



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOFÍSICA

GUILHERME OLIVEIRA RAMOS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS PARA
RESERVATÓRIOS NÃO CONVENCIONAIS DO TIPO *SHALE-GAS*
NO POÇO 1-OGX-101-MA, ÁREA DO PARQUE DOS GAVIÕES,
BACIA DO PARNAÍBA.**

Niterói, RJ

2022

GUILHERME OLIVEIRA RAMOS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS PARA
RESERVATÓRIOS NÃO CONVENCIONAIS DO TIPO *SHALE-GAS*
NO POÇO 1-OGX-101-MA, ÁREA DO PARQUE DOS GAVIÕES,
BACIA DO PARNAÍBA.**

Projeto Final em Geofísica apresentado ao curso
de Graduação em Geofísica, como requisito
parcial para a obtenção do título de Bacharel em
Geofísica.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Fernando Menezes Freire.

Niterói, RJ

2022

GUILHERME OLIVEIRA RAMOS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS PARA
RESERVATÓRIOS NÃO CONVENCIONAIS DO TIPO SHALE-GAS
NO POÇO 1-OGX-101-MA, ÁREA DO PARQUE DOS GAVIÕES,
BACIA DO PARNAÍBA.**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao
Programa de Graduação em Geofísica do
Departamento de Geologia e Geofísica da
Universidade Federal Fluminense como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Bacharel
em Geofísica.

Aprovado em 11/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ph.D. Antonio Fernando Menezes Freire (Orientador - GGO/DOT - UFF)

Prof. Dr. Cleverson Guizan Silva (GGO/DOT - UFF)

Prof. Dr. Francisco Romério Abrantes Júnior (GGO/DOT - UFF)

M.Sc. Frederico Silveira de Miranda (Eneva)

Niterói, 2022

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por iluminar o meu caminho e por abençoar toda a minha trajetória, juntamente com a da minha família, para que este momento se tornasse realidade.

Agradeço enormemente aos meus pais, Joaquim e Valéria, e ao meu irmão, Joaquim Pedro, por toda a inspiração, suporte e incentivo para que eu pudesse concluir mais uma etapa vitoriosa da minha vida. Obrigado pelo amor, carinho e acolhimento que sempre me foi dado. Vocês foram e continuam sendo minha base e minha fortaleza para superar qualquer desafio. Agradeço também ao meu amado cachorro, Petisco Ramos, por cada momento amoroso que fazem nossos dias cada vez melhores. Sou muito privilegiado pela família que sempre tive e sou eternamente grato. Obrigado por tudo e por tanto.

Em especial, ao meu querido orientador, Prof. Dr. Antonio Fernando Menezes Freire, por me proporcionar tantos ensinamentos e aprendizados que contribuem, desde 2019, para a minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Carregarei comigo cada conhecimento transmitido. Agradeço também por toda a experiência adquirida dentro do Projeto Parnaíba. Muito obrigado pela paciência, dedicação e inspiração.

Aos atuais e antigos integrantes do Projeto Parnaíba, especialmente à Lidia, Filipe, Allan e Luiza, por terem me ensinado a rotina laboratorial e me auxiliarem no desenvolvimento dos meus dados.

Ao doutorando, M.Sc. Fernando Vizeu, pela elaboração do *script* do Δ LogR e, todo o auxílio na geração dos dados. Agradeço também à Prof. Dr. Carla Semiramis pelo suporte e disponibilidade dos dados de XRD utilizados neste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, M.Sc. Frederico Miranda, Prof. Dr. Francisco Abrantes e Prof. Dr. Cleverson Guizan, por terem aceitado o convite e pelas considerações, que contribuíram para enriquecer este trabalho.

Aos amigos queridos que a UFF me deu: Gabriel Ribeiro, Fábio Júnior, Gabriel Quintes, Bruna Maia, Luanne, Natã, Escobar e tantos outros. Obrigado pelos momentos compartilhados e por cada trabalho de campo realizado durante esses anos.

A todos os meus familiares e amigos de vida, que sempre me apoiaram, torceram e vibraram com as minhas conquistas. Em especial: Matheus, Carlos, Amorim, Lucas e Magno.

Ao meu amor e incentivadora, Letícia, pelo o carinho, paciência e inspiração nos momentos de ansiedade e de adversidades enfrentados nesses últimos tempos. Obrigado por ter sido tão especial e por todo o apoio emocional durante esta etapa.

Agradeço a Parnaíba Gás Natural por doar, à UFF, as amostras de calha utilizadas neste trabalho, assim como ao BDEP/ANP por ter cedido os dados de poços e, a K2 Sistemas pelas licenças acadêmicas para uso do *software* Trace usado nas interpretações.

Agradeço à Universidade Federal Fluminense por toda a estrutura, oportunidades e experiências vivenciadas. Por ter me acolhido e sido minha segunda casa, desde 2017. Terá sempre minha gratidão.

E por fim, agradeço a todos os professores e profissionais da educação que atravessaram meu caminho e me capacitaram para chegar até este momento. Uma sociedade melhor e mais evoluída necessita de mais pessoas como vocês.

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S237a Santos, Guilherme Oliveira Ramos dos
Avaliação do Potencial da Formação Pimenteiras para
Reservatórios Não Convencionais do tipo shale gas no poço 1-
OGX-101-MA, Área do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba. /
Guilherme Oliveira Ramos dos Santos ; Antonio Fernando Menezes
Freire, orientador. Niterói, 2022.
115 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geofísica) -
Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências,
Niterói, 2022.

1. Shale gas. 2. Reservatórios Não Convencionais. 3.
Perfilagem geofísica de poço. 4. Bacia do Parnaíba. 5.
Produção intelectual. I. Freire, Antonio Fernando Menezes,
orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de
Geociências. III. Título.

CDD -

RESUMO

No cenário atual, com uma grande demanda mundial por recursos energéticos, a exploração de sistemas petrolíferos não convencionais teve e tem um papel importante para intensificar a produção de óleo e gás nos blocos exploratórios, principalmente em bacias maduras ou de fronteira exploratória. Por outro lado, a produção nesses sistemas é bastante complexa, pois são caracterizados por apresentar acumulações de hidrocarbonetos dentro de rochas geradoras ou em reservatórios de baixíssima permeabilidade, necessitando de esforços adicionais para o seu desenvolvimento. Com isso, a existência de estudos que forneçam o máximo de informações possíveis sobre esses recursos torna-se fundamental para uma melhor compreensão desses sistemas. Neste contexto, o presente trabalho visou avaliar o potencial da Formação Pimenteiras como uma reserva não convencional do tipo *shale gas*, para contribuir com um futuro aumento nas reservas e na produção de gás natural na Bacia do Parnaíba. Para isto, foi utilizado um fluxo metodológico de integração “rocha-química-perfil” que permitiu identificar diferentes características relacionadas à sedimentação da Formação Pimenteiras, bem como a possível origem da matéria orgânica que formou o querogênio, através de análises geoquímicas de TOC (Carbono Orgânico Total) e da razão TOC/TN (Carbono Orgânico Total/Nitrogênio Total). Além disso, foram utilizados os perfis geofísicos Raios Gama, Sônico e Resistividade para aplicar a técnica ΔLogR , capaz de estimar indiretamente o teor de TOC e o estágio de maturação térmica do querogênio presente na potencial rocha geradora. Por fim, os dados de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X contribuíram para analisar a ruptibilidade (*brittleness*) do intervalo de interesse como suscetível ao processo de fraturamento hidráulico (*fracking*). A identificação dos *trends* deposicionais relacionados à Formação Pimenteiras permitiu que fossem observados tipos de querogênios favoráveis à geração de gás ao longo da unidade. Já os resultados obtidos com o ΔLogR avaliaram um conteúdo orgânico maduro, comparando dados laboratoriais e dados sintéticos, porém contrapondo dados geoquímicos utilizados para correlação. A ausência de dados diretos de maturação térmica impediu que essa interpretação fosse conclusiva. Por outro lado, para a ruptibilidade, confere-se um comportamento favorável ao *fracking*, dado um balanço de concentração muito maior de silicatos em relação aos teores de carbonatos e de argilominerais. Desta forma, o intervalo da Formação Pimenteiras, no poço OGX-101, foi identificado como um lamito feldspático imaturo, porém com possibilidade de ser maduro.

Palavras-chave: *Shale gas*; Não Convencional; Geoquímica; Formação Pimenteiras; Delta LogR; Bacia do Parnaíba.

ABSTRACT

In current scenario, with a great worldwide demand for energy resources, the exploration of unconventional petroleum systems had and still has come to be considered a viable alternative to intensify the production of oil and gas in exploratory blocks, mainly in mature basins or new exploratory frontier. Nonetheless, the production in these systems is quite complex, as they are characterized by having accumulations of hydrocarbons inside source rocks or in very low permeability reservoirs, requiring additional efforts for development. Thus, the existence of studies provide as much information as possible about these resources becomes essential for a better understanding of behavior of these systems. On this context, the present work aimed to evaluate the potential of Pimenteiras Formation as an unconventional shale gas reservoir, to contribute to an increase natural gas reservoir and production in Parnaíba Basin. For this, a "rock-chemistry-log" methodological flow was used, which allowed the recognitions of paleoenvironmental characteristics related to the sedimentation of Pimenteiras Formation, as well as the possible origin of the organic matter wich formed the kerogen, through geochemical analyzes of TOC (Total Organic Carbon) and the ratio TOC/TN (Total Organic Carbon/Total Nitrogen). Besides this, geophysical logs Gamma Ray, Sonic and Resistivity were used to apply the ΔLogR technique, capable of estimating indirectly the Total Organic Carbon content and the stage of thermal maturation of kerogen present on potential source rock. Lastly, X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence data contributed to analyze the brittleness of the interval of interest as susceptible to hydraulic fracturing process (fracking). The identification of depositional trends related to Pimenteiras Formation allowed the observation of types of kerogens favorable to gas generation along the unit. Results obtained with ΔLogR evaluated a mature organic content, comparing laboratory data and synthetic data, but opposing geochemical data used for correlation. The absence of direct data on thermal maturation prevented this interpretation from being conclusive. On the other hand, for brittleness, a favorable behavior is given to fracking, given a balance of much higher concentration of silicates in relation to the contents of carbonates and clays. Thus, the Pimenteiras Formation interval, in well OGX-101, was identified as an immature feldspathic mudstone, but with possibility of being mature.

Keywords: Shale gas; Unconventional; Geochemistry; Pimenteiras Formation; Delta LogR; Parnaiba Basin.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Os 20 campos terrestres (*onshore*) com a maior produção nacional de óleo e gás por dia, com destaque para os cinco campos pertencentes ao Parque dos Gaviões. Fonte: Modificado de ANP (2021). 18
- Figura 2** – Gráfico que demonstra a distribuição da produção de gás natural por bacia, no Brasil, com destaque para a Bacia do Parnaíba representando 6% da produção nacional. Fonte: Modificado de ANP (2021). 19
- Figura 3** - Bacias sedimentares brasileiras com maiores produções de óleo e gás natural, com destaque para a Bacia do Parnaíba posicionada em quarta. Fonte: Modificado de ANP (2021). 19
- Figura 4** - Mapa geológico da Bacia do Parnaíba, com destaque para a localização do bloco exploratório do Parque dos Gaviões. Fonte: Modificado de Pimentel (2020). 20
- Figura 5** - Histórico exploratório em termos de poços perfurados na Bacia do Parnaíba desde a década de 50 até recentemente. Fonte: Sumário Geológico, ANP (2017), R15. 22
- Figura 6** - Seção Geológica esquemática E - F da Bacia do Parnaíba, destacando a presença e a importância das zonas de falha no preenchimento da coluna ígneo-sedimentar da bacia. Fonte: Modificado de Cioccarri & Misuzaki (2019). 23
- Figura 7** - Carta Estratigráfica da Bacia do Parnaíba. Fonte: Vaz *et al.* (2007). 25
- Figura 8** - Representação dos *plays* da Bacia do Parnaíba na área do Parque dos Gaviões associados aos principais sistemas petrolíferos atípicos. Fonte: Modificado de Calonio (2020) *apud* Abelha (2013) in Sumário Geológico, ANP (2015), R13. 30
- Figura 9** - Gráfico IH x Tmax apresentando os principais tipos de querogênio e o grau de maturação térmica das amostras da Fm. Pimenteiras para cada poço analisado. Fonte: Modificado de Mussa *et al.* (2021). 32
- Figura 10** - Gráfico que correlaciona dados de Tmax (°C) e de Reflectância de Vitritina (Rr%) nos três poços estudados, com destaque para os valores de espessura das soleiras. Fonte: Modificado de Mussa *et al.* (2021). .. 32
- Figura 11** - Representação do modelo de alguns *plays* da Bacia do Parnaíba, na área do Parque dos Gaviões, associados aos principais sistemas petrolíferos atípicos. Fonte: Modificado de Lopes (2019). 33
- Figura 12** - Diagrama de Van Krevelen destacando os tipos de querogênio (I, II e III) de acordo com as razões H/C e O/C e seus principais produtos. Fonte: Modificado de Tissot & Espitalié (1975). 36
- Figura 13** - Esquema da geração de hidrocarboneto, em função da profundidade e temperatura, destacando cada fase de maturação térmica. Fonte: Modificado de Tissot *et al.* (1974). 37
- Figura 14** - Diferença entre os tipos de reservatórios convencionais e não convencionais. Fonte: Modificado de Wyoming State Geological Survey (2018). 40
- Figura 15** - Esquema dos principais sistemas petrolíferos não convencionais conhecidos, com destaque aos sistemas do tipo *shale*. Notar que tipo de fluido presente nos reservatórios está diretamente relacionado com a

maturidade térmica da rocha geradora (Ro), atividade microbial ou limites operacionais. Fonte: Modificado de Miranda (2013).....	41
Figura 16 - Processo de fraturamento hidráulico nos níveis de <i>shale</i> para a exploração comercial de gás. Fonte: Modificado por Hammond (2017) de Transition Haslemere.....	42
Figura 17 - Princípio da geração da Fluorescência de Raios X. Fonte: SHIMADZU (2022).	43
Figura 18 - Esquema de processos que envolvem o funcionamento da análise de XRF. Fonte: UNICOMP (2021).	44
Figura 19 - Esquema da aplicação da Lei de Bragg para a difratometria de raios-X. Fonte: Modificado de Callister & Rethwisch (2007).....	46
Figura 20 - Exemplo de difratograma evidenciando os picos de quartzo para uma amostra de grafita pirolítica. Os picos de alumínio (Al) estão relacionados ao background do equipamento de leitura Fonte: Modificado de STANJEK & HÄUSLER (2004).....	46
Figura 21 - Intervalos típicos de $\delta^{13}C$ e TOC/TN (%/%) para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros. Fonte: Adaptada de Lamb <i>et al.</i> (2006).	49
Figura 22 - Princípios do perfil caliper, destacando o comportamento das curvas para algumas litologias específicas. Fonte: Modificado de Rider & Kennedy (2011).	51
Figura 23 - Comportamento básico da curva de GR para diferentes tipos de litologias. Fonte: Modificado de Soeiro (2004).....	53
Figura 24 - Padrões de leitura do Perfil de Resistividade de acordo com os tipos de litologia. Fonte: Rider & Kennedy (2011).	54
Figura 25 - Respostas do perfil sônico para diferentes litotipos interpretados. Fonte: Rider & Kennedy (2011).	55
Figura 26 - Esquema de aplicação do método ΔLogR , com as diferentes assinaturas dos perfis e a sobreposição entre as curvas demarcando a linha base (baseline). Fonte: Modificado de Passey <i>et al.</i> (1990).	57
Figura 27 - Fluxograma de trabalho utilizado na aplicação da metodologia.	59
Figura 28 - Conjunto das caixas de cada poço contendo as amostras de calha, cedidas pela atual Eneva ao trabalho. Fonte: Ribeiro (2019).	60
Figura 29 - (A) Calha de alumínio com amostras prontas para a descrição, (B) Filtro de papel utilizado para o escoamento da água das amostras. Fonte: Equipe do Projeto Parnaíba.	61
Figura 30 - Estereoscópio Binocular – Stemi 508, utilizado na descrição das amostras de calha. Fonte: Equipe do Projeto Parnaíba.	62

Figura 31 - Modelo de descrição das amostras de calha da Fm. Pimenteiras registrada no <i>software</i> SedLog, correspondente ao poço 1-OGX-101-MA, no intervalo 1821/1842 m. Fonte: Autor.....	63
Figura 32 - Cápsulas de plástico utilizadas como recipiente adequado para as análises no XRF. A base do recipiente é o contato entre a amostra e o leitor do equipamento. Fonte: Imbuzeiro (2021).	64
Figura 33 - Foto do equipamento utilizado para as análises de XRF. Fonte: Imbuzeiro (2021).	64
Figura 34 - Espectro lido e tabela de elementos químicos gerada pelo equipamento de XRF utilizado.	65
Figura 35 - (A) Moinho utilizado para homogeneizar a granulometria das amostras. (B) Amostras coletadas após moagem. Fonte: Autor.....	66
Figura 36 - Foto das cinco amostras montadas e prontas para leitura no difratômetro. Fonte: Autor.	67
Figura 37 - Foto do equipamento D2 PHASER no Laboratório de Geoquímica/UFF, utilizado nas análises de XRD. Fonte: Autor.	67
Figura 38 - Diagrama ternário utilizado como referência para análise de ruptibilidade (<i>brittleness</i>) da Fm. Pimenteiras, tendo em vista um balanço da composição mineralógica dos reservatórios não convencionais dos EUA. Fonte: Mews et al. (2019).....	68
Figura 39 – (A) Cápsulas de estanho (Sn) utilizadas na preparação das amostras de CHN. (B) Balança de precisão utilizada na pesagem das cápsulas. Fonte: Autor.	69
Figura 40 - Amostras pré-acidificadas com HCl para dissolver os carbonatos e antes de serem colocados na estufa. Fonte: Autor.	70
Figura 41 - Equipamento CHNS/O Perkin Elmer utilizado para as análises de TOC/TN. Fonte: http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/2400-Series-II-CHNSO-Elemental-Analyzer-;i2238	70
Figura 42 - Resultado da integração do perfil litológico reinterpretado do poço OGX-101, juntamente com os dados da suíte básica de perfis e as curvas das análises geoquímicas.	74
Figura 43 - Interpretação dos <i>trends</i> deposicionais da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101, com base nas curvas de TOC, TIC e TOC/TN. O Horizonte A é interpretado como uma superfície que marca a passagem entre sedimentos marinhos mistos, mais carbonáticos e com querogênio enriquecido em nitrogênio (< razão TOC/TN), na base, passando gradualmente para sedimentos menos carbonáticos e com querogênio menos enriquecido em nitrogênio (> razão TOC/TN). O TOC é maior na parte superior do Horizonte A, associado a uma concentração maior de matéria orgânica oriunda do <i>input</i> continental.	75
Figura 44 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-77-MA, para um LOM = 12 (supermaturo). Notar que o ajuste entre o TOC medido e o calculado tem melhor calibração. Considerar a diferença entre as profundidades das amostras de calha e dos perfis, devido a efeitos como o tempo de retorno.	78
Figura 45 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-77-MA, para um LOM = 8 (imaturo).	78

Figura 46 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-101-MA, para um LOM = 8 (imaturo). Notar o baixo ajuste entre o TOC medido e o TOC calculado. 80

Figura 47 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-101-MA, para um LOM = 10 (maturo). Notar que o ajuste entre os picos é bem melhor, utilizando um LOM = 10 (maturo). 80

Figura 48 – Na parte superior, diagrama ternário com base em dados de XRD, mostrando a composição mineral de diversos *plays* de *shale gas* dos Estados Unidos. Fonte: Mews *et al.* (2019). Na parte inferior, diagrama ternário da Fm. Pimenteiras gerado com os dados de XRF, no poço OGX-101, para inferir a mineralogia das amostras com base no percentual dos óxidos que representariam os silicatos (SiO), carbonatos (CaO+MgO) e argilominerais ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{ThO}_2+\text{U}$). Notar a similaridade, em muitos pontos, com o *play* de Barnett..... 82

Figura 49 – Na parte superior, quantificação da composição mineralógica de 5 amostras do poço OGX-101, a partir das análises de XRD, com um balanço entre silicatos, argilominerais e carbonatos. Na parte inferior, interpretação da mineralogia de 5 amostras do poço OGX-101, a partir das análises de XRD, com base em cada mineral interpretado nos difratogramas. 84

Figura 50 - Quantificação do difratograma da amostra 1896 m, que representa um aporte continental, indicando os principais minerais de interesse e suas respectivas concentrações para inferir ruptibilidade..... 85

Figura 51 - Quantificação do difratograma da amostra 1932 m, que representa um aporte marinho, indicando os principais minerais de interesse e suas respectivas concentrações para inferir ruptibilidade. 85

Figura 52 - Diagrama ternário da Fm. Pimenteiras gerado com os dados de XRD, no poço OGX-101, para avaliar o balanço entre as concentrações de silicatos, carbonatos e argilominerais nas amostras lidas. Na parte superior, diagrama ternário com base em dados de XRD, mostrando a composição mineral de diversos *plays* shale gas dos Estados Unidos. Fonte: Mews *et al.* (2019). 86

Figura 53 - Integração dos diferentes dados geoquímicos obtidos neste trabalho para avaliar o potencial litogeoquímico da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101. Para isto, foram utilizadas interpretações da composição mineral de 5 amostras, além da relação com as análises de TOC e TN, para inferir o tipo de matéria orgânica (OM) e os paleoambientes deposicionais (TOC/TN). Destaque para uma superfície de inundação máxima (MFS) abaixo do “Horizonte A”. 88

Figura 54 - Interpretação dos *trends* deposicionais da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101, associada aos dados de balanço mineralógico de 4 amostras e aos tipos de querogênio mais predominantes no intervalo analisado... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre os valores de Nível de Maturação (LOM) e da Reflectância de Vitritina (Ro%), destacando cenários para querogênio imaturo (LOM = 7) e supermaturo (LOM = 12). Fonte: Modificado de Hood <i>et al.</i> (1975).....	58
Tabela 2 - Tabela com os dados geoquímicos de TOC laboratorial e de Pirólise Rock-Eval, referentes à Fm. Pimenteiras no poço 1-OGX-77-MA.	76
Tabela 3 - Composição mineralógica típica dos diferentes <i>plays</i> de <i>shale gas</i> dos EUA, comparando-os com a composição mineralógica da Formação Pimenteiras no poço 1-OGX-101-MA. Fonte: Modificado de Jia & Sheng (2017).	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – American Petroleum Institute

AT90 – Perfil de Resistividade

BDEP – Banco de Dados de Exploração e Produção

CNP – Conselho Nacional do Petróleo

DT – *Delay Time*

DTCO – Perfil Sônico Compressional

Fm. – Formação

GR – Perfil de Raios Gama

HC – Hidrocarboneto

HCAL – Perfil de Caliper

IEA – International Energy Agency

IH – Índice de Hidrogênio

IO – Índice de Oxigênio

IP – Índice de Produtividade

LOM – *Level Of Maturity*

MO – Matéria Orgânica

OGX-77 – Poço 1-OGX-77-MA

OGX-101 – Poço 1-OGX-101-MA

Ro% – Reflectância de Vitritina

S1 – Hidrocarbonetos livres presentes na rocha geradora

S2 – Hidrocarbonetos obtidos pelo craqueamento térmico do querogênio. Potencial Gerador

S3 – Quantidade de oxigênio presente no querogênio

TC – Carbono Total

TIC – Carbono Inorgânico Total

TN – Nitrogênio Total

TOC – Carbono Orgânico Total

Tmax – Máxima temperatura atingida durante a produção de hidrocarbonetos durante a pirólise Rock-Eval

UFF – Universidade Federal Fluminense

XRD – Técnica da Difração de Raios-X

XRF – Técnica da Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos	17
1.2	Motivação	18
2	GEOLOGIA REGIONAL: BACIA DO PARNAÍBA	20
2.1	Aspectos Gerais	20
2.2	Arcabouço Tectônico	22
2.3	Litoestratigrafia	23
2.3.2	Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera	26
2.3.3	Sequência Neocarbonífera-Eotriássica	27
2.3.4	Sequência Jurássica	28
2.3.5	Sequência Cretácea	28
2.4	Geologia Local - Formação Pimenteiras	30
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
3.1	Rochas Geradoras	33
3.1.1	Conteúdo de Carbono Orgânico Total (TOC)	34
3.1.2	Qualidade da Matéria Orgânica	34
3.1.3	Maturação Térmica	37
3.2	Reservatórios Não Convencionais	39
3.2.1	Reservatórios do tipo <i>Shale-gas</i>	40
3.3	Fluorescência de Raios-X (XRF)	42
3.4	Difração de Raios-X (XRD)	45
3.5	Análise Elementar de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total (TOC/TN)	47
3.5.1	A razão TOC/TN	47
3.6	Perfis Geofísicos	49
3.6.1	Perfil de Caliper	50
3.6.2	Perfil de Raios Gama	51
3.6.3	Perfil de Resistividade	53
3.6.4	Perfil Sônico	54
3.7	Técnica do Δ LOGR	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1	Amostras de Calha	60
4.1.1	Preparo das amostras	60
4.1.2	Descrição das amostras	62

4.2	Ruptibilidade	63
4.2.1	Análise de Fluorescência de Raios-X (XRF)	63
4.2.2	Análise de Difração de Raios-X (XRD)	65
4.3	Análise Elementar de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total (TOC/TN)	69
4.4	Aplicação do ΔLOGR	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1	Variações do nível de base e <i>trends</i> deposicionais	72
5.2	ΔLogR	75
5.2.1	Poço 1-OGX-77-MA	75
5.2.2	Poço 1-OGX-101-MA	79
5.3	Ruptibilidade	81
5.3.1	XRF	81
5.3.2	XRD	83
5.4	Discussões	87
6	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
	APÊNDICE A – Descrição do poço 1-OGX-101-MA	101
	APÊNDICE B – Tabela com os dados geoquímicos de TOC, TN, TOC/TN, TIC e TC.	104
	APÊNDICE C – Gráficos com os dados geoquímicos de TOC, TN, TOC/TN e TIC.	106
	APÊNDICE D – Difractogramas das amostras selecionadas ao XRD	110

1 INTRODUÇÃO

Em um mundo caracterizado por uma população de cerca de 8 bilhões de pessoas e cada vez mais dependente da tecnologia, a crescente demanda mundial por recursos energéticos e o aprimoramento de novas técnicas avançadas de exploração impulsionam pesquisas e trabalhos que possibilitam um desenvolvimento expressivo do cenário exploratório mundial de hidrocarbonetos. Desta maneira, as indústrias petrolíferas desenvolveram tecnologias que facilitaram a exploração dos reservatórios não convencionais como alvos alternativos e viáveis comercialmente para intensificar a produção de petróleo e de energia no mundo.

