover”) in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations: *Marine and Petroleum Geology*, v. 31/1/, p. 43-52.

CAPÍTULO 3

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados alcançados mostram que, para os dados de superfície a Formação em estudo mostra baixo potencial produtor, relação essa indicada em diversos aspectos, dentre eles: baixa maturidade térmica, baixos valores de COT (majoritariamente inferiores a 1%) e baixo teor de metano exalado. Tais dados devem ser interpretados com parcimônia, uma vez que, deve-se, em trabalhos futuros, obter dados que permitam averiguar tais parâmetros quanto a sua variação lateral e principalmente quanto a sua variação vertical, uma vez que, em profundidade, essas características podem não se manter constantes. A literatura tem documentado, por exemplo, que valores de COT podem mostrar uma tendência de incremento com o aumento da profundidade em função do gradiente geotérmico. Essas modificações podem ser decisivas para alteração de outros dados, tais como os cromatográficos.

Parâmetros como tipo de argilomineral, grau de maturidade térmica e condições de geração do gás exalado, obtidos nesse trabalho, representam um aspecto inicial de pesquisa e merecem investigações adicionais por técnicas que permitam melhor resolução dessas e de outras informações, tais como: melhora na identificação de argilominerais por uso de DRX com glicolagem e aquecimento das amostras, refletância de vitrinita e cromatografia para hidrocarbonetos de cadeia maior que a do metano, além de aquisição de isótopos de deutério que permitiriam investigações mais amplas em relação ao tipo de gás produzido nessas rochas.

Outra questão que deve ser ressaltada também é a indicação de futuras análises que permitirão não só compreender a geoquímica, mas também as propriedades petrofísicas. Uma vez que porosidade e permeabilidade podem guardar fortes relações com os componentes orgânicos e inorgânicos desses folhelhos, análises de amostras ao MEV (microscópio eletrônico de varredura) e análises por injeção de nitrogênio permitiriam visualizar e quantificar melhor essas propriedades. Também a correlação de dados geoquímicos com os dados petrofísicos pode dar nova luz às questões colocadas, pois ambos os dados são influenciados pela mineralogia, tamanhos dos poros, distribuição desses poros em cada unidade litológica e processos relacionados com os eventos de deformação aos quais os folhelhos tenham passado. Ou seja, analisar conjuntamente essas propriedades é o próximo passo necessário para entender o

aprisionamento e os processos relacionados com a produção de hidrocarbonetos não-convencionais na Fm. Pimenteiras.