Neste contexto, as reservas não convencionais são conhecidas por serem sistemas independentes, onde uma mesma formação litológica pode funcionar como geradora, reservatório e/ou selante para acumulações de hidrocarbonetos. Meckel (2013) define que, de modo geral, os reservatórios não convencionais são aqueles que necessitam de algum método especial de estimulação para que se torne produtivo e comercial. Técnicas como o fraturamento hidráulico (*fracking*) e a perfuração direcional de poços permitiram que a exploração e produção desses sistemas (reservatórios de baixíssima permeabilidade ou de geradoras rúpteis) se tornassem viáveis, principalmente nos EUA.

No Brasil, atualmente, as bacias paleozoicas surgem como novas fronteiras exploratórias a serem desenvolvidas, em especial para acumulações de gás e de óleo nas suas típicas camadas espessas de folhelhos, ditos *shale gas* e *shale oil*, respectivamente. A Bacia do Parnaíba, portanto, apesar de ainda carecer de mais estudos sobre este tema, comprovou um potencial favorável para uma geração não convencional, baseada na transmissão de calor oriunda de intrusões de diabásio, sobretudo nos principais intervalos geradores da bacia com idades do Devoniano (Miranda, 2014).

Jarvie (1991) retrata que obter informações da rocha geradora pode ser fundamental para avaliar uma acumulação de hidrocarbonetos, visto que a geração de óleo ou gás está diretamente relacionada ao conteúdo de carbono, à qualidade e à evolução térmica desta rocha. No caso dos sistemas não convencionais, além de conferir a qualidade da rocha geradora, é imprescindível que se tenha o máximo de conhecimento a respeito da mineralogia da formação estudada, tendo em vista o seu nível de ruptibilidade (*brittleness*) para a avaliação do *fracking*. Portanto, este trabalho se propôs a avaliar o potencial não convencional

para *shale gas* da Fm. Pimenteiras no poço 1-OGX-101-MA, com base na aplicação de uma metodologia “rocha-química-perfil”.

Para atingir este objetivo, foram utilizados dados de rochas, cedidos pela antiga Parnaíba Gás Natural (PGN), atual ENEVA, e dados de poços fornecidos pela ANP. A fim de correlacionar os poços utilizados no trabalho, foram feitas reinterpretações litológicas da Fm. Pimenteiras com base nos perfis geofísicos e no perfil composto de cada poço. No caso do OGX-101, esta etapa contou ainda com a descrição das amostras de calha, dada a disponibilidade desses dados. Para a caracterização geoquímica do poço OGX-77, foi realizada uma interpretação dos dados laboratoriais de Carbono Orgânico Total e de Pirólise Rock-Eval, a partir dos cálculos sintéticos de TOC utilizando o método ΔLogR . No poço OGX-101, além da descrição de amostra de calha, foram realizadas análises de XRF, a fim de obter dados da composição química, e de XRD, para inferir a mineralogia. Cabe ressaltar que ambas as análises foram comparadas para se avaliar a composição mineralógica e estimar a ruptibilidade (*brittleness*). Por fim, a partir dos dados de rocha, foram obtidos teores de TOC e da razão TOC/TN em laboratório para auxiliar na caracterização da MO e no cálculo estimado do ΔLogR .

1.1 Objetivos

Os principais objetivos desse estudo foram:

- 1) Estimar o potencial da Fm. Pimenteiras como uma reserva prospectiva de *shale gas*, no poço 1-OGX-101-MA, localizado na área do Parque dos Gaviões;
- 2) Criar um fluxograma metodológico “rocha-química-perfil” eficiente, para estudos envolvendo intervalos de rochas geradoras a serem avaliadas como potenciais reservatórios não convencionais para *shale gas/shale oil*;
- 3) Contribuir com o conhecimento científico, a partir de um fluxo de trabalho específico, para capacitar novos estudos que favoreçam a exploração de gás natural no território brasileiro;

1.2 Motivação

A motivação obtida na construção deste trabalho está baseada na crescente demanda energética no cenário mundial, principalmente no Brasil. Desta forma, pesquisas que contribuam para a exploração dos recursos não convencionais podem potencializar as atividades exploratórias nas bacias maduras e na descoberta de novas fronteiras para intensificar a produção de óleo e gás no território brasileiro.

Em específico, a Bacia do Parnaíba apresenta um potencial favorável para a descoberta de novos sistemas petrolíferos na área do Parque dos Gaviões e, para se manter como uma grande produtora de gás natural em todo território nacional. Dados da ANP, apurados em 2021, apontam que esta bacia já ultrapassou a marca de 100 poços perfurados e que cinco campos do Parque dos Gaviões já figuram entre os 20 campos terrestres com maior produção de barris de óleo equivalente por dia no país (Figura 1). No cenário da produção de gás natural, a Bacia do Parnaíba representa cerca de 6 % da produção nacional, ocupando a quarta posição em relevância deste recurso (Figura 2). Já a Figura 3 retrata a importância econômica e estratégica, do ponto de vista da produção, que esta bacia representa atualmente no Brasil.

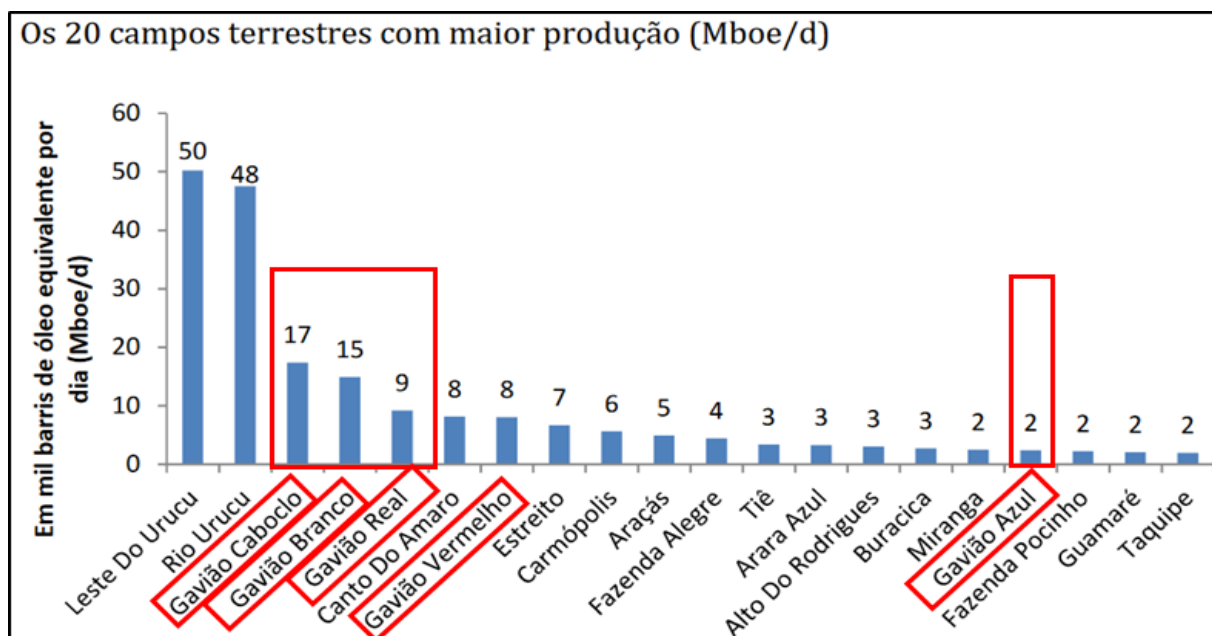


Figura 1 - Os 20 campos terrestres (*onshore*) com a maior produção nacional de óleo e gás por dia, com destaque para os cinco campos pertencentes ao Parque dos Gaviões. Fonte: Modificado de ANP (2021).

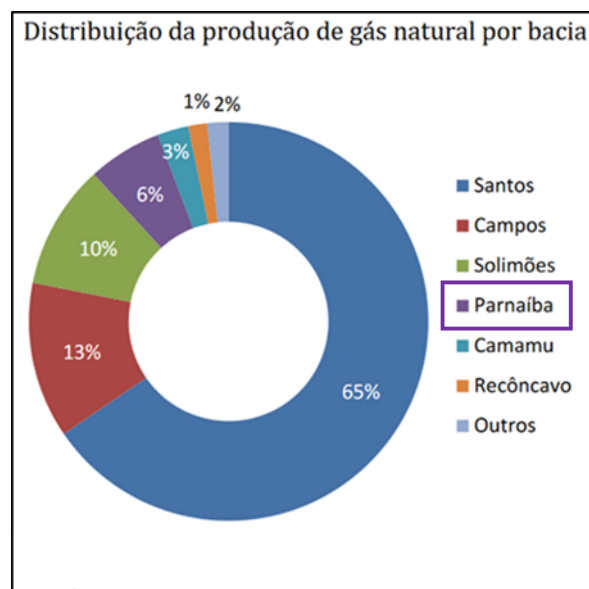


Figura 2 – Gráfico que demonstra a distribuição da produção de gás natural por bacia, no Brasil, com destaque para a Bacia do Parnaíba representando 6% da produção nacional. Fonte: Modificado de ANP (2021).

Produção de petróleo e gás natural por bacia				
Bacia	Petróleo (bbl/d)	Gás Natural (Mm³/d)	Produção Total (boe/d)	Nº Campos produtores
Santos	1.955.046	89.264	2.516.502	21
Campos	814.173	17.272	922.809	28
Solimões	15.621	13.774	102.258	6
Parnaíba	71	8.232	51.850	5
Potiguar	36.319	653	40.428	71
Recôncavo	24.177	2.067	37.175	66
Espírito Santo	16.367	945	22.310	35
Camamu	257	3.432	21.842	1
Sergipe	8.823	57	9.182	11
Alagoas	2.126	653	6.231	10
Tucano Sul	2,1	49	309	5
Barreirinhas	32	0,2	33	1
Total Geral	2.873.014	136.398	3.730.929	260

Figura 3 - Bacias sedimentares brasileiras com maiores produções de óleo e gás natural, com destaque para a Bacia do Parnaíba posicionada em quarta. Fonte: Modificado de ANP (2021).

2 GEOLOGIA REGIONAL: BACIA DO PARNAÍBA

2.1 Aspectos Gerais

A Bacia do Parnaíba (Figura 4) é classificada como uma bacia sedimentar intracontinental cratônica, localizada no nordeste brasileiro e com boa parte de sua sedimentação de idade paleozoica. Ela abrange uma área de cerca de 670.000 km² e ocupa parte dos estados de Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia, com registro de colunas ígneo-sedimentares que atingem 3.500 m de espessura no seu depocentro (Vaz *et al.*, 2007). Encontra-se posicionada entre as faixas de dobramentos que bordejam os crátons do Guaporé, São Luís e São Francisco (Góes *et al.*, 1990).

Em termos do arcabouço tectônico, a bacia é limitada a norte pelo Arco de Ferrer Urbano Santos, no qual a separa das bacias de São Luís e Barreirinhas na margem continental; a sul e a sudeste, pelo Arco Médio do São Francisco e pelas coberturas de idade pré-cambrianas; a noroeste, pelo Arco do Tocantins, na qual a separa da bacia de Marajó.

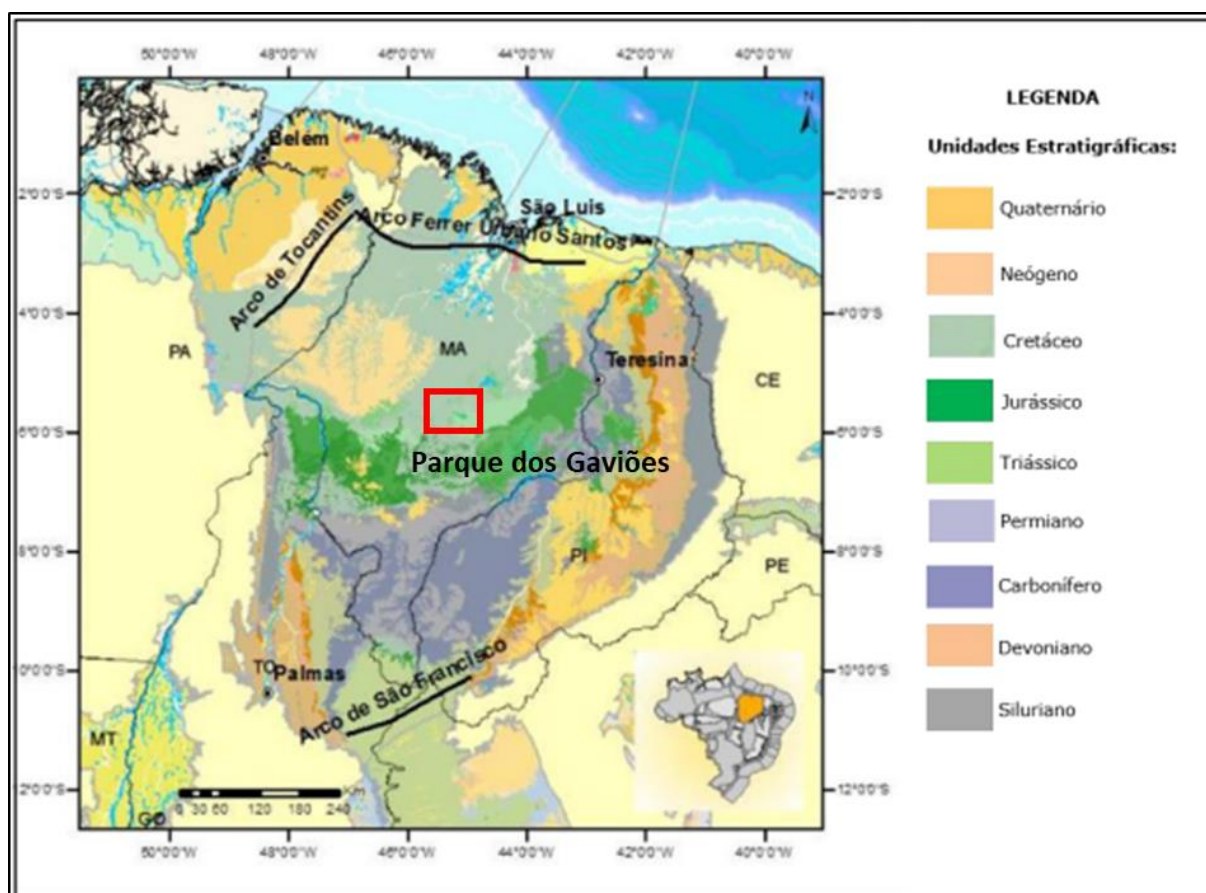


Figura 4 - Mapa geológico da Bacia do Parnaíba, com destaque para a localização do bloco exploratório do Parque dos Gaviões. Fonte: Modificado de Pimentel (2020).

O histórico de exploração de hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba (Figura 5) teve início na década de 1950, por meio de uma série de levantamentos e de trabalhos realizados pelo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), que permitiram a obtenção de levantamentos geológicos da superfície da bacia e dos primeiros poços perfurados. A partir da criação da Petrobrás, em 1953, e de suas campanhas exploratórias, um volumoso número de levantamentos e de dados geológicos e geofísicos foram adquiridos, de modo a intensificar os registros de mapeamentos geológicos da bacia, dados sísmicos e gravimétricos, além da perfuração de 25 poços exploratórios. Desta maneira, durante as décadas de 1960 e 1980, detectaram-se os primeiros indícios da acumulação de gás na bacia. Em virtude da complexidade dos sistemas petrolíferos atípicos da bacia e pelo pouco sucesso exploratório desde então, a mesma foi deixada de lado sem descobertas significantes.

Na década de 2000, no entanto, deu-se início a um aumento expressivo dos investimentos de pesquisa feitos pela ANP. Desde então, foram realizadas diversas rodadas de licitações para as atividades exploratórias na bacia (9^a, 11^a, 12^a, 13^a, 14^a e 15^a). Nessa ocasião, cerca de sete campos de gás natural foram descobertos entre 2010 e 2014, nos quais cinco já se encontram em produção (Gavião Caboclo, Gavião Real, Gavião Branco, Gavião Vermelho e Gavião Azul) e quatro em desenvolvimento (Gavião Preto, Gavião Branco Norte, Gavião Tesoura e Gavião Carijó), sobretudo naqueles que correspondem ao complexo do Parque dos Gaviões. Desde 2017, a Bacia do Parnaíba já é considerada a segunda maior produtora de gás em terra do Brasil, na qual corresponde desde então a aproximadamente 7% da produção nacional (Sumário Geológico da ANP, 2017).

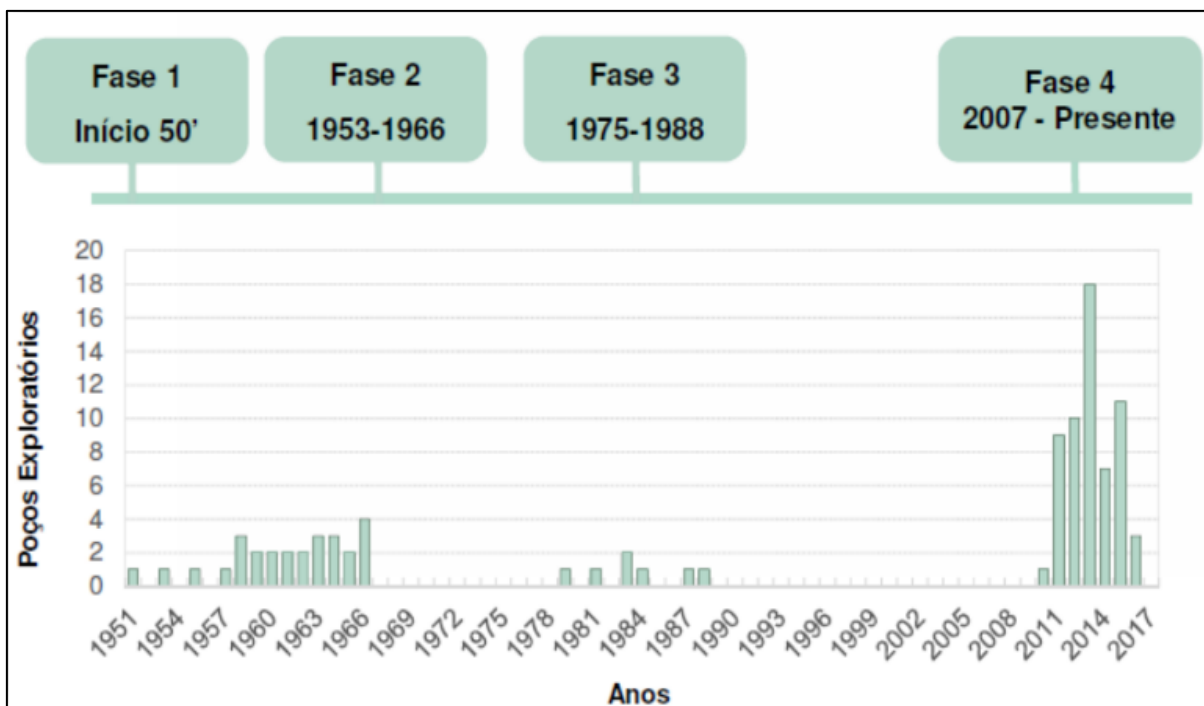


Figura 5 - Histórico exploratório em termos de poços perfurados na Bacia do Parnaíba desde a década de 50 até recentemente. Fonte: Sumário Geológico, ANP (2017), R15.

2.2 Arcabouço Tectônico

A Bacia do Parnaíba desenvolveu-se sobre um embasamento continental durante os estágios de estabilização da Plataforma Sul-Americana. Segundo Almeida & Carneiro (2004), a subsidência inicial da bacia está relacionada com as deformações e os eventos térmicos pós-orogênicos do Ciclo Brasileiro. Portanto, estruturalmente, estudos indicam que a bacia foi formada como resultado de uma subsidência termal flexural, a partir do final do Ordoviciano, de forma gradativa e muito lenta, aparentemente controlada pelo Lineamento Transbrasiliiano e pelo Picos-Santa Inês, ambos herdados do Pré-cambriano (Araujo, 2017).

Por correlação com os litotipos existentes nas faixas de dobramentos, maciços medianos e outras entidades complexas situadas nas bordas ou proximidades da Bacia do Parnaíba se deduz que o embasamento dessa bacia é constituído de rochas metamórficas, ígneas e sedimentares, cujas idades abrangem desde o Ordoviciano; porém, possivelmente, predominem rochas formadas entre o final do Proterozoico e o início do Paleozoico, que correspondem ao tempo de consolidação dessa plataforma (Vaz *et al.*, 2007). As unidades sedimentares que compõem o embasamento da bacia são a Formação Riachão e o Grupo Jaibaras, constituídas por rochas continentais que preenchem as estruturas grabeniformes. A

Figura 6 trata de esquematizar uma seção geológica da Bacia do Parnaíba, destacando a presença da Zona de Falha Transbrasiliana e as demais zonas de falhas que atravessam as Sequências litoestratigráficas que preenchem a coluna ígneo-sedimentar da bacia.

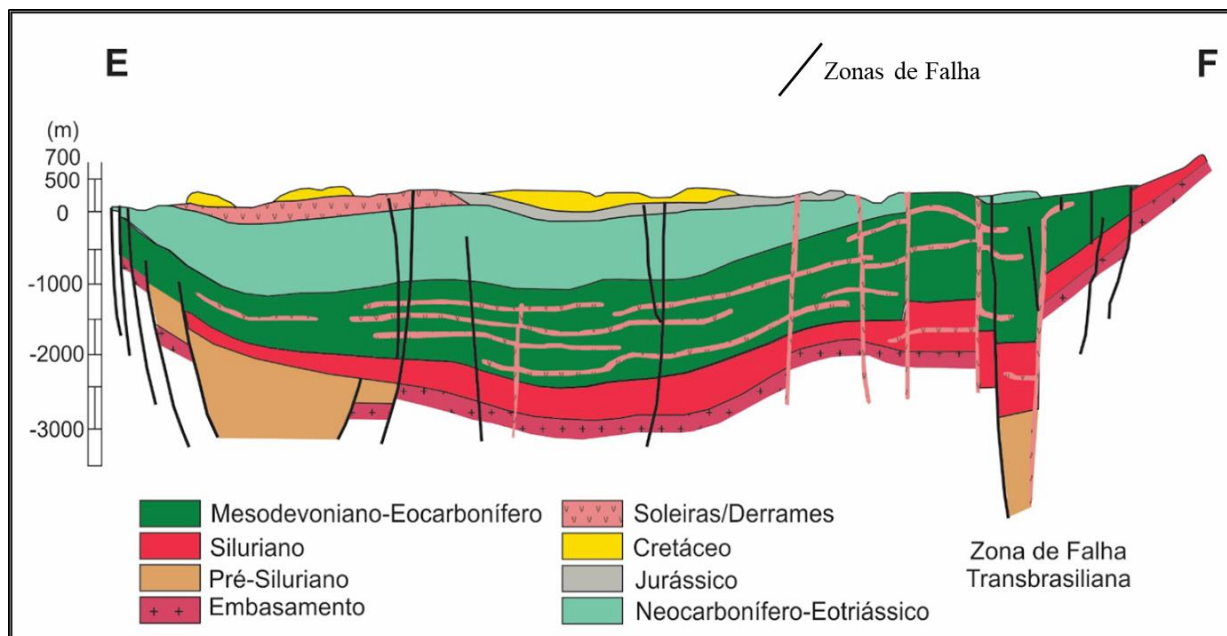


Figura 6 - Seção Geológica esquemática E - F da Bacia do Parnaíba, destacando a presença e a importância das zonas de falha no preenchimento da coluna ígneo-sedimentar da bacia. Fonte: Modificado de Ciocari & Misuzaki (2019).

2.3 Litoestratigrafia

Estudos litoestratigráficos apontam que a sedimentação da Bacia do Parnaíba ocorreu em cinco grandes sucessões deposicionais entre o Siluriano e o Cretáceo (Figura 7), sendo três de idade paleozoica (Vaz *et al.*, 2007; Góes, 1994; Góes, 1990), e duas de idade mesozoica, classificadas de acordo com a litoestratigrafia: Sequência Siluriana, Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera, Sequência Neocarbonífera-Eotriássica, Sequência Jurássica e Sequência Cretácea (Vaz *et al.*, 2007). Segundo Almeida & Carneiro (2004), o fator primordial no controle dos ciclos transgressivos-regressivos e, consequentemente, das discordâncias que definem os limites de cada supersequência foi a curva de eustasia.

Aguar (1971) identificou outras duas unidades estratigráficas que estão associadas aos eventos magmáticos Mosquito, de idade Jurássica, caracterizada como derrames e diques que afloram na porção ocidental, e Sardinha, de idade Cretácea, descrita como diques e soleiras

presentes na borda oriental da Bacia do Parnaíba. A caracterização litoestratigráfica de ambas as unidades ainda se mostra de alta complexidade e de difícil diferenciação. No entanto, a importância dessas rochas magmáticas desperta cada vez mais interesse das companhias de petróleo devido à importância já comprovada nos sistemas petrolíferos conhecidos na bacia e que as apontam como componentes fundamentais em acumulações de gás recentemente descobertas.

2.3.1 Sequência Siluriana

A Sequência Siluriana corresponde a um ciclo transgressivo-regressivo completo. Está depositada sobre as rochas do embasamento Proterozoico e é registrada praticamente por toda a extensão da bacia, em subsuperfície. A unidade litoestratigráfica a qual está representada é o Grupo Serra Grande, composta pelas formações Ipu, Tianguá e Jaicós.

A Formação Ipu, a unidade mais antiga, apresenta espessura máxima de 350 metros e é descrita por arenitos com seixos e conglomerados com matrizes areno-argilosas, além da presença de matacões de quartzo, diamictitos e de arenitos finos a grossos. As estruturas sedimentares mais abundantes são as estratificações cruzadas acanaladas e tabulares. As rochas dessa unidade foram depositadas numa grande variedade de ambientes, de glacial proximal e glacio-fluvial, a leques ou frentes deltaicos. (Caputo, 1984 in Vaz *et al.*, 2007). Concordantemente sobreposta à Formação Ipu, a Formação Tianguá atinge espessuras máximas de 200 metros e é caracterizada por folhelhos cinza-escuros bioturbados depositados em ambiente de plataforma rasa (Góes & Feijó, 1994 in Vaz *et al.*, 2007). Esta unidade representa uma superfície de inundação máxima e outro potencial gerador da bacia. O intervalo regressivo dessa sequência é representado pela Formação Jaicós, na qual predominam os arenitos grossos, mal selecionados e conglomerados cinza-esbranquiçados depositados por sistemas fluviais, deltaicos e plataformais, em ambientes continentais, transicionais e marinhos (Góes & Feijó, 1994).

2.3.2 Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera

A Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera corresponde, litoestratigraficamente, ao Grupo Canindé (formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti). Os estratos desta sequência foram depositados discordantemente aos estratos da sequência mais antiga (Siluriana). A deposição das camadas desta sequência se estende por quase toda a área da bacia, em subsuperfície, porém também são registrados afloramentos das mesmas nas regiões leste e sudoeste.

A Formação Itaim é caracterizada por arenitos finos a médios com grãos subarredondados, bem selecionados e com alta esfericidade, além de intercalações de folhelhos bioturbados na base dessa unidade. Na Formação Pimenteiras, alvo de interesse

deste trabalho, prevalece a presença de folhelhos escuros ricos em matéria orgânica, que representam o evento de maior transgressão marinha na bacia (Vaz *et al.*, 2007). Já na Formação Cabeças predominam os arenitos que foram depositados em ambiente plataformar sob influência de correntes de marés. Além disso, a ocorrência de diamictitos e de pavimentos e seixos estriados denotam influências glaciais e periglaciais (Caputo, 1984). Em alguns blocos exploratórios, esses arenitos são considerados potenciais reservatórios da Bacia do Parnaíba, enquanto que em alguns campos, já compõem o sistema petrolífero Pimenteiras-Cabeças (!).

A Formação Longá consiste de folhelhos escuros e parte arroxeados, parte laminados e bioturbados, de ambiente plataformar dominado por tempestade (Góes & Feijó, 1994). Segundo Lima & Leite (1978, *apud* Vaz *et al.*, 2007), comumente ocorrem em sua porção média pacotes de arenito laminado de coloração cinza-claro a branco. Por fim, a unidade mais recente dessa sequência é a Formação Poti, composta por arenitos esbranquiçados, com lâminas de siltito subordinadas, associados a deltas e a planícies de maré. Esta unidade compõe o sistema petrolífero Pimenteiras-Poti (!).

O encerramento do ciclo deposicional do Grupo Canindé é demarcado por uma notável discordância regional associada por Góes *et al.* (1990), Góes & Feijó, (1994) e Vaz *et al.* (2007) à Orogenia Eo-Herciniana. O contato erosivo desta sequência com as camadas sobrejacentes ocorre de maneira discordante e alguns autores defendem um evento regressivo de extensão global como responsável (Caputo, 1984, in Vaz *et al.*, 2007).

2.3.3 Sequência Neocarbonífera-Eotriássica

A Sequência Neocarbonífera-Eotriássica foi designada por Góes & Feijó (1994) como correspondente ao terceiro grande ciclo sedimentar da bacia, estando sobreposta discordantemente à Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera. A unidade litoestratigráfica a qual está relacionada é composta pelo Grupo Balsas (formação Piauí, Pedra de Fogo, Motuca e Sambaíba). Em superfície, ocorre principalmente nas regiões centro-sul e parte das regiões oeste e leste-nordeste da bacia. No entanto, em subsuperfície, apesar da longa extensão, registra-se também uma alta taxa erosiva em alguns locais de borda da sinéclise.

A Formação Piauí é composta por rochas que demarcam o início da deposição do Grupo Balsas durante o Pensilvaniano e denotam-se de arenitos intercalados com folhelhos. Lima & Leite (1978) interpretaram que tais estratos foram depositados a partir de um ambiente fluvial com contribuição eólica e de breves incursões marinhas, sob condições de clima semiárido a desértico. De idade permiana, a Formação Pedra do Fogo é caracterizada por uma enorme variedade de rochas, com presença de sílex, calcário oolítico e pisolítico, eventualmente estromatolítico, intercalado com arenitos finos a médios, folhelhos, siltitos, anidritas e por vezes dolomitos. Segundo Góes & Feijó (1994), as rochas desta formação estão associadas a um ambiente marinho raso a litorâneo, com regiões de planícies de sabkha.

A Formação Motuca é composta predominantemente por siltitos, arenitos e folhelhos, porém em menor proporção, são encontrados alguns registros de anidrita e raros calcários depositados em condições desérticas. A unidade de topo da sequência, a Formação Sambaíba, estratigraficamente, é representada por arenitos com granulometria fina a média e estratificação cruzada associados a ambientes eólicos e áridos. Portanto, esta formação marca a intensa desertificação do megacontinente Pangea, durante o Triássico, devido a condições de restrição dos mares (Abrantes Júnior & Nogueira, 2013). Segundo Vaz *et al.*, (2007), o topo da formação é recoberto por rochas de derrame basáltico.

2.3.4 Sequência Jurássica

A Sequência Jurássica é constituída unicamente pela Formação Pastos Bons, na qual prevalecem arenitos nas partes basais e superiores dos estratos, além da intercalação com folhelhos e siltitos nas porções intermediárias da unidade. A deposição dessa sequência estaria relacionada à subsidência causada pela soma do peso litostático dos derrames basálticos da Formação Mosquito e da carga sedimentar existente (Góes *et al.*, 1990). O fim dessa sequência seria resultado de processos tectônicos associados à abertura do Atlântico Equatorial (Vaz *et al.*, 2007).

2.3.5 Sequência Cretácea

A Sequência Cretácea é apontada como reflexo da ruptura do Gondwana e abertura do oceano Atlântico. Nesta fase, estudos indicam que os depocentros da bacia deslocaram-se da região central para as regiões norte e nordeste nas extremidades da bacia. Neste caso, a

unidade litoestratigráfica é composta pelas formações Corda, Codó, Grajaú e Itapecuru. O contato erosivo dessa quinta supersequência sedimentar com os estratos mais antigos ocorre de maneira discordante.

A Formação Corda é caracterizada basicamente por arenitos castanhos-avermelhados muito finos a médios e com estratificações cruzadas que se submetem a ambientes deposicionais desérticos. Quando ocorrem sobrepostos a basaltos é abundante a presença de fragmentos dessa rocha como arcabouço (Vaz *et al.*, 2007). Na Formação Grajaú, predominam arenitos creme-esbranquiçados, finos a conglomeráticos, subangulosos a angulosos e mal selecionados. Assim como na formação subjacente, eventualmente, encontram-se clastos basálticos associados às camadas de arenito.

A Formação Codó é composta por folhelhos pretos e betuminosos com intercalações de calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenitos de idade Aptiano-Albiano. Rossetti *et al.* (2001b) declaram que a Formação Codó (Neo-aptiano ao Eo-albiano) foi depositada em ambientes marinho raso, lacustre e flúvio-deltaico. A Formação Itapecuru constitui-se fundamentalmente de arenitos com ocorrência subordinada de pelitos e arenitos conglomeráticos depositados por sistemas fluviais, lagunares e de maré. Num contexto mais amplo, a gênese dos depósitos das Formações Grajaú, Codó e Itapecuru estaria associada à movimentação tectônica ou ao processo de separação dos continentes sul-americano e africano no Cretáceo (Vaz *et al.*, 2007).

Com idade correspondente ao Eocretáceo e relacionado à abertura do oceano Atlântico Sul, grandes eventos magmáticos alcalinos foram observados na Bacia do Parnaíba. Além das sequências sedimentares, o registro de diques de diabásio e de soleiras que intrudiram significativamente nas rochas do Grupo Canindé sugere uma unidade litoestratigráfica distinta dos derrames da Formação Mosquito. Vaz *et al.* (2007) denominaram tal unidade como Formação Sardinha, representada por basaltos pretos e roxos. Segundo Zalán (2004), os derrames da Formação Sardinha são correlatos aos eventos magmáticos da Formação Serra Geral, na Bacia do Paraná. É importante ressaltar que a presença das rochas magmáticas tem sido fator fundamental para o trapeamento e para a maturação térmica dos folhelhos ricos em MO e, conseqüente, para o surgimento de sistemas petrolíferos atípicos, tendo em vista o baixo gradiente geotérmico da bacia devido o soterramento (Magoon & Dow, 1994).

A Figura 8 ilustra uma representação dos *plays* exploratórios para acumulação de gás, em sistemas petrolíferos atípicos, na área do Parque dos Gaviões, dando destaque a Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera (foco de interesse deste estudo).

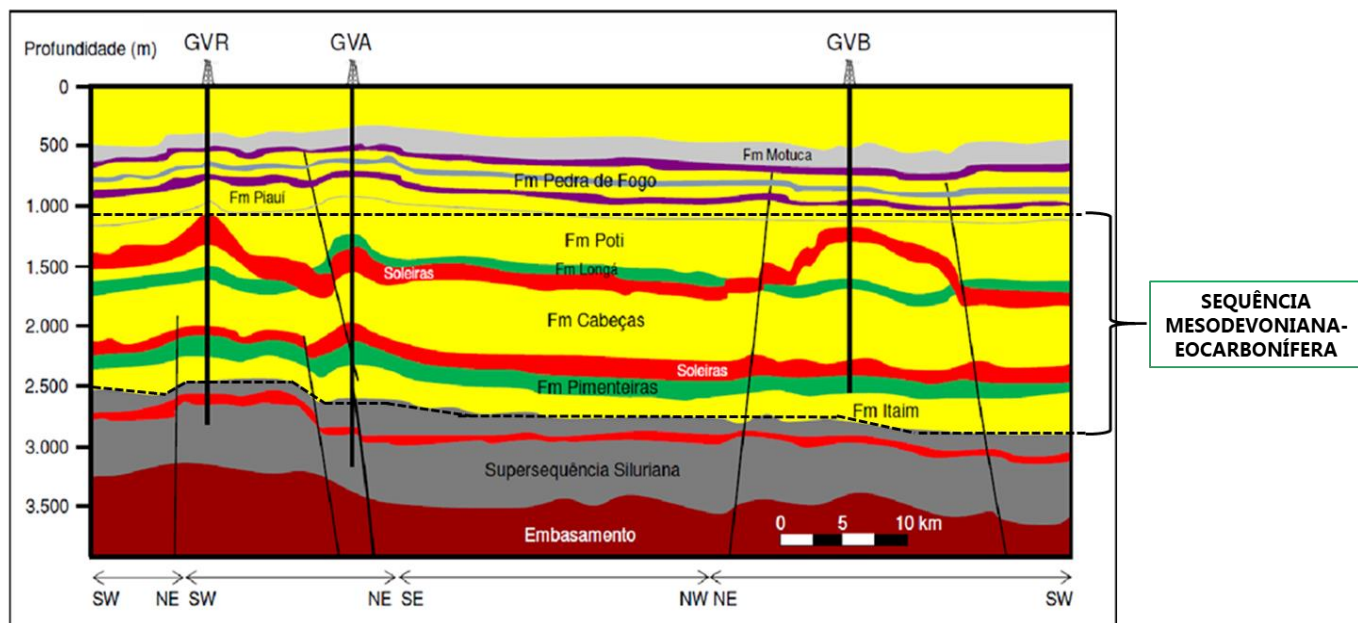


Figura 8 - Representação dos *plays* da Bacia do Parnaíba na área do Parque dos Gaviões associados aos principais sistemas petrolíferos atípicos. Fonte: Modificado de Calonio (2020) *apud* Abelha (2013) in Sumário Geológico, ANP (2015), R13.

2.4 Geologia Local - Formação Pimenteiras

Como foco principal deste trabalho, a Formação Pimenteiras compõe o Grupo Canindé, o qual representa a segunda unidade litoestratigráfica na evolução tectonosedimentar da Bacia do Parnaíba, a Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera (Vaz *et al*, 2007). Muitos autores defendem que esta sequência sedimentar possa ser resultado de ao menos dois ciclos transgressivos-regressivos completos da eustasia, durante a segunda fase de sinéclise no desenvolvimento da bacia.

A Formação Pimenteiras corresponde ao mais importante episódio de transgressão registrado na bacia, responsável pela deposição de significativos pacotes de folhelhos radioativos pretos e cinzas, localmente bioturbados, ricos em matéria orgânica e intercalados com delgadas camadas de arenito e siltito, ambos associados a um ambiente de plataforma rasa dominada por tempestades (Vaz *et al*, 2007). Baseado em conceitos modernos de Estratigrafia de Sequência (Van Wagoner *et al*, 1990), Young (2006) subdividiu esta unidade

em 7 sequências de 4º e 5º ordem, onde também representam ciclos regressivos-transgressivos em ambiente de mar raso dominado por tempestades, porém com influência deltaica. O conteúdo fossilífero encontrado aponta predominantemente a presença de palinomorfs e fitoclastos com matéria orgânica amorfa (Souza, 2007).

Rodrigues (1995) identificou matéria orgânica dos tipos II e III presentes na Fm. Pimenteiras e valores de TOC médio em torno de 2,5% e máximo de 6%, demonstrando o excelente potencial gerador. Já no caso da maturação térmica, dados da Reflectância de Vitritina apontaram um aumento progressivo nos folhelhos em direção ao contato com as rochas intrusivas, apresentando valores acima de 3,0 Ro% em regiões com metamorfismo de contato. Miranda (2014) observou um baixo índice de hidrogênio (IH) nesta formação, variando entre 6 e 50 mg HC/g TOC. Desta forma, a Formação Pimenteiras é apontada como principal intervalo gerador da bacia e, conseqüentemente, aquele com maior potencial para acumulações do tipo *shale gas* (Miranda, 2014).

Mussa *et al.* (2021) destaca que a Formação Pimenteiras, avaliada em três poços distintos, apresenta potencial para geração de bom a excelente, com querogênio dos tipos II e III, mas principalmente do tipo III, favorável a geração de gás. Além disso, dados de maturação adquiridos no mesmo trabalho apontaram conteúdo orgânico imaturo a maturo (Figura 9), porém que retrataram incongruências entre dados de Pirólise Rock-Eval e de Reflectância de Vitritina. Uma das justificativas para este efeito consistiu na possível relação deste resultado com uma contaminação por fluidos de perfuração em folhelhos, assim como relatado por Clementz (1979), Peters (1986), Bordenave *et al.* (1993) e Ade (2000).

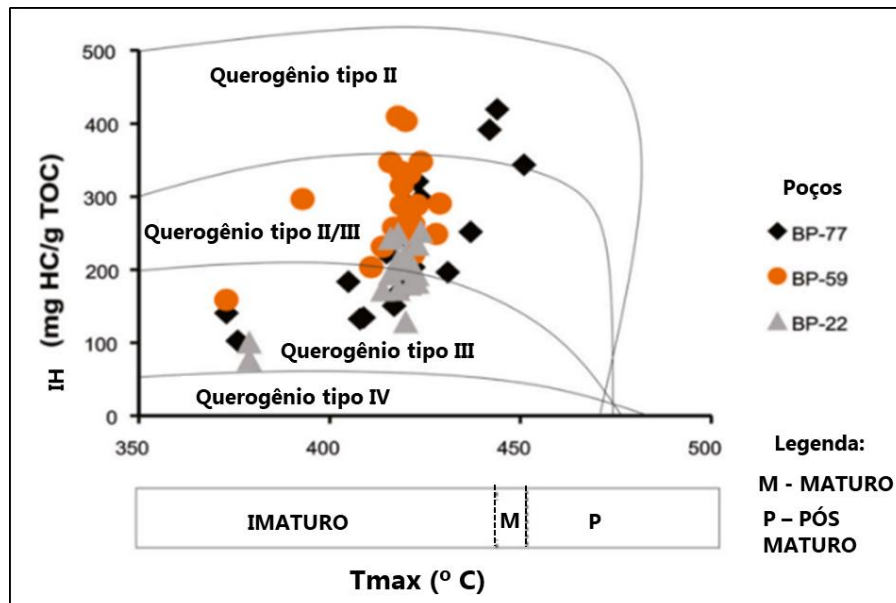


Figura 9 - Gráfico IH x Tmax apresentando os principais tipos de quetogênio e o grau de maturação térmica das amostras da Fm. Pimenteiras para cada poço analisado. Fonte: Modificado de Mussa *et al.* (2021).

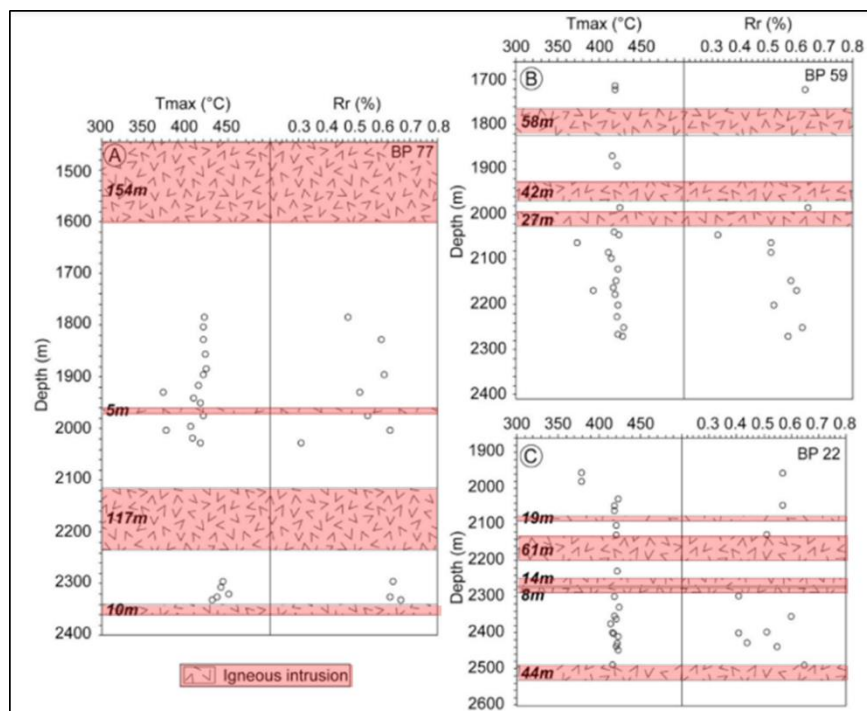


Figura 10 - Gráfico que correlaciona dados de Tmax (°C) e de Reflectância de Vitritina (Rr%) nos três poços estudados, com destaque para os valores de espessura das soleiras. Fonte: Modificado de Mussa *et al.* (2021).

Vale o destaque de que esta formação é responsável por compor o sistema Pimenteiras-Cabeças (!), do Devoniano, além de outros como Pimenteiras-Poti (!) e Pimenteiras-Piauí (!). Os intervalos desta formação podem assumir espessuras superiores a

500 metros e profundidades de 2500 metros nas regiões de depocentro. Já os diques e soleiras dos eventos magmáticos das formações Mosquito e Sardinha assumem papéis fundamentais, não somente na maturação térmica do querogênio, mas também no trapeamento dos *plays* exploratórios da bacia, principalmente no Complexo do Parque dos Gaviões (Figura 11), compondo sistemas petrolíferos ígneo-sedimentares (Eiras & Wanderley Filho, 2003) também denominados como sistemas petrolíferos atípicos (Magoon & Dow, 1994).

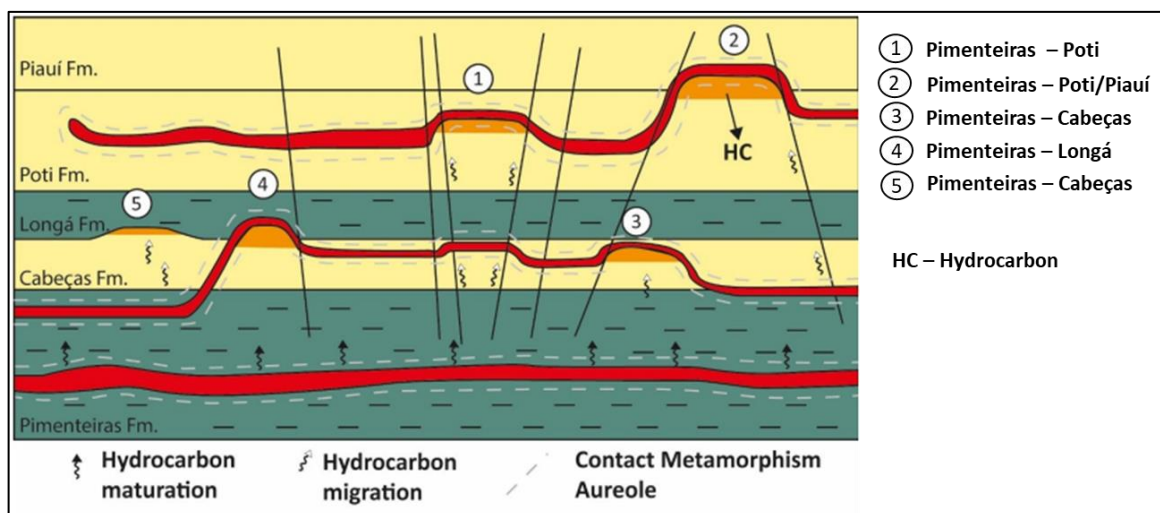


Figura 11 - Representação do modelo de alguns *plays* da Bacia do Parnaíba, na área do Parque dos Gaviões, associados aos principais sistemas petrolíferos atípicos. Fonte: Modificado de Lopes (2019).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será abordada a fundamentação teórica por trás dos conceitos técnicos e dos métodos que foram empregados no desenvolvimento deste trabalho. Diante do objetivo de se criar um fluxograma metodológico “rocha-química-perfil” consistente e eficaz, a proposta técnica tem como foco o estudo de intervalos de rochas geradoras a serem avaliadas como potenciais reservatórios não convencionais para *shale gas*.

3.1 Rochas Geradoras

As rochas geradoras de hidrocarbonetos são definidas como rochas sedimentares de granulação fina, ricas em matéria orgânica, que apresentam quantidade, qualidade e maturação térmica adequada para geração (Peters & Cassa 1994). Além disso, essas rochas

devem possuir capacidades para gerar e expelir quantidades de hidrocarbonetos suficientes para que se forme uma acumulação atrativa de óleo e/ou de gás.

Os folhelhos representam a litologia que mais se encaixa nos parâmetros sedimentares, petrofísicos e paleodeposicionais para que se desenvolva um intervalo gerador de hidrocarboneto. Isto se dá em virtude de serem depositados por decantação e associados muitas vezes a restos de materiais orgânicos. Tissot & Welte (1984) defendem que, para caracterizar o potencial de geração de uma rocha, é necessário que seja realizada uma avaliação dos parâmetros de qualidade, quantidade e grau de maturação da matéria orgânica presente no alvo exploratório.

Portanto, desta forma, as litofacies para rocha geradora devem ser depositadas em ambientes anóxicos e de baixa energia, com condições de preservação da matéria orgânica (Silva, 2007). A partir dessas condições, é então permitido o estudo dos teores de carbono orgânico total (TOC), o tipo de querogênio que será transformado em HC e, por fim, o grau de maturação térmica que esteja ou foi submetida essa matéria orgânica.

3.1.1 Conteúdo de Carbono Orgânico Total (TOC)

Na caracterização geoquímica das rochas geradoras, o conteúdo de Carbono Orgânico Total (TOC) corresponde a um valor percentual que indica a quantidade de matéria orgânica inserida e preservada nas amostras de rocha. O TOC geralmente é composto por frações solúveis (betume) ou insolúveis (querogênio) da matéria orgânica, em solventes orgânicos, como produtos de processos diagenéticos durante sua evolução térmica (Dow, 1998).

As rochas sedimentares costumam apresentar teores de carbono orgânico total (TOC) inferiores a 1,0 %. No entanto, para ser considerada rocha geradora, os folhelhos devem conter no mínimo 1,0% de teor de TOC, enquanto que os calcários apresentam em torno de 0,6% (Tissot & Welte, 1984). Estes mesmos autores avaliam um valor mínimo de 0,5% de TOC para que uma rocha seja considerada potencialmente geradora de hidrocarboneto.

3.1.2 Qualidade da Matéria Orgânica

A qualidade da matéria orgânica presente nas rochas corresponde ao tipo de querogênio encontrado e aos processos de conservação a qual foi submetida. O termo querogênio se refere ao conteúdo de matéria orgânica que foi preservado, oriundo de um paleoambiente, e que passou por processos diagenéticos durante sua maturação. Portanto, conhecer os possíveis paleoambientes deposicionais, nos quais serviram como fonte do material orgânico, é uma etapa muito importante na caracterização geoquímica das rochas geradoras.

Estudos indicam que o tipo de querogênio está associado à origem da matéria orgânica e, conseqüentemente, ao conteúdo inicial de hidrogênio e de oxigênio da matéria orgânica precursora. Logo, existem determinadas condições paleoambientais favoráveis a gerar cada tipo de querogênio. Demaison & Moore (1980) argumentam que fatores como condições oxirredox do ambiente, circulação de água, produtividade da matéria orgânica, ação microbiana e taxa de sedimentação são preponderantes no grau de preservação da matéria orgânica. Diante disso, ambientes subaquáticos são considerados particularmente mais propícios à preservação da M.O. por serem mais pobres em oxigênio, de modo a conservar melhor o conteúdo orgânico.

Além da caracterização paleoambiental, o tipo de querogênio também pode ser considerado um indicador sobre o tipo de hidrocarboneto a ser gerado: óleo, condensado ou gás. Desta maneira, é feito um balanço entre as quantidades de hidrogênio e de oxigênio em razão do carbono formador da matéria orgânica. Este modelo é mais bem esquematizado através do diagrama de Van Krevelen (Figura 12), responsável por classificar os tipos de querogênio conforme as razões H/C e O/C encontradas.

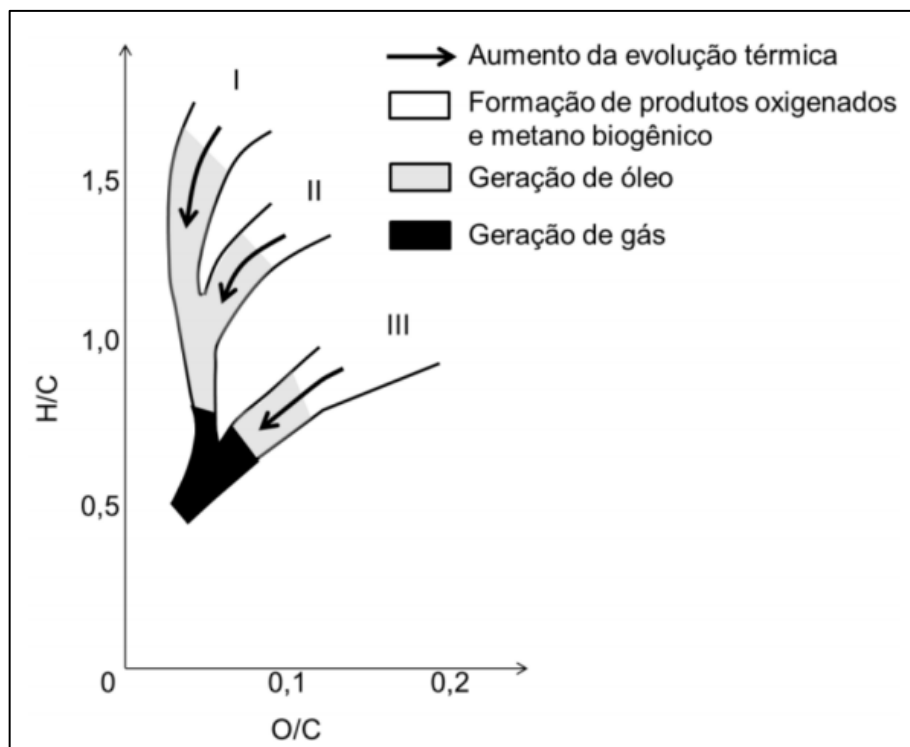


Figura 12 - Diagrama de Van Krevelen destacando os tipos de querogênio (I, II e III) de acordo com as razões H/C e O/C e seus principais produtos. Fonte: Modificado de Tissot & Espitalié (1975).

Os tipos querogênicos são classificados por Tissot & Welte (1978) da seguinte maneira:

Tipo I: Possui alta razão de H/C ($> 1,5$) e baixa razão O/C ($< 0,1$). Normalmente esse tipo é resultante da deposição de algas em ambientes lacustres enriquecidos por ação microbiana. Possui alto potencial para geração de óleo.

Tipo II: Também possui razão H/C relativamente alta e baixa razão O/C. Proveniente, sobretudo, de ambientes marinhos redutores e com teores de S médios a altos. Pode ser formado também a partir da biodegradação do querogênio do tipo I. Possui potencial para geração de óleo, mas em volume menor do que o querogênio do tipo I.

Tipo III: Possui baixa razão H/C (< 1) e alta razão O/C (0,2 ou 0,3). É derivado de material continental, como os vegetais terrestres, pobres em H. Possui potencial para geração de gás.

Tipo IV: Possui razão H/C e razão O/C muito baixas. Trata-se do caso onde a oxidação do querogênio foi muito intensa, com características pós-deposicionais. Não apresenta nenhum potencial para geração de petróleo, logo não está representado na Figura 9.

3.1.3 Maturação Térmica

O processo de geração de hidrocarbonetos está estritamente relacionado às etapas de evolução térmica da matéria orgânica, sejam elas durante o soterramento dos sedimentos ou por intrusões ígneas (Magoon & Dow, 1994; Schutter, 2003). Neste caso, o grau de maturação térmica corresponde às mudanças e as condições de temperatura, pressão e de tempo geológico às quais o querogênio esteve submetido (Tissot & Welte, 1978). A Reflectância de Vitrinita (Ro%) é uma das técnicas mais utilizadas para se medir dados deste tipo. A medida é utilizada, principalmente, para classificar se uma rocha geradora está ou não na janela de geração de hidrocarbonetos ou, de outra maneira, se ela está ou esteve madura para a geração de óleo ou gás.

O processo de maturação pode ser dividido em três fases com intervalos distintos de temperaturas, nos quais encontra-se a matéria orgânica imatura (diagênese), madura (catagênese) ou supermadura/senil (metagênese). A Figura 13 esquematiza a evolução térmica da matéria orgânica.

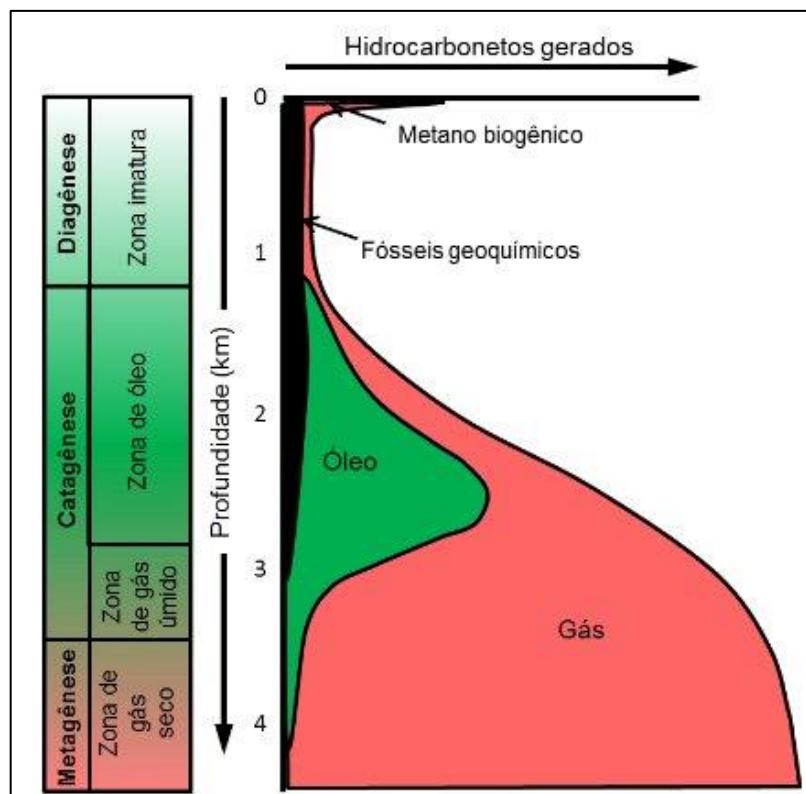


Figura 13 - Esquema da geração de hidrocarboneto, em função da profundidade e temperatura, destacando cada fase de maturação térmica. Fonte: Modificado de Tissot *et al.* (1974).

3.1.3.1 Diagênese

A diagênese é conhecida como a fase inicial da geração, logo após os primeiros anos de soterramento, e ocorre sob temperaturas de até 50°C (Libes 2009). Durante esta etapa, os agentes microbianos são os principais responsáveis pela decomposição da matéria orgânica (ainda imatura) e pela geração de metano, como seu produto principal. Portanto, considera-se uma fase apenas com geração de gás biogênico.

3.1.3.2 Catagênese

O aumento gradativo do soterramento das camadas contribui diretamente para dados de temperatura mais elevados. Neste contexto, caracteriza-se a catagênese, a fase mais importante para a geração de óleo, e representa a evolução térmica do querogênio com o aumento do soterramento (Dow, 1977). O intervalo de temperatura atuante costuma ser na ordem de 50° a 150°C, porém atinge uma boa qualidade em torno de 70° C. Tem como resultados hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Com o aumento da pressão litostática e da temperatura é possível ainda notar a formação de gás úmido.

3.1.3.3 Metagênese

O estágio de metagênese da matéria orgânica compreende o estágio mais evoluído do querogênio e ocorre anterior ao metamorfismo, com temperaturas que variam de 150 a 200°C (Tissot & Welte, 1984). Os efeitos desta etapa são registrados somente em grandes profundidades e representa a última fase significativa de alteração termal do material orgânico (Hunt, 1996). Com altas temperaturas e pressões, a matéria orgânica encontrada é senil, representada apenas por metano (gás seco) e por carbono orgânico residual (Tissot & Welte, 1984).

3.1.3.4 Maturação Térmica por Rochas Ígneas

Além da maturação através do processo de soterramento dos sedimentos, as ocorrências de intrusões ígneas, por meio de diques e soleiras, são também identificadas como eventos geológicos capazes de emanar calor para as rochas encaixantes (ricas em matéria orgânica) em suas proximidades, contribuindo para que esse material atinja temperaturas dentro da janela de geração (Rodrigues, 1995) e, portanto, caracterize sistemas petrolíferos definidos como sistemas atípicos de geração (Magoon & Dow, 1994).

Os estudos desenvolvidos para melhor compreender este processo de geração se dão, principalmente, em auréolas de metamorfismo, que podem ser úteis no entendimento da extensão do efeito térmico das intrusivas sobre a matéria orgânica. Schiuma (1988) concluiu que o efeito térmico das intrusivas sobre a maturação da matéria orgânica atinge, em camadas subjacentes, uma distância igual à espessura do corpo intrusivo e, em camadas sobrejacentes, o dobro dessa espessura. Por outro lado, estudos como Alves & Rodrigues (2002) concluíram que esse fenômeno de diversos fatores: mineralogia das rochas encaixantes, espessura e temperatura da intrusiva, profundidade em que se deu a intrusão, composição dos fluidos disponíveis, entre outros.

Esse tipo de maturação do querogênio desempenha papel fundamental na geração de hidrocarbonetos em bacias sedimentares onde o gradiente geotérmico, por efeito do soterramento, não atingiu adequadamente a evolução térmica e maturação da matéria orgânica. Bacias paleozoicas como, Solimões e Parnaíba, são bacias que representam esse modelo. Nesses casos, o efeito térmico dos corpos ígneos ocorre em intervalos correspondentes ao Siluriano, Devoniano e Permiano, devido a grandes eventos magmáticos reconhecidos, com idades em torno de 200 Ma e de 130 Ma, relacionados aos mesmos. Para o presente trabalho, essa análise é realizada na Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera, onde está inserido o intervalo da Formação Pimenteiras.

3.2 Reservatórios Não Convencionais

As reservas não convencionais tratam-se de modelos de sistemas petrolíferos onde, elementos fundamentais como rocha geradora, reservatório e selante podem se agrupar em uma única, ou mesmo poucas, unidades litológicas (Figura 14). Além disso, parâmetros petrofísicos como baixíssima permeabilidade e baixa porosidade são fatores que contribuem para esse tipo de sistema. Suárez (2012) constatou que rochas com porosidades inferiores a

10% e permeabilidades inferiores a 0,1 mD são mais favoráveis a reservatórios não convencionais.

Segundo Monteiro (2011), rochas como arenitos e carbonatos fraturados com alta porosidade e permeabilidade são identificadas como potenciais reservatórios convencionais. Por outro lado, rochas como folhelhos, ricos em matéria orgânica, costumam apresentar porosidades e, principalmente, permeabilidades baixas suficientes para servirem, além de geradora, como reservatório e até mesmo selo ou trapa, devido a não expulsão total ou parcial do hidrocarboneto gerado. Desta maneira, muitos reservatórios não convencionais são formados por camadas de folhelhos radioativos e conhecidos como *shale oil* ou *shale gas*.

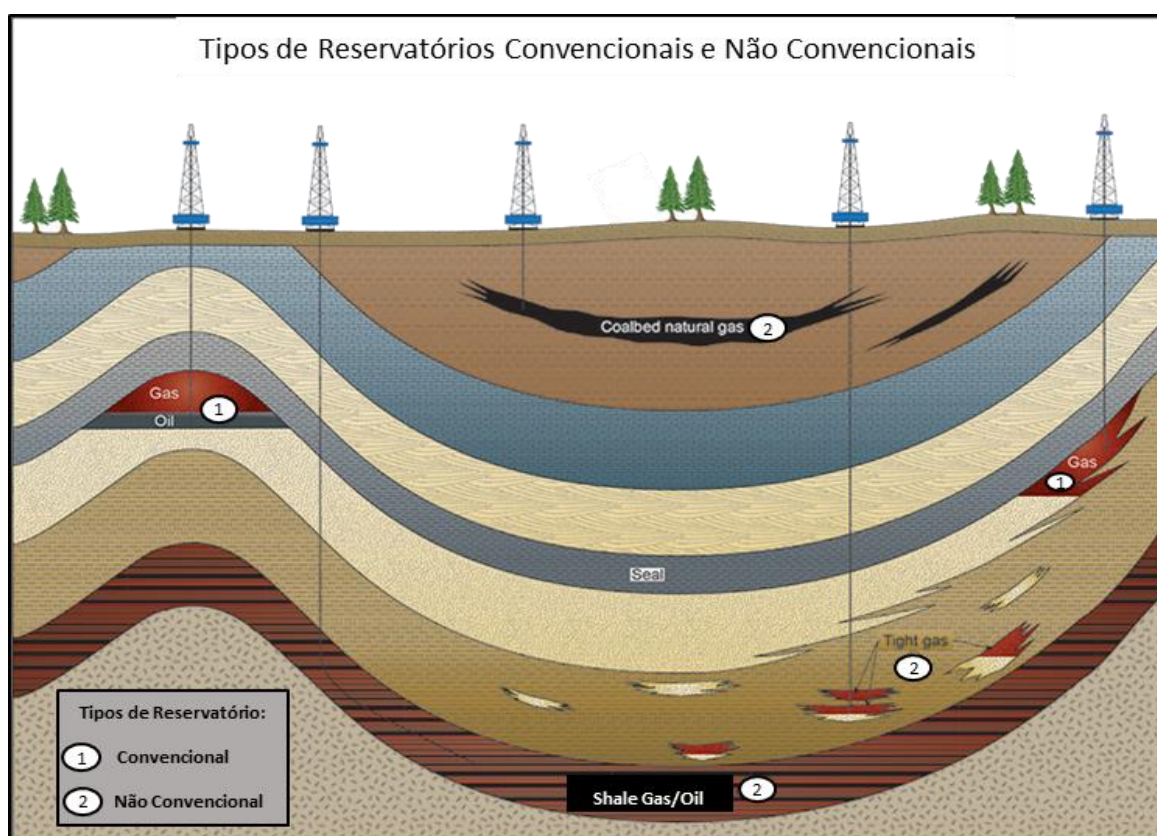


Figura 14 - Diferença entre os tipos de reservatórios convencionais e não convencionais. Fonte: Modificado de Wyoming State Geological Survey (2018).

3.2.1 Reservatórios do tipo *Shale-gas*

Um sistema petrolífero do tipo *shale* pode ser reconhecido por meio de uma rocha contínua, rica em matéria orgânica e caracterizada em ser geradora e reservatório simultaneamente, além da capacidade de produzir hidrocarbonetos ou de selar intervalos

intercalados de rochas que possuam acumulação de petróleo. Em reservatórios do tipo *shale gas*, ocorre a produção de gás e armazenamento na rocha geradora na microporosidade e microfraturas dos folhelhos, tornando-os também reservatórios (Figura 15). Isto se dá em virtude da baixa eficiência das migrações primárias e secundárias durante a geração e migração do hidrocarboneto.

Em termos de caracterização, os reservatórios do tipo *shale gas* devem apresentar rochas ricas em matéria orgânica com teores de TOC acima de 2%, maturação térmica do querogênio com índice de reflectância acima de 0,9% e permeabilidade inferior a 1 mD (Boyer et al., 2011).

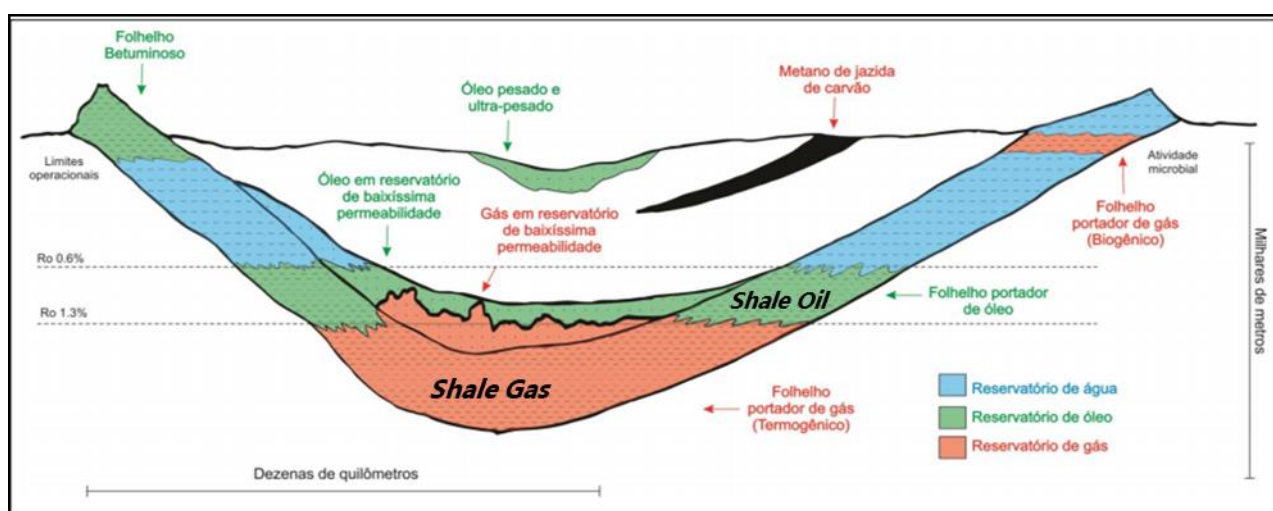


Figura 15 - Esquema dos principais sistemas petrolíferos não convencionais conhecidos, com destaque aos sistemas do tipo *shale*. Notar que tipo de fluido presente nos reservatórios está diretamente relacionado com a maturidade térmica da rocha geradora (R_o), atividade microbiana ou limites operacionais. Fonte: Modificado de Miranda (2013).

Tendo em vista a baixíssima permeabilidade dos folhelhos, a exploração desses sistemas deve contar com técnicas que permitam uma melhor e mais efetiva extração dos gases como, por exemplo, o fraturamento hidráulico. Desta maneira, torna-se fundamental conhecer a composição mineralógica dos folhelhos para avaliar o grau de ruptibilidade (*brittleness*). Para isto, é necessário que haja um balanço entre as proporções de quartzo/silicatos, carbonatos e argilominerais que indique um comportamento mais rúptil da formação e, portanto, maior susceptibilidade ao fraturamento.

A técnica do fraturamento hidráulico (*Fracking*) consiste na injeção de água pressurizada, pela coluna do poço, para estimular fraturas e microfraturas em camadas de baixíssima permeabilidade, porém que apresentam acumulações de hidrocarboneto (Figura 16). Para manter a integridade do poço e do reservatório, se faz necessário o uso de agentes de sustentação, como agentes químicos (propantes) e partículas de areia, para impedir que as fraturas induzidas se fechem após o fim da injeção do fluido. Além disso, a perfuração direcional de poços é outro método fundamental na exploração dessas reservas em virtude da otimização atribuída para atingir esses alvos exploratórios.

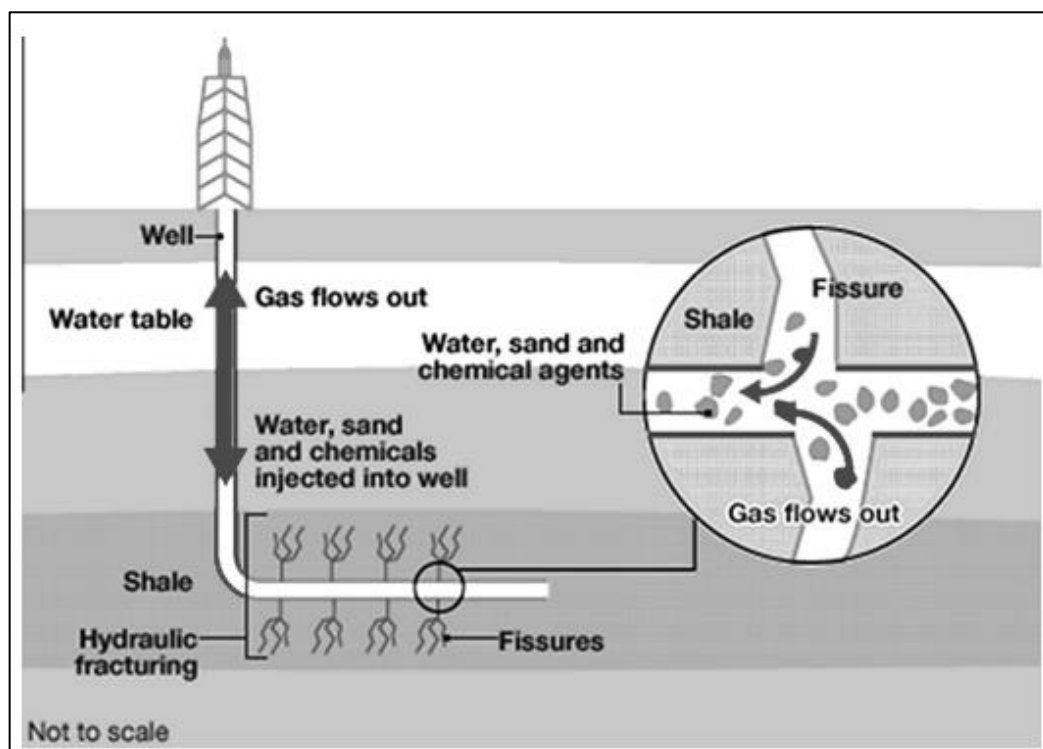


Figura 16 - Processo de fraturamento hidráulico nos níveis de *shale* para a exploração comercial de gás. Fonte: Modificado por Hammond (2017) de Transition Haslemere.

3.3 Fluorescência de Raios-X (XRF)

A Fluorescência de Raios-X (XRF) é uma técnica analítica utilizada para identificar a composição química elementar de amostras de rocha e de sedimentos, de maneira qualitativa e também quantitativa. Trata-se de uma ferramenta com princípios simples, porém possui boa precisão e exatidão nos seus resultados obtidos, em virtude da boa preservação do conteúdo inicial que compõe as amostras, no qual concentram as porcentagens totais e simultâneas de cada elemento químico.

A análise por espectrometria de XRF ocorre quando o núcleo atômico desses elementos químicos é submetido a efeitos das energias de radiação (espectros de raios gama ou de raios X) no conteúdo molecular e eletrônico das camadas atômicas (Figura 17). Ao receber uma descarga induzida e adequada de radiação, o átomo permite que alguns de seus elétrons sofram mudanças de posicionamento nas suas camadas de valência, geralmente aquelas com menor energia, causadas pela entrada de fótons de raios-X que atingem esses elétrons e resultam em uma instabilidade eletrônica da camada devido à ausência das cargas deslocadas. Para novamente se tornar estável, a camada deve ser preenchida por um conjunto de elétrons de maior energia. Logo, durante este processo de ionização, há a liberação de energia (fluorescência), onde cada tipo de átomo tem um espectro de raios X característico e único e, em geral, a energia da transição mais intensa é usada para análise (Massoni, 2009).

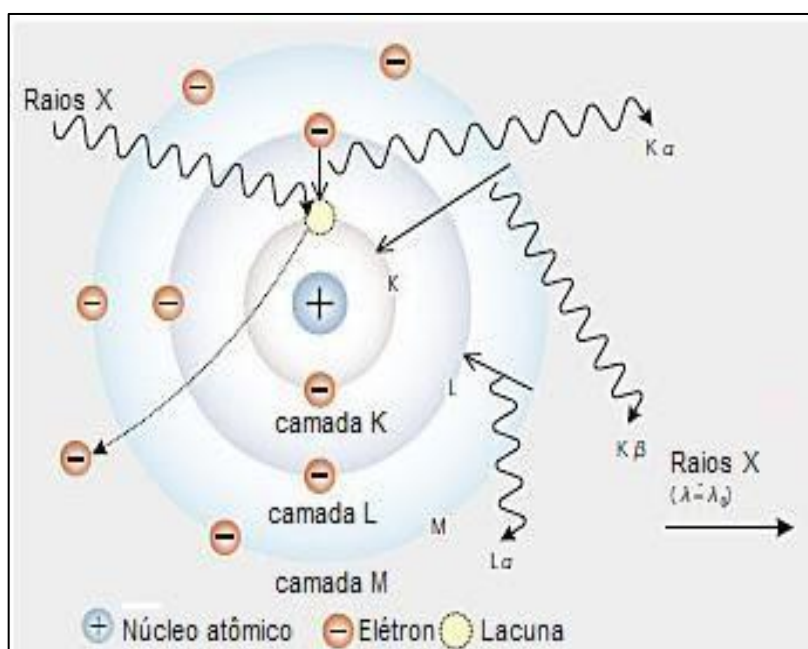


Figura 17 - Princípio da geração da Fluorescência de Raios X. Fonte: SHIMADZU (2022).

Na prática, o sistema de espectrômetros utilizado para efetuar o registro dos dados geoquímicos é composto por uma fonte de radiação, uma amostra de rocha e/ou de sedimentos, além de um sistema de detecção (Figura 18). Dentre os sistemas mais comuns, existem dois grupos principais: os sistemas de dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e os sistemas de energia dispersiva (EDXRF). A diferenciação entre ambos consiste no tipo de detecção, porém, no caso de fontes radioativas de alta energia (como a radiação causada por

partículas de fótons) é mais comum o sistema de dispersão dos elétrons (EDXRF), o mesmo utilizado na elaboração deste trabalho.

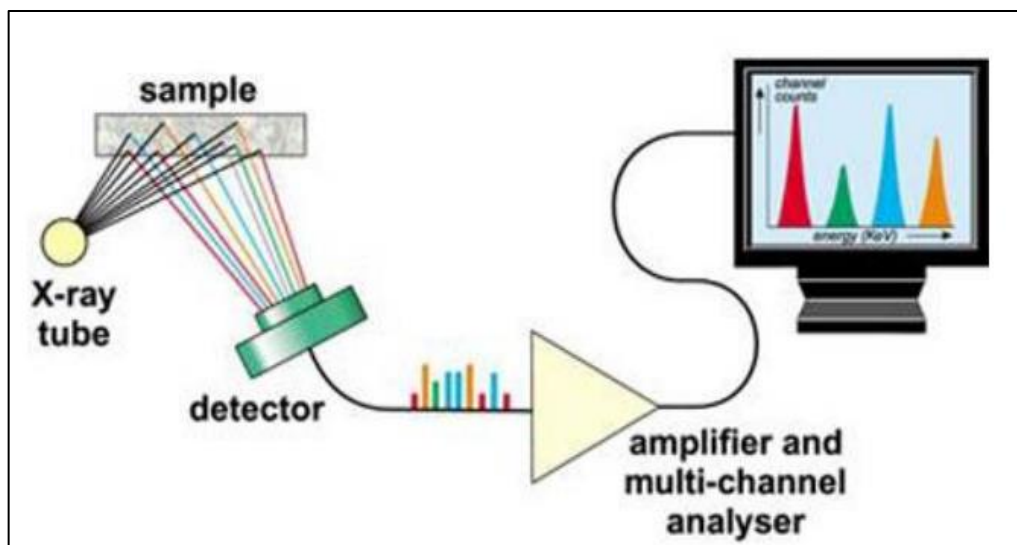


Figura 18 - Esquema de processos que envolvem o funcionamento da análise de XRF. Fonte: UNICOMP (2021).

No caso dos espectrômetros EDXRF, a ampola de raios X atua como fonte fotoelétrica e irradia uma amostra de forma direta, e a fluorescência proveniente da amostra é medida por meio de um detector de energia dispersiva. Esse detector mede as diferentes energias características de radiação que são emitidas diretamente da amostra de rocha. O detector é capaz de separar a radiação natural da amostra da radiação dos diferentes elementos químicos presentes na mesma. Essa separação é chamada de dispersão (Malvern Panalytical, 2021).

Diante disso, a detecção e a análise do espectro de raios X permitem identificar e quantificar os elementos químicos constituintes da amostra geológica. Portanto, o princípio básico do método consiste na análise e detecção da composição química presente nos diferentes tipos de amostras, além de quantificar as concentrações de cada elemento químico de acordo com as intensidades de energia emitida por cada um.

Neste trabalho, a análise de fluorescência de raios X ocupou um papel muito importante na caracterização geoquímica dos elementos (principais e traços) que compõem as amostras de rocha da Fm. Pimenteiras, principalmente aquelas associadas aos maiores teores de argilosidade e de TOC. Além disso, essa técnica também auxiliou na identificação da composição mineralógica dessas amostras, por meio de um diagrama ternário, onde permitiu

uma inferência estimada da ruptibilidade (*brittleness*) desses intervalos, parâmetro este considerado fundamental para estudos envolvendo reservatórios do tipo *shale gas*.

3.4 Difração de Raios-X (XRD)

A técnica da Difração de Raios-X (XRD) é uma das ferramentas capazes de analisar a composição mineralógica das amostras de rocha com base na estrutura cristalográfica dos minerais.

O princípio desta técnica consiste na incidência de radiação sobre a amostra, feita através de um feixe de raios-X monocromáticos que incide sobre o arranjo cristalino do material a ser analisado e, assim, ocorre o fenômeno de difração. Desta maneira, ao incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), os seus elétrons ficarão excitados e vibrarão na mesma frequência do feixe de luz que atua sobre suas moléculas. Portanto, cada um desses átomos pode se tornar uma fonte de emissão esférica de radiação (Princípio de Huygens) que servirá para o espalhamento das ondas eletromagnéticas no interior da amostra. Para isto, é necessário que o comprimento de onda incidente e a ordem de grandeza dos cristais que formam a amostra sejam de mesma magnitude.

As leituras da difratometria de raios X são baseadas nos princípios da Lei de Bragg, que correlacionam às ocorrências de interferência construtiva ou destrutiva das ondas eletromagnéticas com o ângulo de incidência do feixe de luz (Figura 19). Nas direções em que as ondas estão em fase (construtiva), são observados os picos de intensidade da energia, enquanto que nas direções onde esse efeito seja destrutivo, os picos se anulam. Desta forma, essa relação é que define o espectro de raios-X na análise da estrutura cristalográfica. Portanto, as condições estabelecidas para que as interferências construtivas ocorram, dada a Lei de Bragg, são descritas na equação abaixo:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Esta é a chamada equação de Bragg, onde λ é o comprimento de onda da radiação, n é o número de interferências construtivas ($n = 1, 2, 3, \dots$), θ é o ângulo entre os planos da rede de espalhamento e o feixe incidente, e d é a distância interplanar entre os planos de rede para os quais os picos ocorrem.

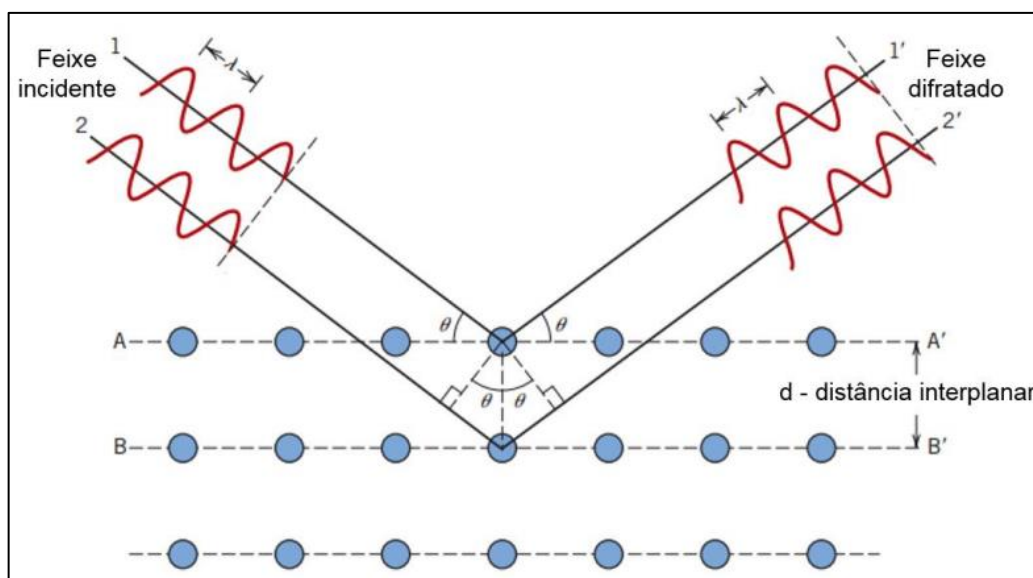


Figura 19 - Esquema da aplicação da Lei de Bragg para a difratometria de raios-X. Fonte: Modificado de Callister & Rethwisch (2007).

Cada estrutura cristalina tem o seu padrão característico, e para interpretar os resultados obtidos, utiliza-se um banco de dados previamente conhecido de difratogramas – gráficos gerados com os padrões de difração para cada arranjo do mineral (Figura 20).

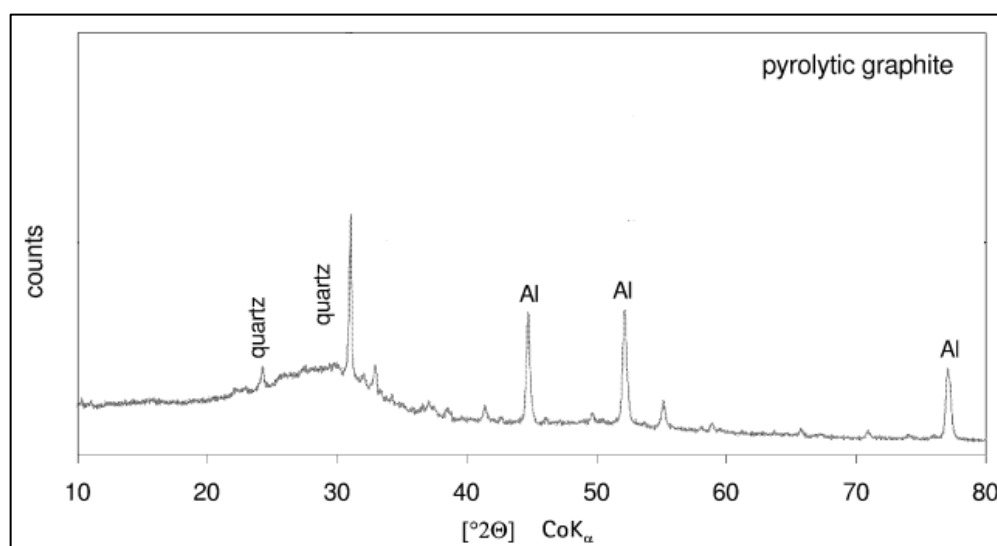


Figura 20 - Exemplo de difratograma evidenciando os picos de quartzo para uma amostra de grafita pirolítica. Os picos de alumínio (Al) estão relacionados ao background do equipamento de leitura. Fonte: Modificado de STANJEK & HÄUSLER (2004).

Com base na quantificação desses difratogramas, a análise de difração de raios-X permitiu neste estudo identificar a composição mineralógica das amostras da Formação Pimenteiras, no poço OGX-101, através dos percentuais de silicatos (quartzo e feldspatos), carbonatos (calcita e dolomita) e dos argilominerais com o objetivo de avaliar o potencial para fraturamento hidráulico (*fracking*) dos intervalos dessa formação, comparando com os principais *plays* de *shale gas* dos Estados Unidos, onde esses sistemas são bastante caracterizados.

Portanto, junto com os dados de XRF, as análises de XRD visam criar um diagrama ternário que apresente um balanço entre as concentrações de silicatos, carbonatos e argilominerais capaz de estimar uma ruptibilidade favorável ao *fracking* e à exploração comercial da Formação Pimenteiras, no poço OGX-101, como uma reserva prospectiva não convencional do tipo *shale gas*.

3.5 Análise Elementar de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total (TOC/TN)

A análise elementar de carbono orgânico total e nitrogênio total (TOC/TN) é tida como uma das técnicas mais importantes e eficientes na caracterização geoquímica das amostras de rocha. Desta forma, um balanço das concentrações desses elementos químicos é muito utilizado para inferir origens paleoambientais e paleodeposicionais da matéria orgânica presente nas amostras de rocha. Isto se dá, em virtude das diferentes proporções elementares relativas às classes químicas (carboidratos, proteínas, lipídios, etc) que compõe a matéria orgânica depositada por cada grupo de organismo (Meyers *et al.*, 1993).

3.5.1 A razão TOC/TN

O uso da razão TOC/TN tem sido bastante utilizada como *proxie* para estudos paleodeposicionais, principalmente como indicador de fonte do material orgânico disperso nos sedimentos quaternários (Lamb *et al.*, 2006; Meyers *et al.*, 1993; Freire *et al.*, 2009; Freire & Monteiro, 2013). Contudo, o emprego dessa *proxie* em rochas tão antigas é inédito, até onde se sabe, sendo o presente trabalho uma contribuição do grupo de geocientistas do Departamento de Geologia e Geofísica da Universidade Federal Fluminense que trabalham com dados da Bacia do Parnaíba, coordenado pelo professor Fernando Freire, podendo vir a

ser uma importante ferramenta auxiliar para estudos estratigráficos e paleoambientais em rochas de diversas idades.

Hayes (1993) destaca que a composição isotópica de carbono em qualquer composto orgânico sintetizado depende de fatores como a fonte de carbono utilizado, os efeitos isotópicos relacionados à assimilação do carbono pelos organismos, associados aos processos de metabolismo e biossíntese, além do comportamento do carbono em nível intracelular. O conteúdo de carbono nos sedimentos pode ser consequência do aporte sedimentar a partir da coluna d'água, da produção *in situ* de plantas e de algas, e da disponibilidade de oxigênio, utilizado na fotossíntese.

Por sua vez, Massoud *et al.* (1993) abordam que os isótopos estáveis de nitrogênio são mais comuns nos plânctons marinhos, devido sua classe química no formato de proteínas a esses organismos e, portanto, tendem a diminuir o valor da razão TOC/TN em virtude de seu teor maior. Por outro lado, ao analisar os depósitos terrestres, esses autores constataam que a presença dos átomos de nitrogênio é inferior em ambientes continentais, onde os mesmos assumem predominantemente o formato de carboidratos. Logo, desta maneira, concentrações menores de nitrogênio submetem-se a valores maiores da razão TOC/TN. A Figura 21 demonstra o esquema que relaciona a proporção isotópica de C e a razão TOC/TN.

Bader (1955) propõe uma classificação de origem da matéria orgânica com base nos intervalos de valores para a razão TOC/TN, onde os isótopos de carbono estão associados ao carbono orgânico total (TOC). Esta classificação é subdividida em:

- TOC/TN até 6 – matéria orgânica de origem marinha;
- TOC/TN de 6 a 12 – matéria orgânica de origem mista tendendo à marinha;
- TOC/TN de 12 a 18 – matéria orgânica de origem mista;
- TOC/TN de 18 a 24 – matéria orgânica de origem mista tendendo à continental;
- TOC/TN acima de 24 – matéria orgânica de origem continental;

Posteriormente, estes valores foram revistos por diversos autores, sendo compilados por Lamb *et al.* (2006) de forma mais detalhada, conforme pode ser observado na Figura 21. Neste estudo, infelizmente, não foi possível obter dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, que

permitiriam uma caracterização mais robusta da origem e do tipo de matéria orgânica, ficando como recomendação para futuros estudos.

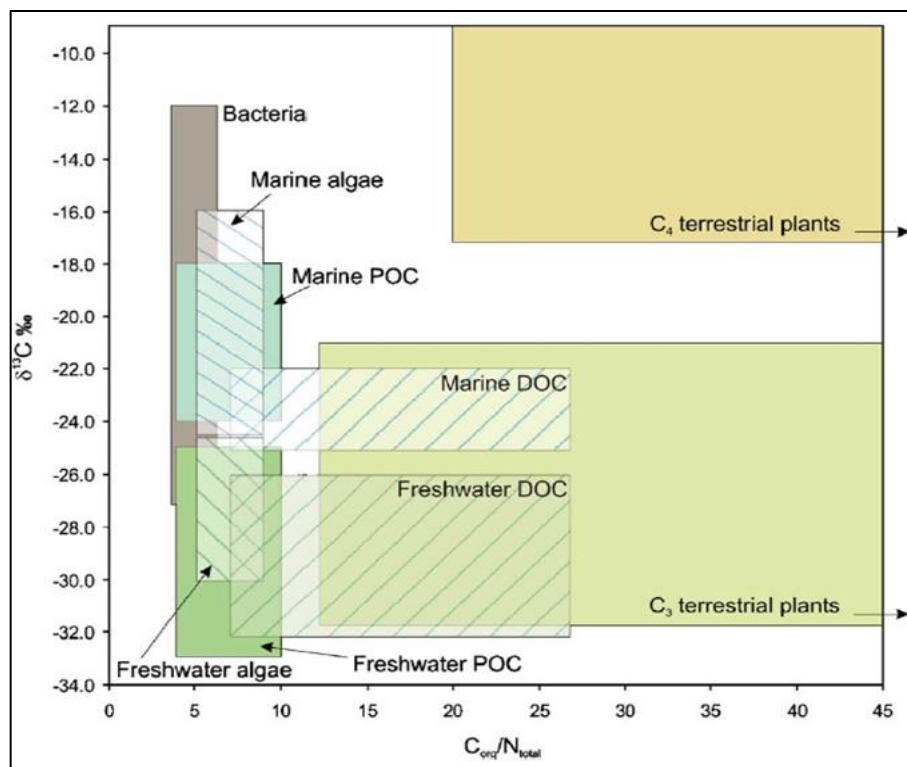


Figura 21 - Intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e TOC/TN (%/%) para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros. Fonte: Adaptada de Lamb et al. (2006).

Neste gráfico é possível verificar que razões TOC/TN entre 4 e 10 podem ser consideradas como de origem marinha ou lacustre, necessitando da assinatura isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ para realizar a diferenciação entre elas. Uma faixa que vai de 10 a 26 pode ser atribuída a um ambiente transicional, influenciado tanto por material orgânico marinho ou lacustre, bem como por material oriundo de vegetais superiores. A partir de uma razão TOC/TN de 26, contudo, é possível inferir uma origem continental para o material orgânico disperso nos sedimentos ou nas rochas.

3.6 Perfis Geofísicos

Os perfis geofísicos são ferramentas fundamentais durante as etapas de caracterização de reservatório e são utilizados para estimar propriedades petrofísicas, identificação de fraturas, correlação estratigráfica entre poços, avaliação comercial de *plays* exploratórios dentre outros

papéis importantes. Nery (2013) descreve os perfis geofísicos como representações gráficas entre as propriedades petrofísicas das rochas e a profundidade do poço em questão.

Kearey *et al.* (2009) lista as propriedades geológicas que podem ser obtidas através da perfilagem de poços: espessura e litologia da formação, porosidade, permeabilidade, saturação da água, saturação de hidrocarboneto, mergulho das camadas e temperatura. Quanto à petrofísica das rochas, geralmente obtém-se dados que relacionam parâmetros radioativos, elétricos, acústicos e atômicos com as litologias de cada formação, demarcando potenciais áreas de interesse exploratório como em intervalos de rocha geradora, reservatório e selante.

Neste trabalho são apresentados somente os perfis geofísicos que serão empregados na técnica de avaliação geoquímica do ΔLogR , proposta por Passey *et al.* (1990). A metodologia consiste na utilização dos perfis de Raios Gama (GR), Resistividade (RES) e Sônico (DT) para estimar os parâmetros geoquímicos, integrados ao perfil de Caliper (CAL) para o controle de qualidade dos intervalos dos poços.

3.6.1 Perfil de Caliper

O perfil de caliper (CAL) é uma ferramenta responsável por medir o diâmetro do poço, em polegadas, destacando zonas de arrombamento ou de desmoronamento durante a perfuração. Diante disso, não necessariamente fornece propriedades físicas das rochas, mas sim condições mecânicas de integridade do poço perfilado. Portanto, é amplamente utilizado em estudos para conferir um maior controle de qualidade nos dados adquiridos nos poços.

No caso das litologias, estudos indicam que as formações mais porosas e permeáveis (como os arenitos) tendem a apresentar respostas menores do diâmetro, em virtude da infiltração dos fluidos na parede do poço e, portanto, sugerindo uma maior acumulação de reboco da perfuração. Nas camadas menos porosas e permeáveis (os folhelhos), uma leitura alta do caliper sugere diâmetros maiores nas zonas do poço, como o resultado de desmoronamentos das rochas ou de zonas de arrombamento da parede do poço. A Figura 22 sintetiza alguns dos princípios básicos por trás das leituras deste perfil.

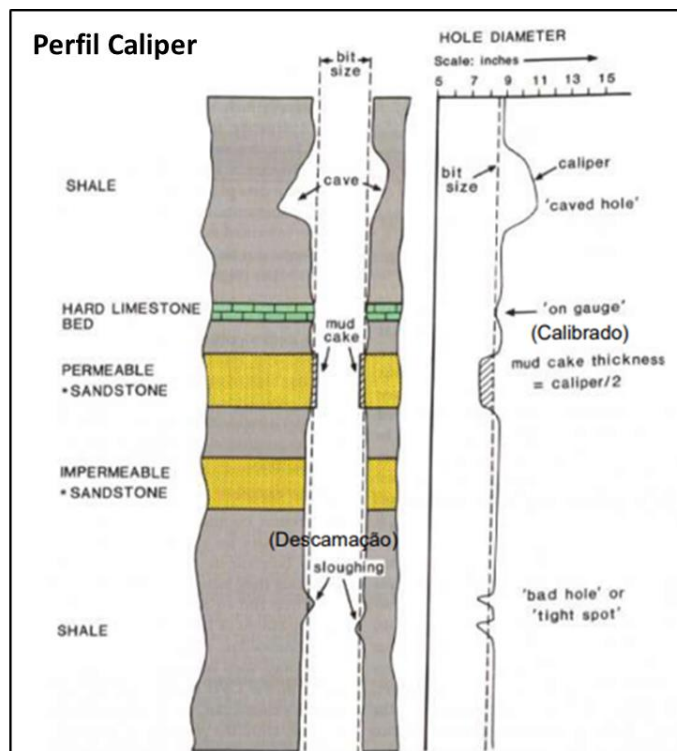


Figura 22 - Princípios do perfil caliper, destacando o comportamento das curvas para algumas litologias específicas. Fonte: Modificado de Rider & Kennedy (2011).

3.6.2 Perfil de Raios Gama

O perfil de raios gama (GR) mede a radioatividade natural emitida pelos isótopos instáveis de Urânio (^{238}U), Tório (^{232}Th) e Potássio (^{40}K) presentes nas formações litológicas. O embasamento teórico por trás dessa ferramenta consiste no fato de que alguns minerais possuem núcleos atômicos instáveis que compõem sua estrutura física e, que emitem radiação natural proveniente dos decaimentos desses elementos químicos.

Segundo Rider (2002), os raios gama são detectados por cintilômetros, câmara de ionização ou, mais raramente, por um contador Geiger-Müller, no qual esses instrumentos medem a radiação dentro de uns poucos decímetros da parede de um poço. A unidade é expressa em graus API (*American Petroleum Institute*), definidas de acordo com um poço teste realizado na Universidade de Houston.

A caracterização das litologias depende da quantidade de elementos radioativos que cada tipo possui. No caso das rochas magmáticas e das rochas metamórficas, a radiação natural é mais significativa do que nas rochas sedimentares. Por outro lado, no entanto, rochas sedimentares com maiores teores de argila são mais radioativas do que as demais com teores

menores, em virtude da presença de argilominerais, como a ilita, micas e os feldspatos potássicos ricos em isótopos de K, Th e U. Esses elementos correspondem a interações importantes durante o ciclo de formação das litologias, pois estão relacionados desde a sedimentação até processos diagenéticos e de litificação. Além disso, as altas respostas do perfil GR possuem estreita relação com os possíveis ambientes deposicionais que estão associados aos conteúdos orgânicos presente nas formações, sobretudo, os ambientes marinhos.

Nery (2013) propõe uma classificação qualitativa das litologias de acordo com as leituras de radiação em três grupos:

1. Rochas altamente radioativas – tratam-se dos folhelhos de águas profundas, folhelhos pretos betuminosos, evaporitos com alta concentração de potássio, rochas ígneas e metamórficas e arcóseos (inclusive, comuns reservatórios na Bacia do Parnaíba);
2. Rochas moderadamente radioativas – arenitos argilosos, folhelhos de águas rasas, carbonatos e dolomitos argilosos;
3. Rochas de baixa radioatividade – carbonatos e dolomitos limpos, carvão e evaporitos não potássicos;

Portanto, o perfil GR é usado como um "perfil litológico" primário para indicador de argilosidade e, quantitativamente, para contribuir com cálculos estimativos do volume de argila (Vsh). Diante disso, é uma ferramenta amplamente utilizada na indústria petrolífera para a interpretação das litologias nas zonas de reservatório e de não reservatório, ao identificar intervalos com diferentes níveis de argilosidade (Figura 23), além de permitir uma correlação estratigráfica entre camadas e entre poços.

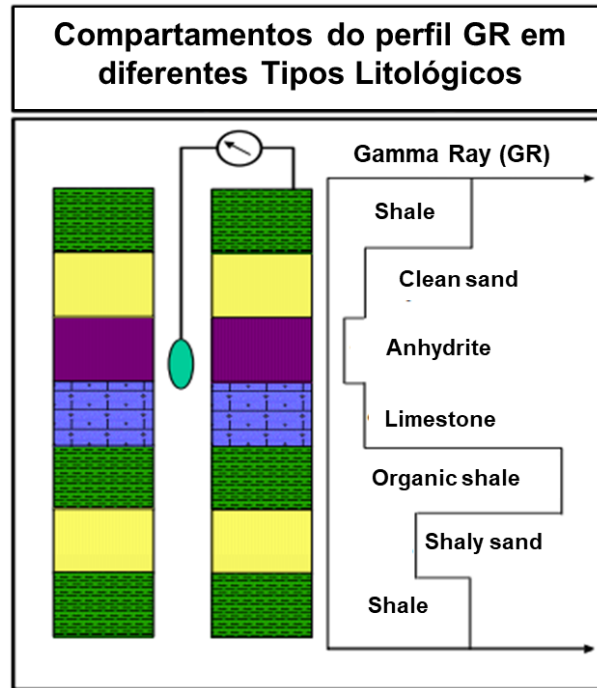


Figura 23 - Comportamento básico da curva de GR para diferentes tipos de litologias. Fonte: Modificado de Soeiro (2004).

3.6.3 Perfil de Resistividade

O perfil de resistividade é um perfil elétrico responsável por medir a resistividade aparente da formação litológica, ou seja, a resistência que um determinado intervalo de rochas oferece à passagem de uma corrente elétrica induzida. A mensuração de resistividade da formação, expressa em ohm.m, é um dos métodos introdutórios de identificação dos fluidos nos reservatórios e no cálculo da saturação de Archie (Nery, 1990). Além disso, torna-se possível a identificação e mapeamento de zonas permeáveis e não-permeáveis.

De acordo com suas propriedades físico-químicas, os hidrocarbonetos são péssimos condutores de corrente elétrica, enquanto que a água conata presente nos poros das rochas é altamente condutiva. Portanto, qualitativamente, intervalos que medem resistividades baixas indicam boas chances de regiões compostas predominantemente por água no reservatório. Contudo, altas respostas da resistividade sugerem um reservatório, caso haja condições permoporosas necessárias, com maior presença de hidrocarbonetos, representando um reservatório portador de hidrocarboneto (Figura 24). Além da análise dos fluidos, outros fatores que podem influenciar na medição deste perfil são os tipos de litologia e a conectividade do espaço poroso.

Quantitativamente, as respostas do perfil de resistividade costumam ser integradas a respostas de perfis que avaliem a porosidade das formações, pois reservatórios compostos por óleo ou água doce podem apresentar leituras ambíguas da resistividade, influenciadas tanto pela porosidade quanto a saturação de fluido.

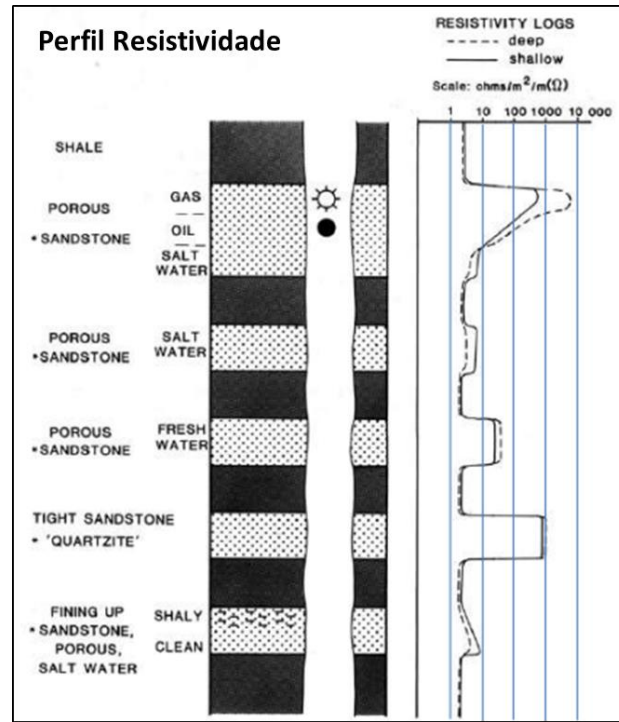


Figura 24 - Padrões de leitura do Perfil de Resistividade de acordo com os tipos de litologia. Fonte: Rider & Kennedy (2011).

3.6.4 Perfil Sônico

O perfil sônico (DT), também conhecido como vagarosidade, é a ferramenta responsável por fornecer o intervalo de tempo de trânsito da formação, ou seja, mede a capacidade na qual a camada de rocha possui em transmitir ondas acústicas. Em termos práticos, a obtenção dos dados de DT (*delay time*) se dá através de um transmissor de frequência no qual emite uma onda sônica curta e de alta amplitude que será capturada por dois receptores, posicionados em locais pré-determinados. O intervalo de tempo registrado é o tempo de trânsito que ocorre entre a emissão e a captação da onda compressional P e, a partir dele, obtém-se a velocidade de propagação, que pode ser utilizada para criar um perfil sísmico sintético que auxilia na interpretação sísmica. A unidade de medida é expressa em microssegundos por pé de

formação, apresentada geralmente na escala de 140-40 $\mu\text{s}/\text{ft}$, para as ondas P (Kearey *et al*, 2009).

A velocidade sônica é inversamente proporcional à vagarosidade e varia em função da matriz, porosidade e tipo de fluido presente na formação. Em meios sólidos a velocidade é maior que em meios líquidos e gasosos. Como a presença de fluidos indicam espaços vazios nas rochas, a curva DT pode ser aplicada para estimativa de porosidade e zonas de fraturas (Nery, 2013).

Segundo este mesmo autor, a interpretação do perfil sônico (Figura 25), deve ser feita de maneira cautelosa e ponderada, pois nota-se uma influência grande ocasionada pelos diferentes tipos fluidos presentes no espaço poroso. Por exemplo, a vagarosidade na água varia de 189 $\mu\text{s}/\text{pé}$ na água salgada a 200 $\mu\text{s}/\text{pé}$ na água doce. No caso do óleo, esse valor gira em torno de 236 $\mu\text{s}/\text{pé}$, enquanto no gás, a velocidade aumenta para 600 $\mu\text{s}/\text{pé}$.

Portanto, para uma avaliação qualitativa, sugere-se que um aumento no tempo de trânsito provocado pela presença de gás tende a produzir um efeito maior do que o mesmo causado pelo óleo ou pela água. Litologias como folhelhos também levam a um ligeiro aumento do perfil sônico em virtude da presença de água intersticial que atenua a velocidade de onda P, podendo este efeito ser ampliado em intervalos geradores maduros.

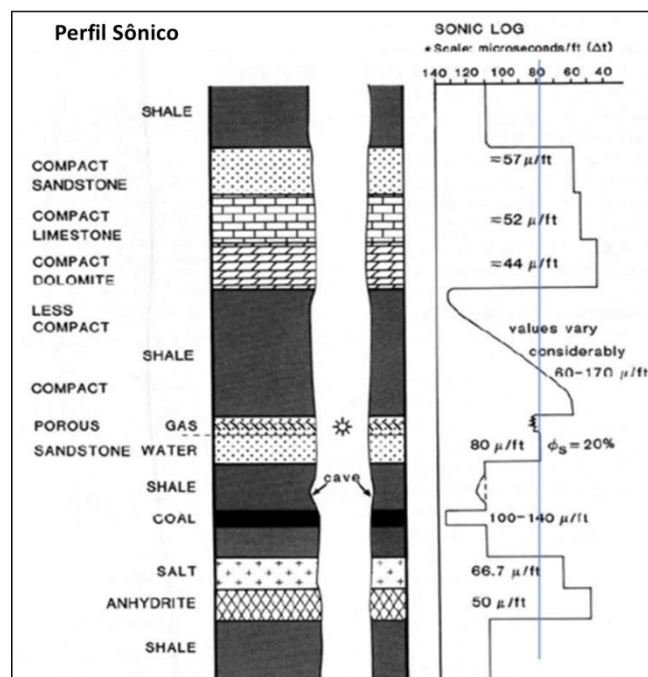


Figura 25 - Respostas do perfil sônico para diferentes litotipos interpretados. Fonte: Rider & Kennedy (2011).

3.7 Técnica do ΔLOGR

A técnica do ΔLOGR desenvolvida por Passey *et al* (1990) consiste na identificação e no cálculo sintético dos teores de Carbono Orgânico Total (TOC), presente em intervalos de rochas ricos em matéria orgânica e com potenciais para geração de hidrocarbonetos. Diante de limitações em se obter o TOC a partir de amostras de rocha, como a necessidade de ensaios laboratoriais para muitos poços, os autores descreveram uma metodologia baseada no uso de perfis geofísicos, capazes de avaliar variações na porosidade das rochas (perfis de porosidade) e na resistividade dos possíveis fluidos presentes nas formações (perfil resistividade).

Os perfis de poços utilizados na aplicação dessa técnica são o perfil sônico (DTCO) e o perfil de resistividade (AT90), além do uso do perfil de raios gama (GR) para realizar um controle qualitativo das zonas de reservatório e de não reservatório. As respostas do DTCO indicam variações na porosidade das rochas, relativas ao seu teor de TOC, enquanto que as respostas do AT90 apontam para o tipo de fluido de formação. Outra premissa desta técnica é a de que rochas devem ser compostas por: matriz, matéria orgânica sólida e pelos fluidos entre poros.

Qualitativamente, a interpretação das curvas dos perfis é feita em um único *track*, composto pelo DTCO e o AT90 ajustados em escala adequada. A escala é formada de um ciclo logarítmico da resistividade, em ohm.m, para 50 $\mu\text{s}/\text{pé}$ medidos no perfil sônico. A análise ocorre a partir de uma linha base (*baseline*) criada pela sobreposição das curvas e é representada por uma zona de rocha não geradora (ausência de matéria orgânica) e com granulometria fina. Portanto, intervalos que resultem em separações de ambas as curvas indicam zonas ricas em matéria orgânica e são chamados de variações pelo ΔLogR (Figura 26).

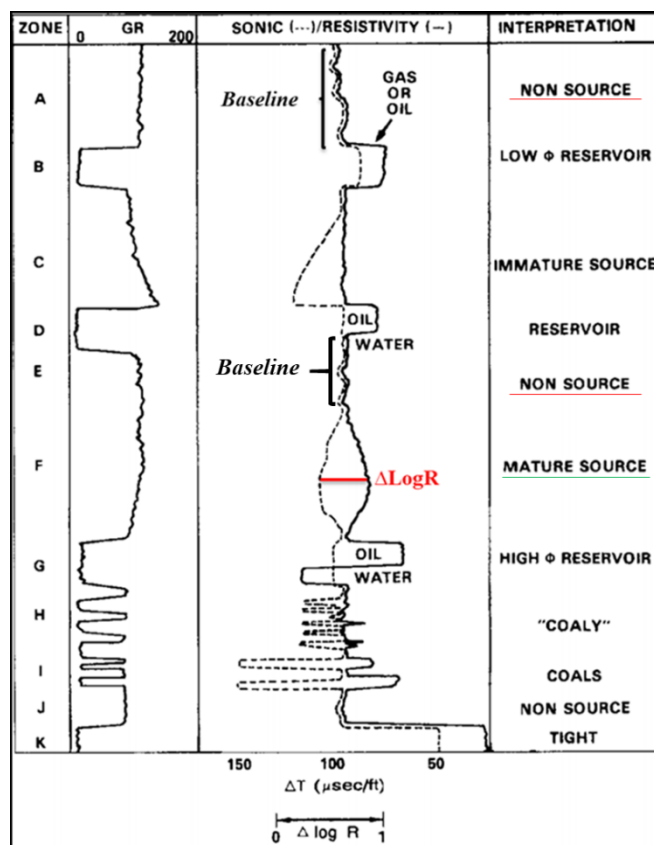


Figura 26 - Esquema de aplicação do método ΔLogR , com as diferentes assinaturas dos perfis e a sobreposição entre as curvas demarcando a linha base (baseline). Fonte: Modificado de Passey *et al.* (1990).

Em termos quantitativos, o cálculo do ΔLogR , é obtido pela seguinte expressão:

$$\Delta\text{LogR} = \log_{10} \left(\frac{R}{R_{\text{Baseline}}} \right) + 0,02(\Delta T - \Delta T_{\text{Baseline}}) \quad (3.1)$$

Onde R é a medida de resistividade do perfil (ohm.m), ΔT é a vagarosidade ($\mu\text{s/m}$) medida no perfil sônico e os parâmetros R_{Baseline} e $\Delta T_{\text{Baseline}}$ correspondem, respectivamente, aos valores de resistividade e de tempo de trânsito no intervalo da linha base (curvas sobrepostas).

Para o cálculo do TOC, o teor pode ser estimado indiretamente através dos resultados do ΔLogR , obtido na equação (3.1), e do nível de maturação térmica (LOM) da rocha rica em matéria orgânica. A equação (3.2) descreve algebricamente a relação entre os parâmetros citados.

$$\text{TOC} = (\Delta\text{LogR}) \times 10^{(2,297 - 0,1688 \times \text{LOM})} \quad (3.2)$$

O nível de maturação (LOM) é obtido através da Reflectância de Vitritina (Ro%) e corresponde aos valores de acordo com a Tabela 1. Passey *et al.* (1990) apontam que valores de LOM iguais a 7 correspondem ao início da maturação, enquanto que valores iguais a 12, à senilidade.

Tabela 1 - Relação entre os valores de Nível de Maturação (LOM) e da Reflectância de Vitritina (Ro%), destacando cenários para querogênio imaturo (LOM = 7) e supermaturo (LOM = 12). Fonte: Modificado de Hood *et al.* (1975).

Nível de Maturação (LOM)																				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Reflectância de Vitritina (% Ro)																				
0.20	0.24	0.29	0.32	0.36	0.38	0.42	0.48	0.56	0.67	0.82	1.05	1.5	1.8	2.1	2.3	2.5	2.8	3.3	3.9	5.0

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dados de dois poços (1-OGX-77-MA e 1-OGX-101-MA), fornecidos pela ANP, e dados de amostragem direta das rochas do poço OGX-101, por meio das amostras de calha, cedidas à UFF pela antiga Parnaíba Gás Natural (atual Eneva), para contribuir em pesquisas, avanços tecnológicos e fins acadêmicos.

Além da descrição das amostras de rocha, para a caracterização geoquímica e mineralógica dos intervalos, foram realizadas análises de Fluorescência de Raios-X (XRF), Difração de Raios-X (XRD), Análise Elementar de Carbono e Nitrogênio (CN) e os percentuais de Carbono Orgânico Total (TOC) e Inorgânico Total (TIC), obtidos em laboratório. A integração dos dados geoquímicos com os dados de poços foi feita através do método ΔLogR (Passey *et al.*, 1990) para estimar indiretamente os teores de TOC e de maturação térmica (*Level Of Maturity*, “LOM”) na Formação Pimenteiras. A Figura 27 esquematiza o fluxograma de trabalho utilizado na aplicação dos diferentes materiais e métodos.

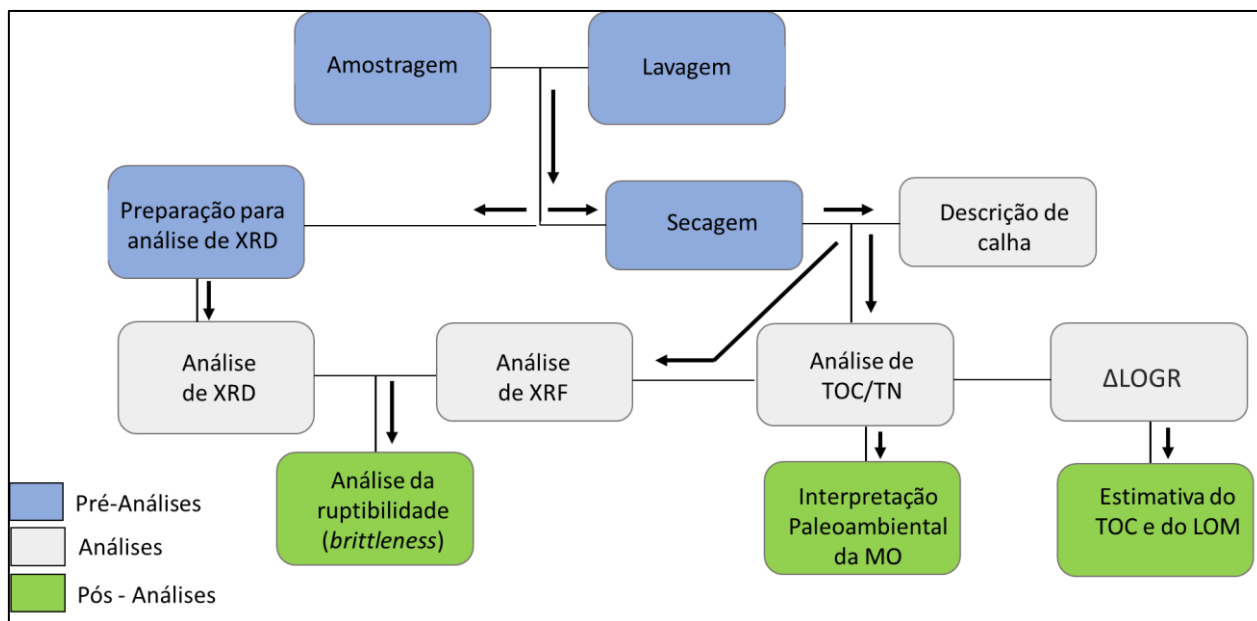


Figura 27 - Fluxograma de trabalho utilizado na aplicação da metodologia.

4.1 Amostras de Calha

As amostras de calha são fragmentos de rochas triturados pela broca, que são carregadas até a superfície pelo fluido de perfuração. O estudo desses fragmentos permite um reconhecimento detalhado dos diferentes litotipos presentes nas formações atravessadas em um poço, durante a perfuração. Além disso, com esses materiais, é possível analisar o conteúdo fossilífero das rochas e os indícios da acumulação de hidrocarbonetos, através do potencial gerador e de zonas de reservatório favoráveis, nos intervalos em que são representados pela amostragem.

Neste trabalho, as amostras de calha da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101 foram devidamente selecionadas e pré-preparadas para a etapa de descrição. Com intervalos de amostragem de 3 em 3 metros, esses fragmentos passaram por processos de lavagem e de secagem visando diminuir os efeitos contaminantes do fluido de perfuração sobre o material, aumentando a confiabilidade dos dados. As amostras utilizadas neste trabalho encontram-se armazenadas em caixas plásticas referentes ao poço selecionado para o estudo (Figura 28).



Figura 28 - Conjunto das caixas de cada poço contendo as amostras de calha, cedidas pela atual Eneva ao trabalho. Fonte: Ribeiro (2019).

4.1.1 Preparo das amostras

Para minimizar os efeitos de contaminação pelo fluido de perfuração do poço, é necessário que se realize um selecionamento e um preparo das amostras. Esse preparo

consiste na lavagem e na secagem das amostras que serão utilizadas para a descrição e para as análises químicas, como o XRF, XRD e o CN. Dessa forma, o material é lavado e peneirado após a extração, com o objetivo de garantir maior limpeza e para eliminar fragmentos grossos, que podem ser indicativos de desabamentos e de reboco do poço, além de influências “indesejadas” da perfuração, como fluidos e fragmentos metálicos da broca.

No início desta etapa, uma pequena porção de amostra (cerca de 2 colheres de sopa) é separada em uma peneira de 0,065 micrômetros, onde ocorre a lavagem. Para evitar contaminantes que possam prejudicar as análises químicas, optou-se por lavar as amostras com água destilada e DETERTEC diluído a 5%, além do uso de luvas, para evitar ao máximo o contato com as mãos. Com as amostras já limpas, uma pequena parte foi separada em uma calha de alumínio (Figura 29A), onde é feita a descrição em uma lupa binocular, e o restante do material é colocado em um filtro de papel poroso (Figura 29B) para as próximas análises.

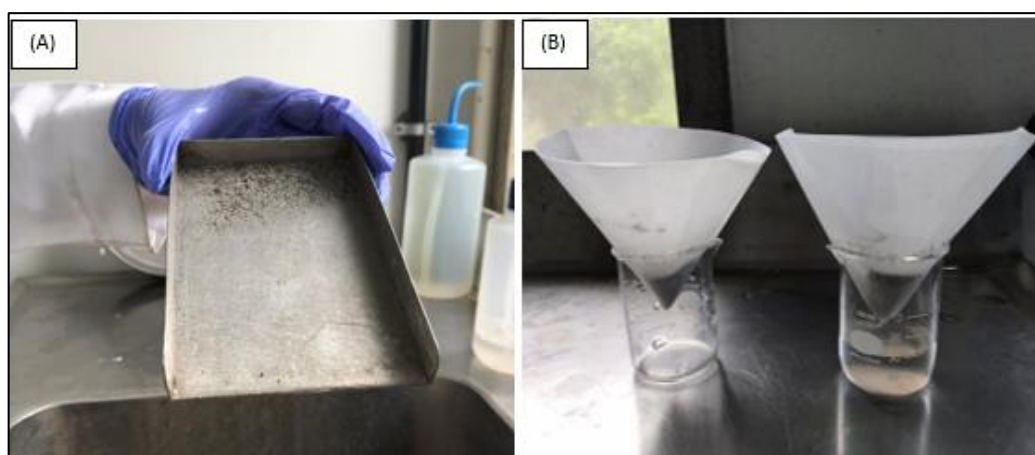


Figura 29 - (A) Calha de alumínio com amostras prontas para a descrição, (B) Filtro de papel utilizado para o escoamento da água das amostras. Fonte: Equipe do Projeto Parnaíba.

As amostras ficam no filtro por cerca 24 horas e saem praticamente secas. Em seguida, são encaminhadas para uma estufa onde ficam por 24 horas, à temperatura de 40°C, para garantir que não reste qualquer umidade. Após essa etapa, as amostras retornam da estufa e logo são armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados, prontas para as futuras análises químicas.

4.1.2 Descrição das amostras

Na etapa de descrição, as amostras já preparadas (Figura 29A) são encaminhadas ao Estereoscópio Binocular – Stemi 508 para as análises de litologia, conforme apresentado na Figura 30. Com o uso deste equipamento, é possível reconhecer os diferentes litotipos da formação para cada intervalo de 3 metros, identificando suas características litológicas, composições e, comparando esses registros aos dados do perfil composto, disponibilizado pela ANP. A análise dessas amostras de calha foi realizada a partir do seguinte fluxo: cor e tonalidade, granulometria, seleção, arredondamento, composição mineralógica e coesão dos grãos.



Figura 30 - Estereoscópio Binocular – Stemi 508, utilizado na descrição das amostras de calha. Fonte: Equipe do Projeto Parnaíba.

Em seguida, as descrições são registradas diretamente no *software* Sedlog, desenvolvido pelo Departamento de Ciência da Computação, *Royal Holloway University of London* (<http://www.cs.rhul.ac.uk/>) capaz de reconstruir um perfil litológico com os parâmetros identificados, além das demais observações encontradas na calha. A Figura 31 ilustra um modelo de descrição feita neste *software* que serve para consultas e a integração dos dados com os perfis de poços e as análises químicas posteriores.

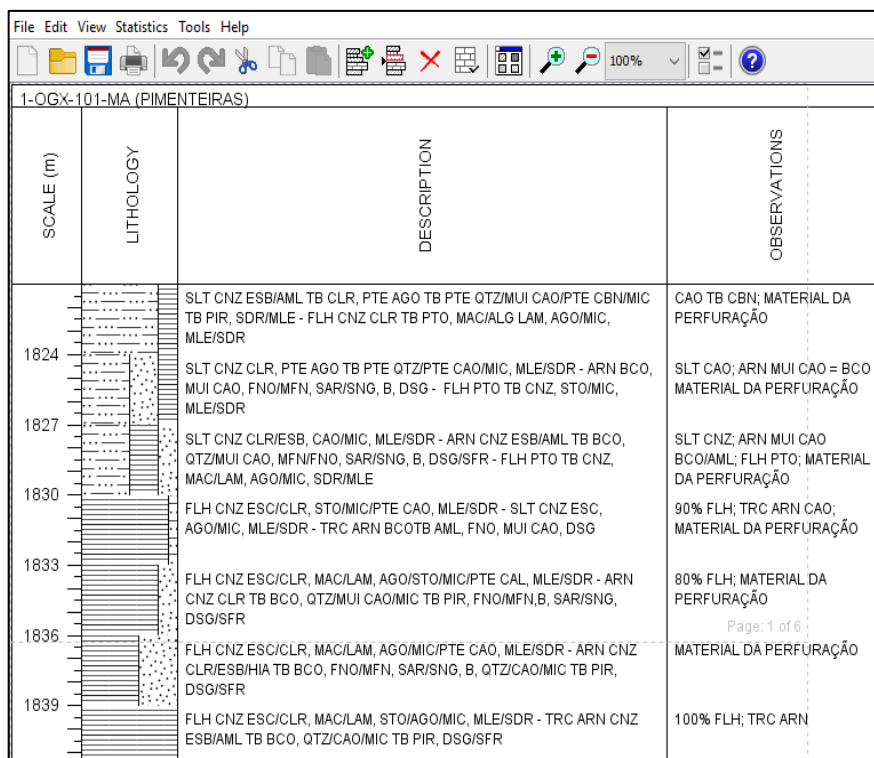


Figura 31 - Modelo de descrição das amostras de calha da Fm. Pimenteiras registrada no *software* SedLog, correspondente ao poço 1-OGX-101-MA, no intervalo 1821/1842 m. Fonte: Autor.

Portanto, com os dados de descrição já registrados, e atrelados às informações das curvas dos perfis, foi então possível reconstruir um perfil litoestratigráfico reinterpretado, referente à Formação Pimenteiras para o poço OGX-101, que serviu de referência para a interpretação dos dados geoquímicos.

4.2 Ruptibilidade

4.2.1 Análise de Fluorescência de Raios-X (XRF)

Para as análises químicas, a primeira técnica utilizada foi à fluorescência de raios-X (XRF). Nesta etapa, as amostras selecionadas e preparadas durante a etapa de descrição (4.1) serviram como base para essa metodologia. Desta forma, portanto, os processos de amostragem, lavagem e secagem desse material correspondem aos mesmos vistos no item (4.1.1). No entanto, no caso do XRF, as amostras já preparadas foram maceradas em gral de ágata e homogeneizadas, para então serem inseridas em recipientes próprios e adequados ao equipamento (Figura 32).



Figura 32 - Cápsulas de plástico utilizadas como recipiente adequado para as análises no XRF. A base do recipiente é o contato entre a amostra e o leitor do equipamento. Fonte: Imbuzeiro (2021).

O equipamento utilizado na análise química foi o EPSILON 1 da Malvern Panalytical, composto por um espectrômetro, um computador embutido e um *software* de análise integrado, responsável pelas leituras dos elementos e de suas concentrações, presentes nas amostras. A Figura 33 retrata o equipamento utilizado nesta etapa da metodologia.



Figura 33 - Foto do equipamento utilizado para as análises de XRF. Fonte: Imbuzeiro (2021).

A leitura de cada amostra foi realizada de maneira individual, num tempo estipulado de 10 minutos e configurados no modo Omnian para o método de pó solto, conforme o mais indicado pela fabricante. Com a leitura concluída foi gerada um gráfico (Figura 34) composto pelos picos de elementos químicos presentes na amostra analisada e suas respectivas concentrações. Por fim, foi feito um controle de qualidade dos dados adquiridos, através de uma limpeza do espectro lido, com o intuito de identificar possíveis elementos não registrados ou mesmo de alguns que foram contabilizados de modo equivocado.

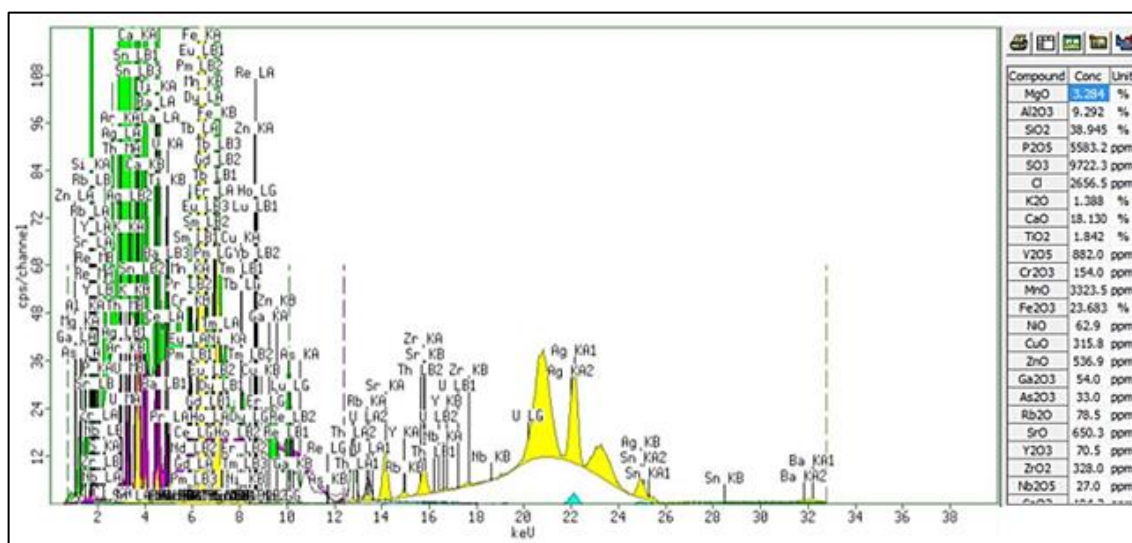


Figura 34 - Espectro lido e tabela de elementos químicos gerada pelo equipamento de XRF utilizado.

Ao final destas análises, os dados obtidos foram exportados para formato Excel e armazenados junto aos demais dados do trabalho, para conferir a elaboração de cálculos estimados, razões dos elementos químicos e de gráficos que forneçam informações mineralógicas e elementares das litofacies da Fm. Pimenteiras. É importante ressaltar que somente amostras do poço OGX-101 obtiveram dados dessa técnica, uma vez que não dispomos de amostras de calha do poço OGX-77.

4.2.2 Análise de Difração de Raios-X (XRD)

As análises de difração de raios-X (XRD) foram realizadas no laboratório do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF) com o suporte da professora Carla Semiramis. As amostras de rocha utilizadas nesta etapa foram selecionadas com base em uma interpretação prévia dos dados da razão TOC/TN, a partir da classificação

proposta por Bader (1955), descrita na seção (3.5.1). A escolha dessas amostras consistiu em selecionar aquelas que correspondiam a diferentes tipos de paleoambientes (marinho, transicional ou continental) que pudessem resultar em variações mineralógicas distintas dentro de uma mesma unidade litológica.

Antes de serem feitas as leituras de difratometria, essas amostras foram submetidas, em laboratório, a um moinho de bolas de titânio (Figura 35A) para que fosse estabelecida uma granulometria homogênea a ser lida pelo equipamento (parâmetro importante na metodologia dessa técnica). Em seguida, após a moagem desse material, cinco amostras foram coletadas, armazenadas e encaminhadas à análise (Figura 35B).



Figura 35 - (A) Moinho utilizado para homogeneizar a granulometria das amostras. (B) Amostras coletadas após moagem. Fonte: Autor.

O equipamento utilizado nessa metodologia foi o difratômetro 2D PHASER da Bruker AXS, integrado com um *software* de análise que permite a leitura simultânea dos difratogramas gerados. As Figuras 36 e 37 retratam o equipamento utilizado nessa metodologia.

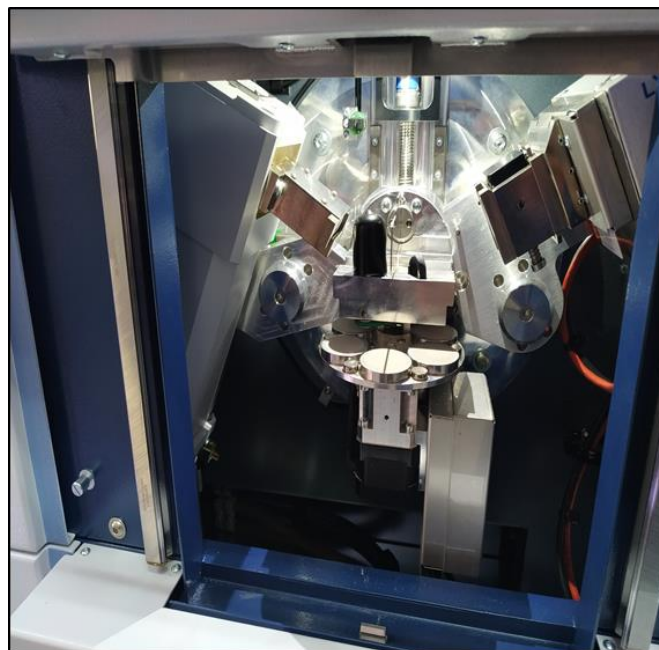


Figura 36 - Foto das cinco amostras montadas e prontas para leitura no difratômetro. Fonte: Autor.

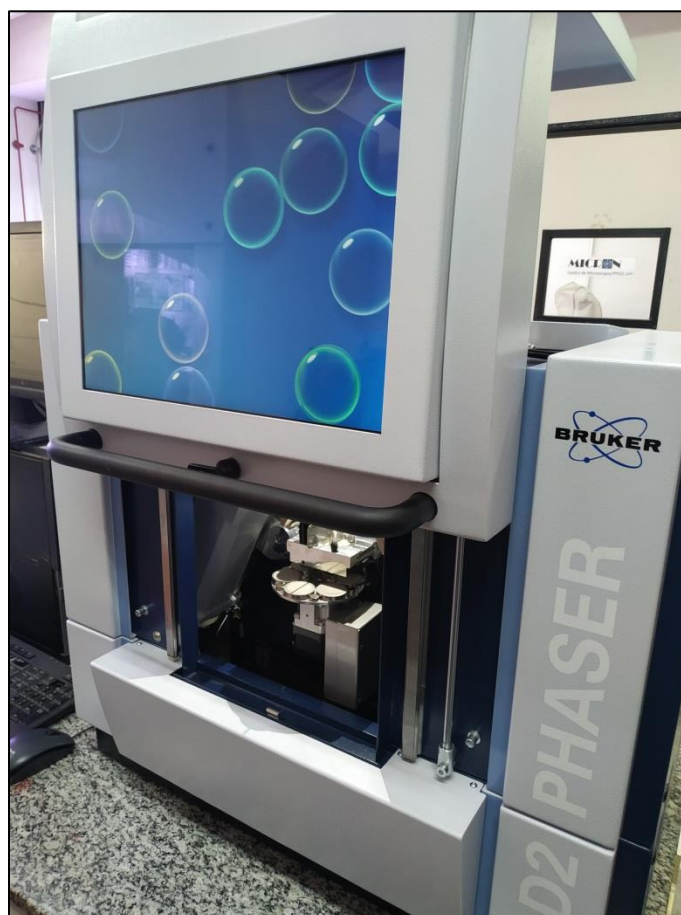


Figura 37 - Foto do equipamento D2 PHASER no Laboratório de Geoquímica/UFF, utilizado nas análises de XRD. Fonte: Autor.

Alguns dos parâmetros instrumentais definidos na aplicação da técnica foram:

- Método do pó total;
- Ângulo de varredura de 2θ variando entre 3° e 100° ;
- A radiação utilizada foi de Cu- $k\alpha$ (30 kV/10 mA);
- Passo entre cada leitura: $0,02^\circ$ em 2θ ;
- Tempo/passo: 4 s;

Para a etapa de quantificação dos difratogramas foi utilizado o *software* EVA, disponível no laboratório, para carregar os dados obtidos e, posteriormente, para as interpretações de acordo com objetivo de investigar as concentrações de silicatos, carbonatos e dos argilominerais presentes nas cinco amostras selecionadas.

Por fim, os percentuais dessas concentrações foram plotados em um diagrama ternário a fim de comparar a Formação Pimenteiras, no poço OGX-101, com os famosos reservatórios não convencionais do tipo *shale* dos EUA, no ponto de vista de seu potencial para fraturamento (*fracking*). É importante ressaltar que essa metodologia foi replicada aos dados de XRF com o mesmo objetivo, conforme realizada por Machado (2019). A Figura 38 ilustra o modelo de diagrama proposto para o estudo.

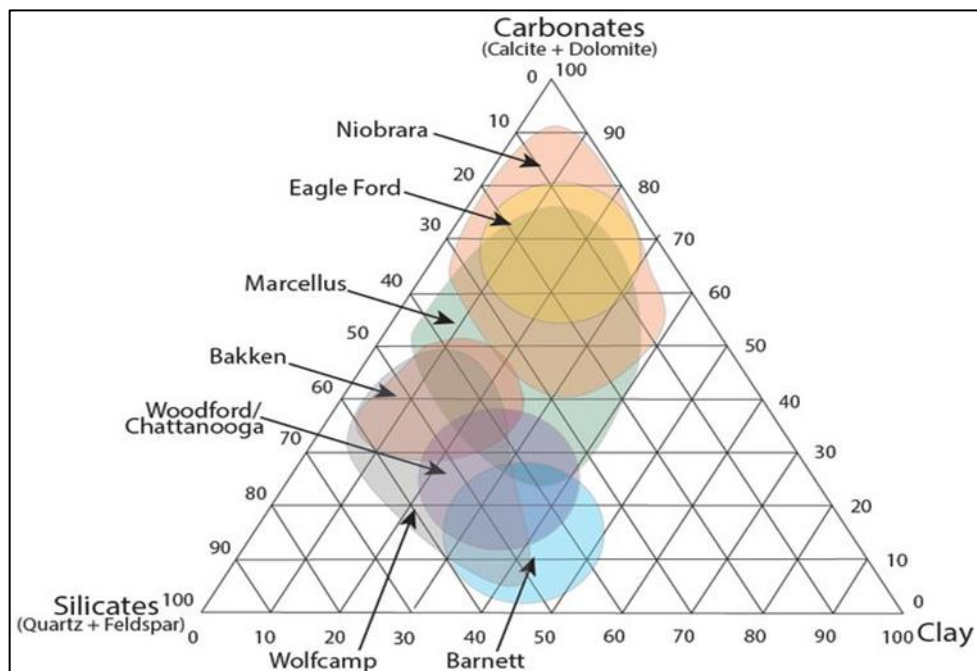


Figura 38 - Diagrama ternário utilizado como referência para análise de ruptibilidade (*brittleness*) da Fm. Pimenteiras, tendo em vista um balanço da composição mineralógica dos reservatórios não convencionais dos EUA. Fonte: Mews et al. (2019).

4.3 Análise Elementar de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total (TOC/TN)

Nesta etapa, assim como nas análises de XRF e de XRD, o controle inicial de lavagem e secagem das amostras visto no item (4.1.1) ainda se mantém válido. Por outro lado, neste caso, somente amostras que apresentam porcentagem igual ou superior a 50% de folhelhos foram selecionadas para a análise da razão TOC/TN, dada a observação em calha.

De início, conforme retrata a Figura 39A, as amostras selecionadas foram maceradas e acondicionadas em cápsulas de estanho (Sn) e pesadas (entre 2 a 3 mg) em uma balança de precisão (Figura 39B). Em seguida, esse material foi pré-acidificado com HCl (ácido clorídrico) a 10% para dissolver ao máximo os carbonatos (Figura 40), visando apenas a leitura do carbono orgânico preservado. Por fim, o material é colocado na estufa para evaporação do reagente (40°C). O prazo de permanência na estufa é de cerca de uma semana, até que toda umidade seja eliminada da amostra.

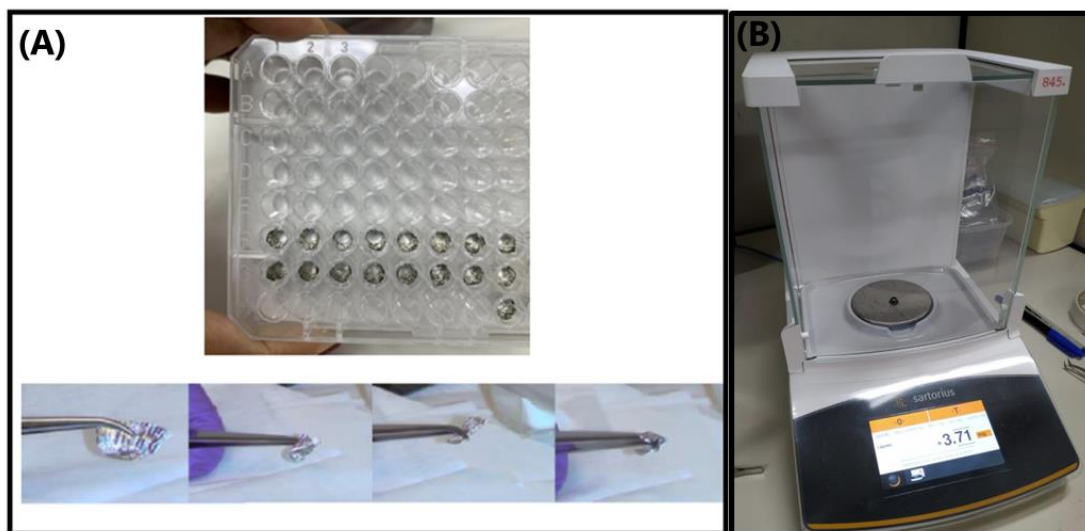


Figura 39 – (A) Cápsulas de estanho (Sn) utilizadas na preparação das amostras de CHN. (B) Balança de precisão utilizada na pesagem das cápsulas. Fonte: Autor.

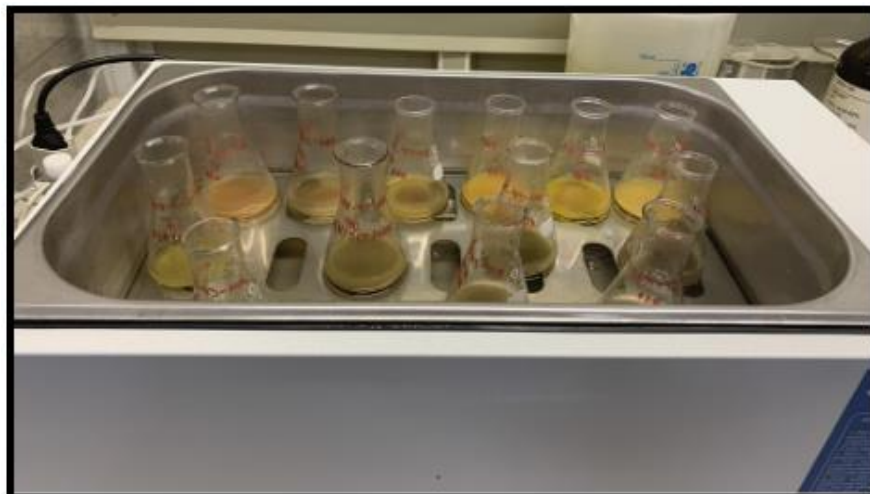


Figura 40 - Amostras pré-acidificadas com HCl para dissolver os carbonatos e antes de serem colocados na estufa. Fonte: Autor.

Portanto, a amostra é dividida em duas alíquotas, uma para a determinação de carbono orgânico total (TOC) e outra para determinação de carbono total (TC). Após a pesagem em uma balança analítica de 5 casas decimais, as cápsulas foram fechadas, identificadas e enviadas para o equipamento CHNS/O Perkin Elmer[®] (Figura 41). O padrão analítico utilizado na determinação das concentrações de TOC e TN foi a Acetanilida.



Figura 41 - Equipamento CHNS/O Perkin Elmer utilizado para as análises de TOC/TN. Fonte: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/2400-Series-II-CHNSO-Elemental-Analyzer-;i2238>.

Portanto, as amostras que tiveram sua porção inorgânica (carbonato) extraída, que correspondem aos resultados dos teores de carbono orgânico total (TOC), enquanto que as amostras não acidificadas resultaram nos teores de carbono total (TC), ambos expressos em porcentagem. Por fim, para identificar comportamentos que sugere eventos paleodeposicionais transgressivos e regressivos que demarquem a origem e a deposição da MO no intervalo da Fm. Pimenteiras, foram realizadas análises do conteúdo de carbono total (TC), carbono orgânico total (TOC) e inorgânico (TIC) nas amostras dessa unidade no poço OGX-101. O cálculo do conteúdo inorgânico (TIC) foi estimado então através da relação:

$$\%TIC = \%TC - \%TOC$$

Onde TC representa o conteúdo de carbono total, enquanto que o TOC indica o conteúdo de carbono orgânico total das amostras.

4.4 Aplicação do ΔLOGR

Este método, proposto por Passey *et al.* (1990), utiliza a sobreposição de perfis de poços, especificamente o sônico junto com o de resistividade, para estimar teores de TOC das rochas. A técnica ΔLogR implementada neste trabalho foi desenvolvida computacionalmente em linguagem *Python* por Santos & Freire (2017) na Universidade Federal Fluminense, por meio de uma interface gráfica capaz de plotar as curvas dos perfis e da estimativa de TOC com base na equação (3.2).

O *script* gerado, portanto, recebe os dados de entrada dos perfis (caliper, raios gama, resistividade e sônico), em formato LAS, além dos dados de TOC medidos em laboratório, para comparar aos dados de TOC calculados/estimados. Apesar dos dados de poços serem disponibilizados inicialmente no formato DLIS, houve uma fase de conversão desses dados para melhor se adequarem ao uso do programa. Como resultado, foi gerada uma interface gráfica onde é possível a definição dos intervalos de interesse, as linhas base (*baseline*) e os valores de LOM (Tabela 1).

Neste trabalho, o intervalo de interesse foi a Fm. Pimenteiras nos poços OGX-77 e OGX-101. Em virtude dos seus dados de evolução térmica, o poço OGX-77 foi escolhido apenas com o objetivo de comparar a aplicação dessa metodologia e calibrar os seus resultados em diferentes cenários possíveis de maturação, com base no parâmetro de LOM (*Level Of*

Maturity). Por outro lado, no caso do poço OGX-101, não há dados laboratoriais que informem sobre a evolução do querogênio. Portanto, neste poço, a técnica do ΔLogR contribuiu na tentativa de inferir os três estágios possíveis de maturação (imaturo, maturo ou supermaturo), utilizando valores de LOM = 8, 10 e 12, respectivamente. Esta interpretação foi baseada no melhor ajuste entre as curvas de TOC medido e calculado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir da metodologia “rocha-química-perfil”, descrita no capítulo anterior, para avaliar o potencial litogeoquímico da Formação Pimenteiras como reservatório não convencional do tipo *shale gas* no poço OGX-101, Bacia do Parnaíba. Dessa forma, as discussões abordadas neste capítulo correspondem à integração do perfil litológico reinterpretado com os dados das análises geoquímicas (XRF, XRD e da razão TOC/TN) e com os cálculos estimados de TOC através dos perfis sônico e resistividade.

5.1 Variações do nível de base e *trends* deposicionais

Uma interpretação paleoambiental da Formação Pimenteiras, com base nas variações do nível de base e dos *trends* deposicionais no poço em estudo, teve como objetivo principal identificar a origem da sedimentação, relacionada à matéria orgânica associada aos níveis de folhelhos. Para isto, foram plotadas as curvas provenientes das análises de TOC, TIC e TOC/TN, juntamente com a suíte básica de perfis e a litologia reinterpretada através das amostras de calha (Figura 42).

Com base nos padrões de empilhamento identificados, foi possível observar tendências retrogradacionais da sedimentação da Fm. Pimenteiras neste poço, através da variação na curva da razão TOC/TN, na qual saiu de valores de 17,11 para 10,25, sugerindo uma influência marinha na sedimentação em todo o intervalo, conforme classificado por Bader (1955). Desta forma, a porção mais basal da unidade é demarcada por um *trend* retrogradacional da sedimentação, representado por uma queda no aporte de sedimentos, culminando no registro de uma superfície de inundação máxima (MFS) na profundidade de 1930 m (Figura 43). Nesse intervalo são observadas camadas majoritariamente formadas por

folhelhos cinza escuros (APÊNDICE A). A partir dessa superfície, iniciou-se um ciclo de aumento do aporte continental sobre a sedimentação marinha depositada no ciclo transgressivo anterior. Dessa maneira, na profundidade de 1905 m (Figura 43), é identificada uma possível superfície regressiva de erosão máxima, descrita como “Horizonte A”, responsável por delimitar intervalos de aporte marinho ou transicional, na porção inferior, daqueles de aporte continental na porção superior. Esta separação se deu por meio dos comportamentos das curvas de TIC e de TOC/TN, onde o conteúdo inorgânico é mais significativo na porção basal da formação, assim como a concentração de nitrogênio total. A maior presença de carbonatos, aliada a uma maior concentração de nitrogênio total, sugere uma sedimentação marinha (Freire *et al.*, 2006; Freire & Monteiro, 2012).

Ao analisar o restante da coluna sedimentar, foram observadas variações menores de ciclos transgressivos e regressivos, com o registro de outra superfície de inundação, porém de menor expressão, e com aumento do aporte continental em direção ao topo da unidade, representada por uma razão TOC/TN acima de 20 e atingindo valores máximos de 35. Portanto, a interpretação dos *trends* deposicionais, vista na Figura 43, sugere que a sedimentação da Formação Pimenteiras, no poço em questão, é marcada por uma origem mista/marina na parte basal da unidade, seguida por uma tendência predominantemente continental em direção ao topo. Desta maneira, tendo em vista a possível origem da matéria orgânica, o querogênio esperado é que seja de tipo II, na base, e do tipo III, no topo, predominantemente.

Esta informação é muito relevante dentro de uma sequência eminentemente pelítica, mostrando como essa *proxie* geoquímica (TOC/TN) é capaz de mostrar variações no conteúdo orgânico e, servindo para inferir a origem desse material. Com base no aumento, em direção ao topo, do *input* continental da Fm. Pimenteiras é possível inferir que esta porção superior, no poço OGX-101, possa estar relacionada à prodeltas (níveis mais argilosos) e a frentes deltaicas progradacionais (níveis mais arenosos), conforme observado por Miranda *et al.* (2018), que culminam com a chegada dos arenitos flúvio-deltaicos da Fm. Cabeças, sobreposta, sendo este o auge de um ciclo de progradação em um Trato de Mar Alto. Desta forma, o intervalo 1912/1945 m (Figura 43) representaria o Trato Transgressivo, dominado por uma retrogradação, com a superfície de inundação máxima em cerca de 1930 m. Já o intervalo 1820/1912 m representaria o Trato de Mar Alto, com a ocorrência de uma progradação até a chegada dos arenitos da Fm. Cabeças, pontuado por eventos transgressivos/regressivos de menor intensidade.

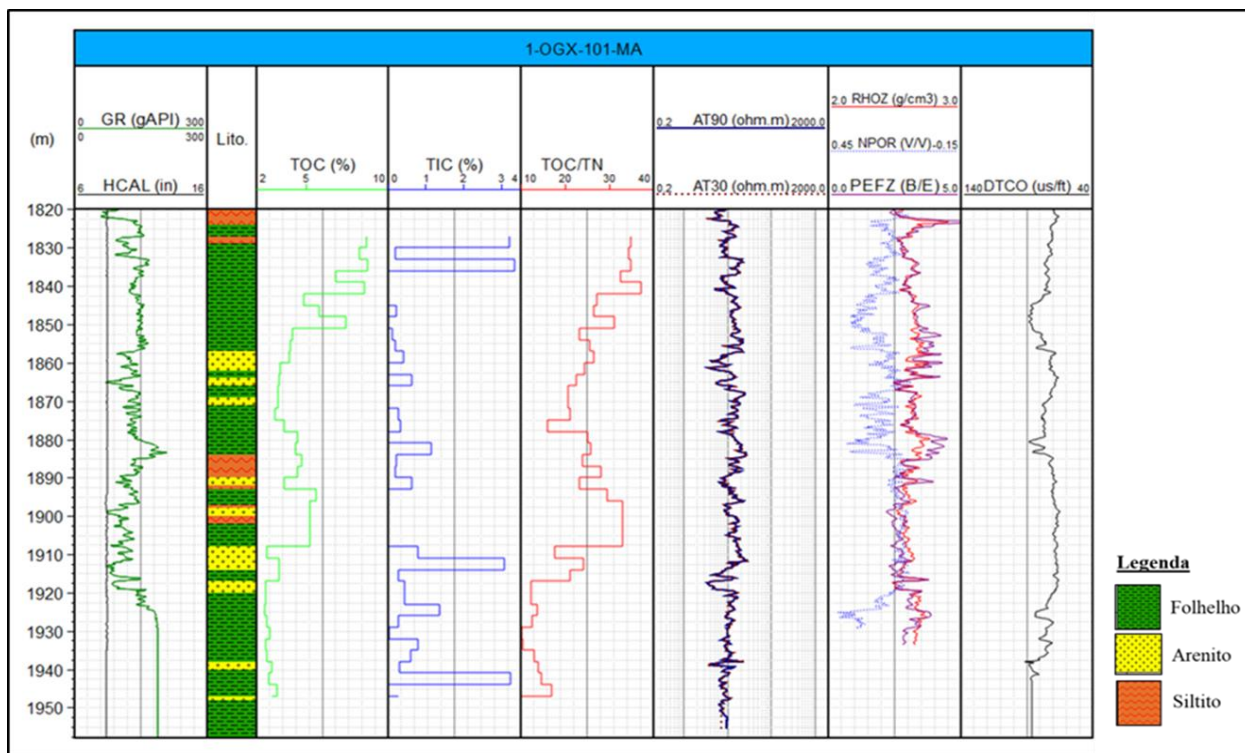


Figura 42 - Resultado da integração do perfil litológico reinterpretado do poço OGX-101, juntamente com os dados da suíte básica de perfis e as curvas das análises geoquímicas.

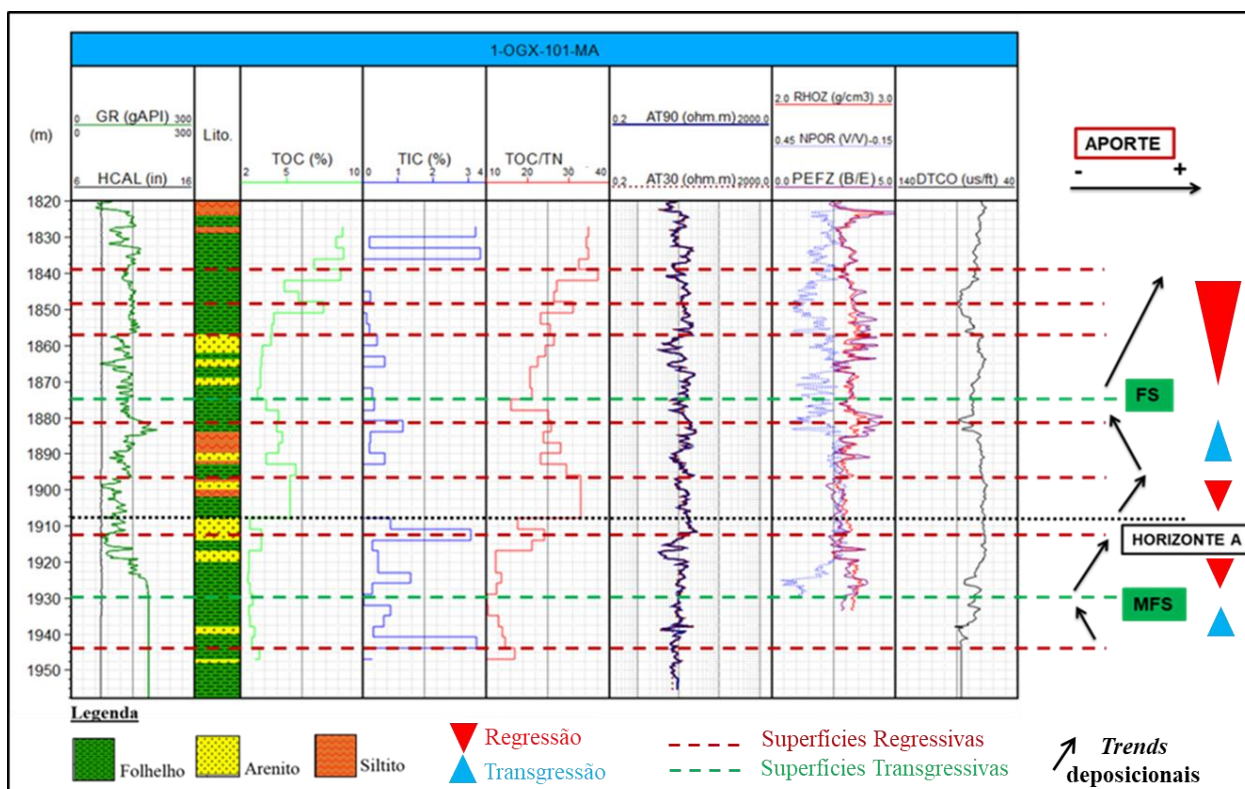


Figura 43 - Interpretação dos *trends* deposicionais da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101, com base nas curvas de TOC, TIC e TOC/TN. O Horizonte A é interpretado como uma superfície que marca a passagem entre sedimentos marinhos mistos, mais carbonáticos e com querogênio enriquecido em nitrogênio (< razão TOC/TN), na base, passando gradualmente para sedimentos menos carbonáticos e com querogênio menos enriquecido em nitrogênio (> razão TOC/TN). O TOC é maior na parte superior do Horizonte A, associado a uma concentração maior de matéria orgânica oriunda do *input* continental.

Outros componentes do Projeto de PD&I “Identificação de superfícies estratigráficas com base nas concentrações de carbono e nitrogênio e nos isótopos $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ”, coordenado pelo professor Fernando Freire e financiado pela Petrobras, estão desenvolvendo e aplicando *proxies* relacionadas aos componentes químicos, principalmente razões de elementos químicos como Ti/Fe, Fe/Ca, Ca/Mg, dentre muitos outros, com o intuito de conferir melhor robustez aos estudos paleoambientais e paleodeposicionais, principalmente sobre as condições Redox, as características climáticas e aos processos de progradação/retrogradação, associados aos ciclos transgressivos/regressivos que governaram a Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera.

Também estão sendo realizados estudos gamaespectrais, com dados oriundos de medições amostras de calha e de perfis de poços, nos quais as razões Th/U, Th/K e K/U são utilizadas como *proxies* das condições de umidade/aridez, de transporte sedimentar e de condições Redox. Integrado aos estudos de elementos químicos (XRF) e de TOC/TN, as razões gamaespectrais irão contribuir com as interpretações de forma efetiva.

5.2 ΔLogR

5.2.1 Poço 1-OGX-77-MA

As aplicações da técnica do ΔLogR no poço OGX-77 seguem ilustradas nas Figuras 44 e 45, com foco na Formação Pimenteiras. Passey *et al.* (1990) retrata que, para utilizar este método, existe a necessidade de se estabelecer uma linha base (*baseline*) em um intervalo de rocha não geradora e com granulometria fina. No caso deste poço, devido à dificuldade em ser estabelecida na Fm. Pimenteiras, essa linha de referência foi definida entre as profundidades 1000/1250 m (Figura 44), onde está representada por um intervalo de arenitos da Formação

Poti, tida como uma zona não geradora, apesar de suas intercalações com algumas camadas argilosas.

Com base nos dados geoquímicos de TOC laboratorial e de Pirólise Rock-Eval realizados neste poço e fornecidos pela ANP (Tabela 2), observa-se que o querogênio presente na Formação Pimenteiras possa estar, de fato, imaturo. Esta informação é corroborada com os dados de indicadores de maturação térmica, como a Reflectância da Vitrinita (Ro%) e o Tmax. No entanto, o indicador de Índice de Produtividade (IP) aponta um estágio senil para o conteúdo orgânico, com valores acima de 0.40 (Peters & Cassa, 1994). Por outro lado, é importante destacar que, o baixo potencial gerador ($S_2 < 0.5$) sugere que esses dados não são confiáveis, podendo estar dentro do erro de detecção analítica deste método. Este comportamento ambíguo também foi verificado para o cálculo do ΔLogR no poço OGX-77.

Tabela 2 - Tabela com os dados geoquímicos de TOC laboratorial e de Pirólise Rock-Eval, referentes à Fm. Pimenteiras no poço 1-OGX-77-MA.

Depth (m)	TOC (%)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	Tmax (°C)	Ro (%)	IP (S1/S1+S2)
1802.00	0.26	2.19	0.50	0.73	427	0.53	0.81
1804.00	1.27	0.74	0.16	0.27	0	-	0.82
1806.00	1.61	0.60	0.20	0.23	0	-	0.75
1808.00	1.10	0.61	0.18	0.22	0	-	0.77
1941.50	1.86	1.41	0.30	0.26	371	-	0.82
2002.40	3.25	1.77	0.36	0.45	404	0.11	0.83
2032.10	2.96	3.18	0.34	0.73	382	-	0.90

Fonte: Autor.

Desta forma, utilizando o parâmetro de maturação (LOM) desenvolvido por Passey *et al.* (1990), foram gerados dois *plots* dos perfis resistividade (AT90) e sônico (DTCO), sobrepostos, para calcular o TOC estimado nos dois cenários sugeridos (imaturo e supermaturo/senil) comparando os dados de TOC laboratorial. Neste caso, o modelo que utilizou LOM igual a 12 (correspondente à fase de supermaturação) foi o que obteve melhor calibração entre o TOC medido e o TOC calculado (Figura 44), enquanto que a tentativa para

LOM igual a 8 extrapolou em muitos pontos representando uma baixa calibração (Figura 45), causando um problema de interpretação devido a esta dualidade. Enquanto os dados de laboratório, apesar estarem dentro do limite de detecção da técnica, sugerem se tratar de um possível intervalo imaturo, o ΔLogR sugere uma senilidade nesse mesmo intervalo.

Portanto, com base nos dados fornecidos pelo ΔLogR , sugere-se que as leituras de TOC laboratoriais feitas no poço OGX-77 possam corresponder a acumulações de gases, no formato de hidrocarbonetos livres, presentes no intervalo da Formação Pimenteiras. Além disso, o fato dos dados de Pirólise Rock-Eval estarem dentro do limite de detecção analítica faz com que a hipótese de que o querogênio esteja imaturo não seja tão confiável. Por estes motivos e pela presença de uma intrusão ígnea dentro deste intervalo, acredita-se no indício de que esse conteúdo orgânico já tenha ultrapassado a janela de geração, encontrando-se supermaturo. Essa informação também é detectada nos valores de IP apontando um querogênio que já alcançou a janela de geração.

Esta conclusão é corroborada pelo comportamento do perfil de resistividade indicando a presença de um fluido mais resistivo, além das informações de indícios de gás durante a perfuração, fornecidas pela ANP. Portanto, ao confirmar o querogênio supermaturo, o intervalo da Fm. Pimenteiras no poço OGX-77 pode ser atribuído como um potencial reservatório para *shale gas*, tendo em vista a presença de gás nas microfraturas e nas microporosidades dos folhelhos.

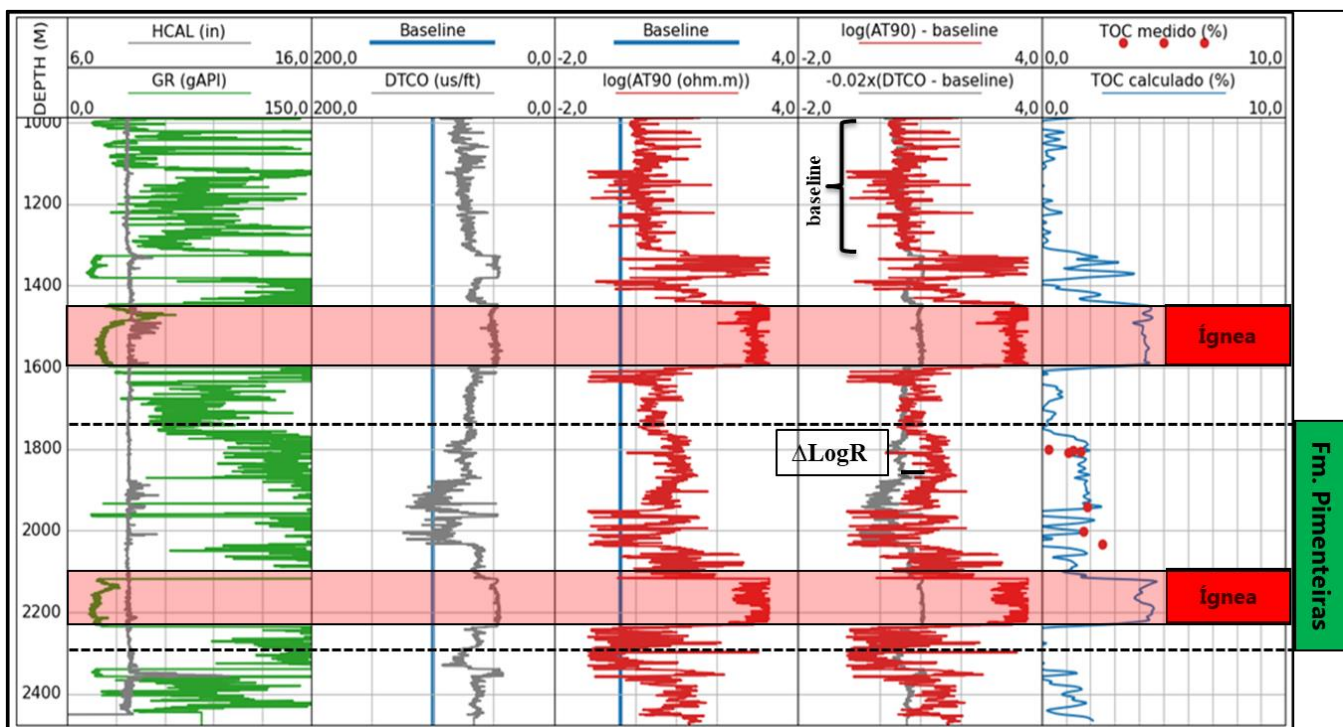


Figura 44 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-77-MA, para um LOM = 12 (supermaturo). Notar que o ajuste entre o TOC medido e o calculado tem melhor calibração. Considerar a diferença entre as profundidades das amostras de calha e dos perfis, devido a efeitos como o tempo de retorno.

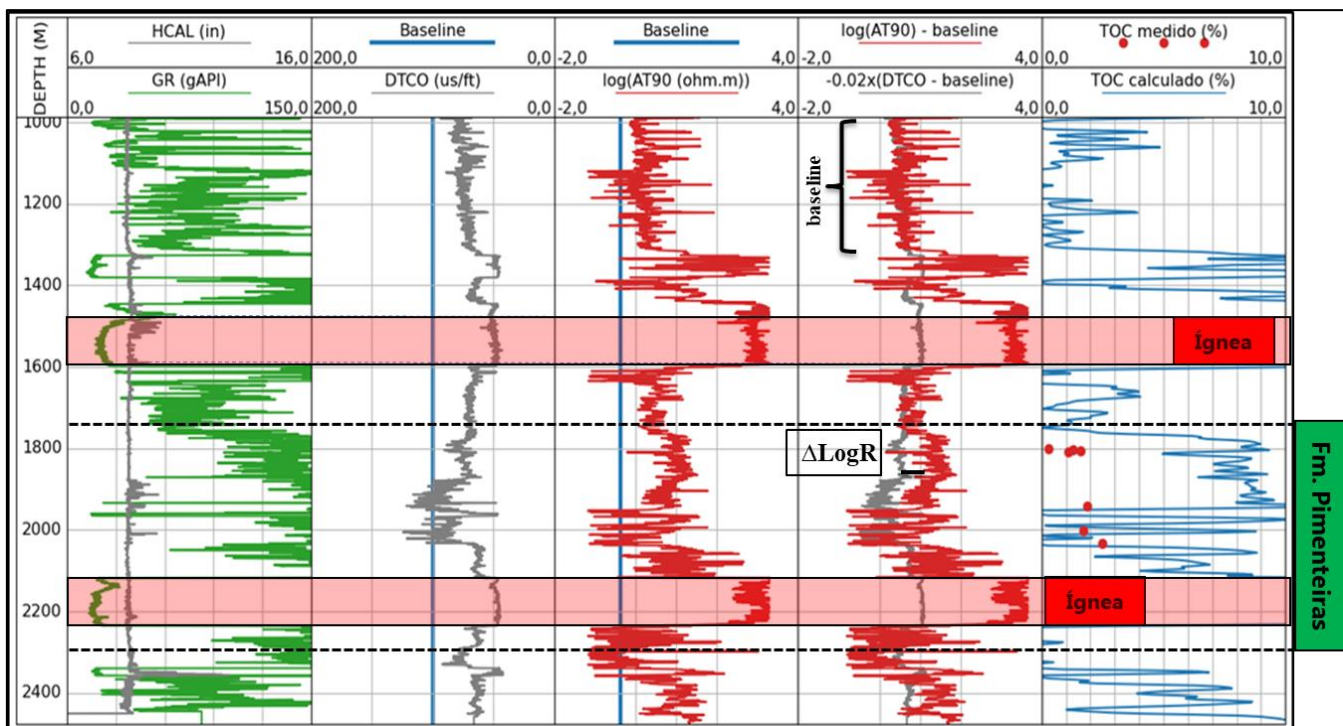


Figura 45 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-77-MA, para um LOM = 8 (imaturado).

5.2.2 Poço 1-OGX-101-MA

Apesar deste poço não possuir dados de evolução térmica do querogênio, ainda assim foi possível calcular o TOC estimado da Formação Pimenteiras e compará-lo aos dados de TOC obtidos em laboratório. Neste caso, ao avaliar o comportamento dos perfis, a definição da linha base (*baseline*) foi estabelecida no intervalo entre 1750/1765 m, correspondente à Formação Cabeças, por dificuldades em definir este parâmetro dentro da Formação Pimenteiras, porém ainda resultou em um ajuste adequado para as curvas sobrepostas.

Para suprir a ausência dos dados de maturação do querogênio, foi replicada a metodologia utilizada no poço OGX-77 com o objetivo de avaliar os possíveis cenários para a evolução térmica (imaturo ou maturo). Desta maneira, considerando um estágio imaturo (LOM = 8), a curva do TOC calculado não obteve uma boa calibração com os valores de TOC medido nas análises geoquímicas (Figura 46), da mesma forma que o poço anterior. Por outro lado, ao inferir um cenário maturo do querogênio lido (LOM = 10), observou-se um melhor ajuste entre os dados (Figura 47), onde boa parte dos pontos analisados encontra-se próxima a curva estimada, indicando uma calibração adequada e esperada.

Portanto, neste caso, conclui-se que as leituras de TOC medidas em laboratório para o poço OGX-101 podem representar um querogênio maturo, devido à comparação com a curva de TOC calculado, onde a calibração mais adequada se deu para nível de maturação dentro da janela de geração (LOM = 10). Esta possibilidade indica uma possível contaminação por gás dentro da formação, no entanto, a ausência de dados direto de maturação torna-se esta interpretação inconclusiva. Outra hipótese consiste em que esse gás seja oriundo de migração secundária de outros intervalos, caso o querogênio da formação não esteja realmente maturo, apesar do resultado satisfatório obtido com esta técnica no poço OGX-77. Por outro lado, esses dados de TOC medido também podem ter alguma contribuição de contaminação pelo fluido de perfuração utilizado durante a perfuração, assim como retratado por Mussa *et al.* (2021). Conforme relatado no Perfil Composto, o fluido utilizado nesta fase foi um fluido sintético PARADRIL, com 49% de concentração de óleo e um peso de 9,4 lb/gal, sendo, portanto, considerado um óleo leve e podendo desenvolver alguma invasão nas microfraturas da formação e contaminando as amostras.

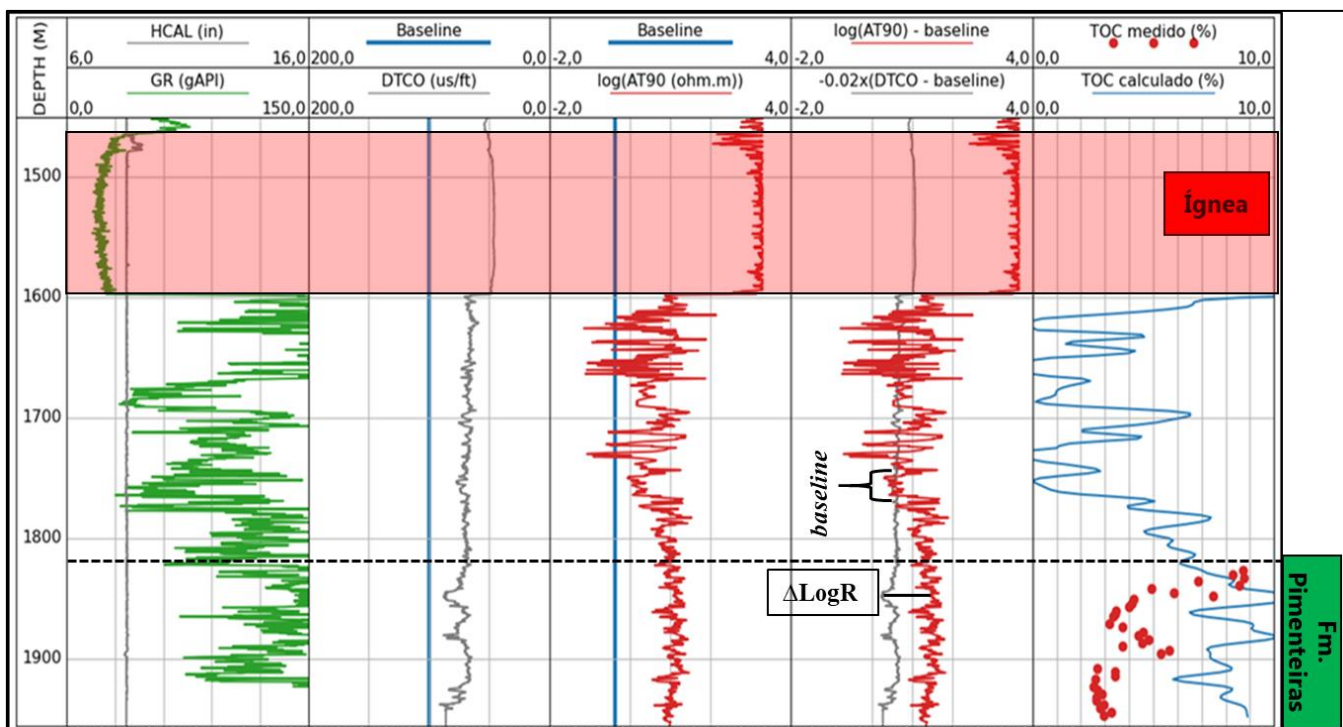


Figura 46 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-101-MA, para um LOM = 8 (imaturado). Notar o baixo ajuste entre o TOC medido e o TOC calculado.

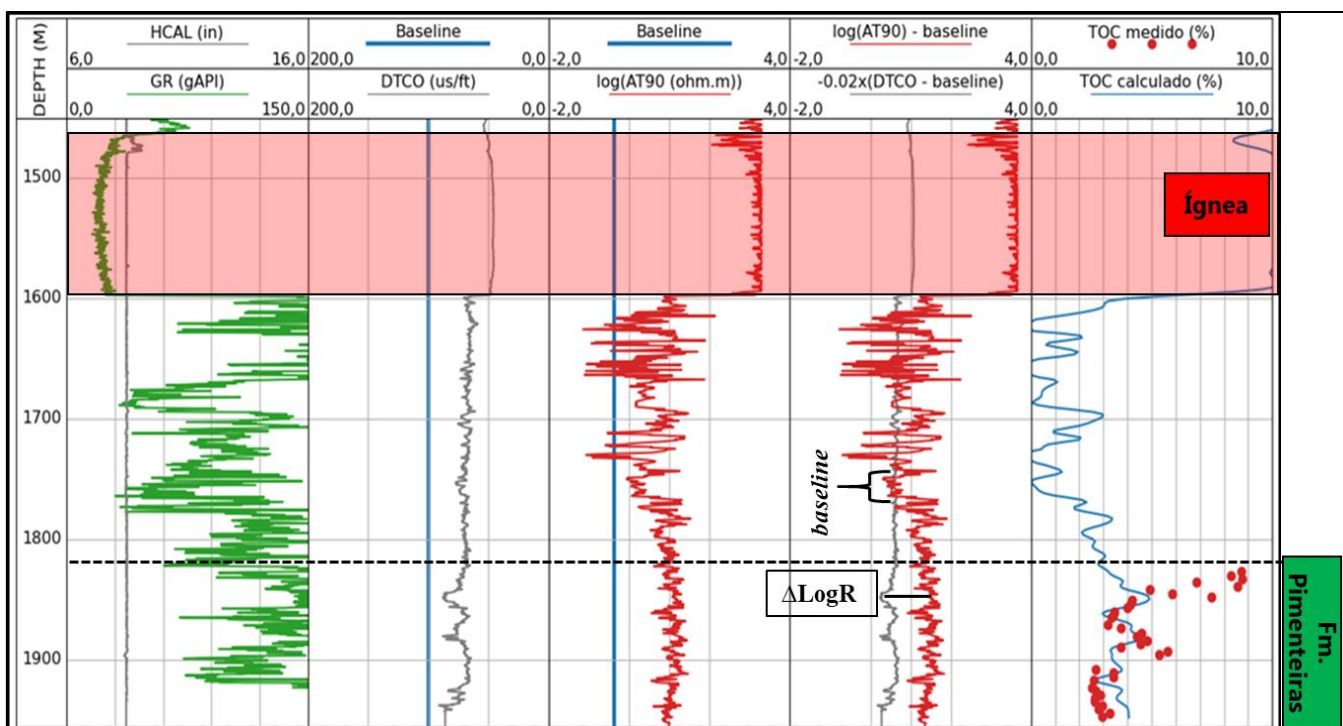


Figura 47 - Resultado da técnica ΔLogR no poço 1-OGX-101-MA, para um LOM = 10 (maturo). Notar que o ajuste entre os picos é bem melhor, utilizando um LOM = 10 (maturo).

5.3 Ruptibilidade

A análise de ruptibilidade realizada neste trabalho teve como foco principal avaliar o potencial para fraturamento hidráulico da Formação Pimenteiras no poço OGX-101. Para isto, foram utilizadas duas técnicas distintas para analisar os elementos químicos e a mineralogia predominantes nas amostras de rocha, sendo elas a Fluorescência de Raios-X (XRF) e a Difração de Raios-X (XRD), respectivamente. Além de fornecer o reconhecimento da composição mineralógica da formação estudada, a aplicação desses métodos teve como um de seus objetivos comparar ambos os resultados a fim de avaliar a eficiência do XRF como um método alternativo ao XRD.

5.3.1 XRF

Conforme proposto por Atar *et al.* (2019), os valores da composição química dos principais óxidos lidos pela técnica de XRF sugere uma predominância maior de quartzo nas amostras, representada pela grande quantidade de silicatos, enquanto que os carbonatos e os argilominerais aparecem de modo menos significativo (Figura 48).

Nesse estudo, testamos algumas possibilidades para identificar a composição mineral com base nos óxidos detectados pelo XRF. Os carbonatos foram interpretados como sendo o somatório das concentrações de CaO e de MgO; as argilas foram consideradas como o somatório de Al₂O₃, K₂O, Th₂O e UO₂; já os silicatos foram inferidos apenas pelo conteúdo de SiO₂. Aí encontramos um dilema, uma vez que o Al₂O₃ pode fazer parte tanto da composição dos feldspatos, como da composição das argilas, não sendo possível obter uma resposta mais precisa, a não ser através do XRD. Optamos por colocar o Al₂O₃ sob a forma de minerais de argila, uma vez que esses valores fariam os dados se concentrarem mais ainda no vértice de quartzo+feldspatos. Estudos complementares deverão ser realizados para um maior refinamento da técnica.

Desta forma, com base nessa metodologia, a Formação Pimenteiras pôde ser caracterizada por um comportamento mais rúptil, similar em muitos pontos com o *play* de *shale gas* Barnett, nos EUA (Figura 48).

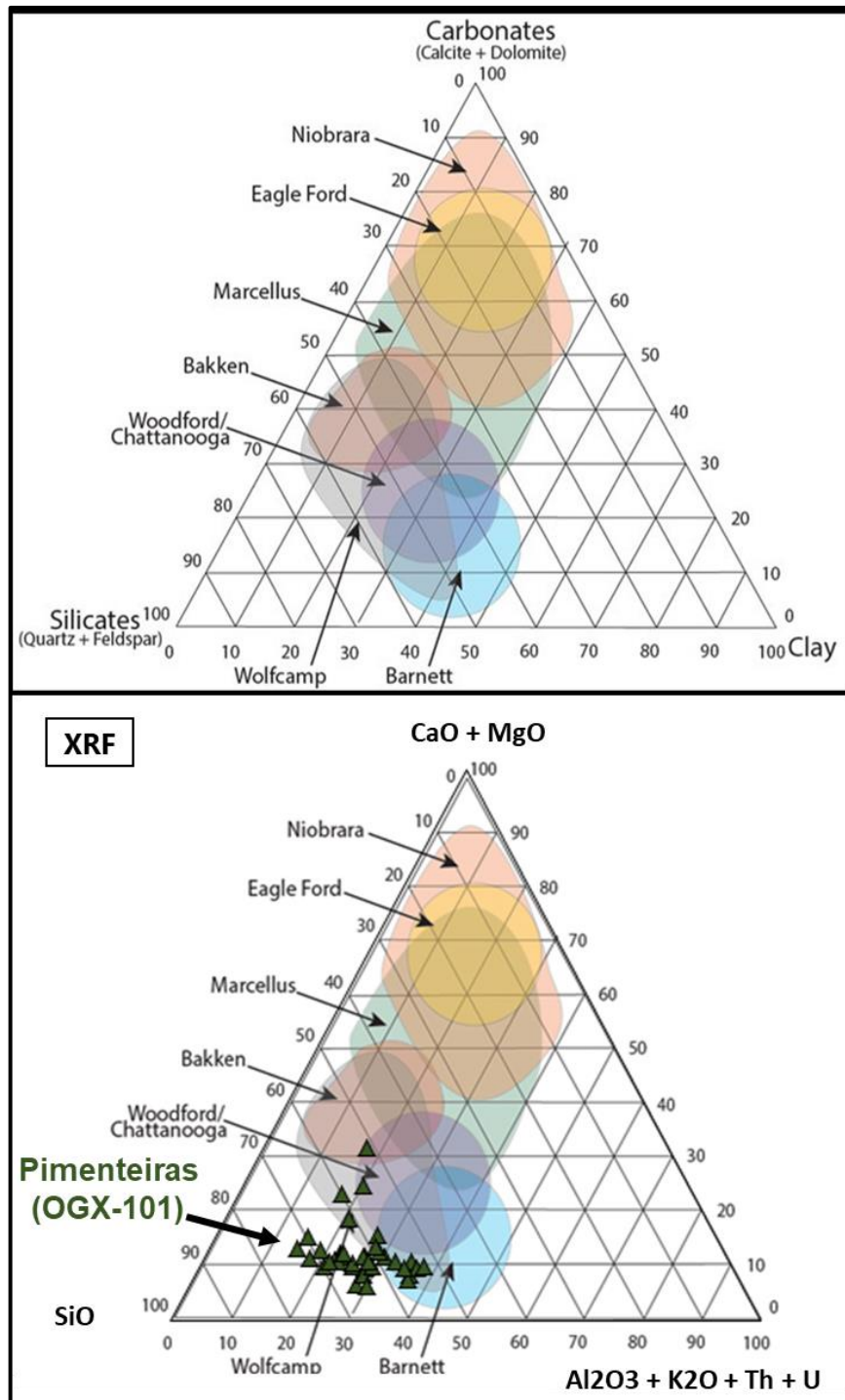


Figura 48 – Na parte superior, diagrama ternário com base em dados de XRD, mostrando a composição mineral de diversos *plays* de *shale gas* dos Estados Unidos. Fonte: Mews *et al.* (2019). Na parte inferior, diagrama ternário da Fm. Pimenteiras gerado com os dados de XRF, no poço OGX-101, para inferir a mineralogia das amostras com base no percentual dos óxidos que representariam os silicatos (SiO), carbonatos (CaO+MgO) e argilominerais (Al₂O₃+K₂O+ThO₂+U). Notar a similaridade, em muitos pontos, com o *play* de Barnett.

5.3.2 XRD

No caso dos resultados obtidos com as análises de difração de raios-X, foi possível observar uma predominância majoritária da concentração de silicatos (formada basicamente por quartzo) sobre as concentrações menos significativas de argilominerais e de carbonatos, nas cinco amostras analisadas (Figura 49).

A quantificação dos difratogramas de duas amostras, mostrados nas Figuras 50 e 51, retrata o percentual de cada mineral que pudesse fornecer informações a respeito da ruptibilidade da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101. Tendo em vista o balanço entre as concentrações, observou-se uma presença de quartzo de 72% (amostra 1896 m - acima do Horizonte A, aporte continental) e de 41,9% (amostra 1932 m - abaixo do Horizonte A, aporte marinho), porém com valores pouco significativos de calcita (em torno de 1%) em ambos os casos. Os argilominerais (ilita e caulinita) demonstraram ser mais abundantes na amostra mais basal da unidade, corroborando a interpretação retrogradacional discutida na seção (5.1). De fato, a amostra mais basal apresenta maior conteúdo de argilominerais, denotando uma sedimentação com menor energia. Já a amostra mais ao topo, associada às progradações, contém uma maior concentração de quartzo.

A forte concentração de quartzo e feldspatos, associada à quase ausência de carbonatos e valores intermediários a baixos de argilominerais, induzem a supor que o intervalo da Fm. Pimenteiras, amostrado no poço OGX-101, é composto por siltitos argilosos feldspáticos, corroborando a técnica de XRF empregada para inferir a composição mineral. No entanto, apesar da técnica de XRF evidenciar um bom potencial para a ruptibilidade (*brittleness*), mesmo com baixo conteúdo carbonático, este comportamento não é tão bem identificado para a técnica de XRD. Portanto, ao comparar a composição mineralógica do alvo de estudo com a composição mineralógica de alguns *plays* de *shale gas* dos EUA (Tabela 3), nota-se uma baixa similaridade composicional em termos do potencial para fraturamento hidráulico (*fracking*), a partir dos dados de XRD, por parte da Formação Pimenteiras no poço OGX-101 (Figura 52).

Desta forma é possível entender a Fm. Pimenteiras, no intervalo perfurado neste poço, como um potencial lamito feldspático, relacionado aos prodeltas e as frentes deltaicas progradacionais que culminaram com a deposição da Fm. Cabeças, podendo vir a ser considerado um potencial reservatório de gás, caso o querogênio da formação esteja de fato maturo.

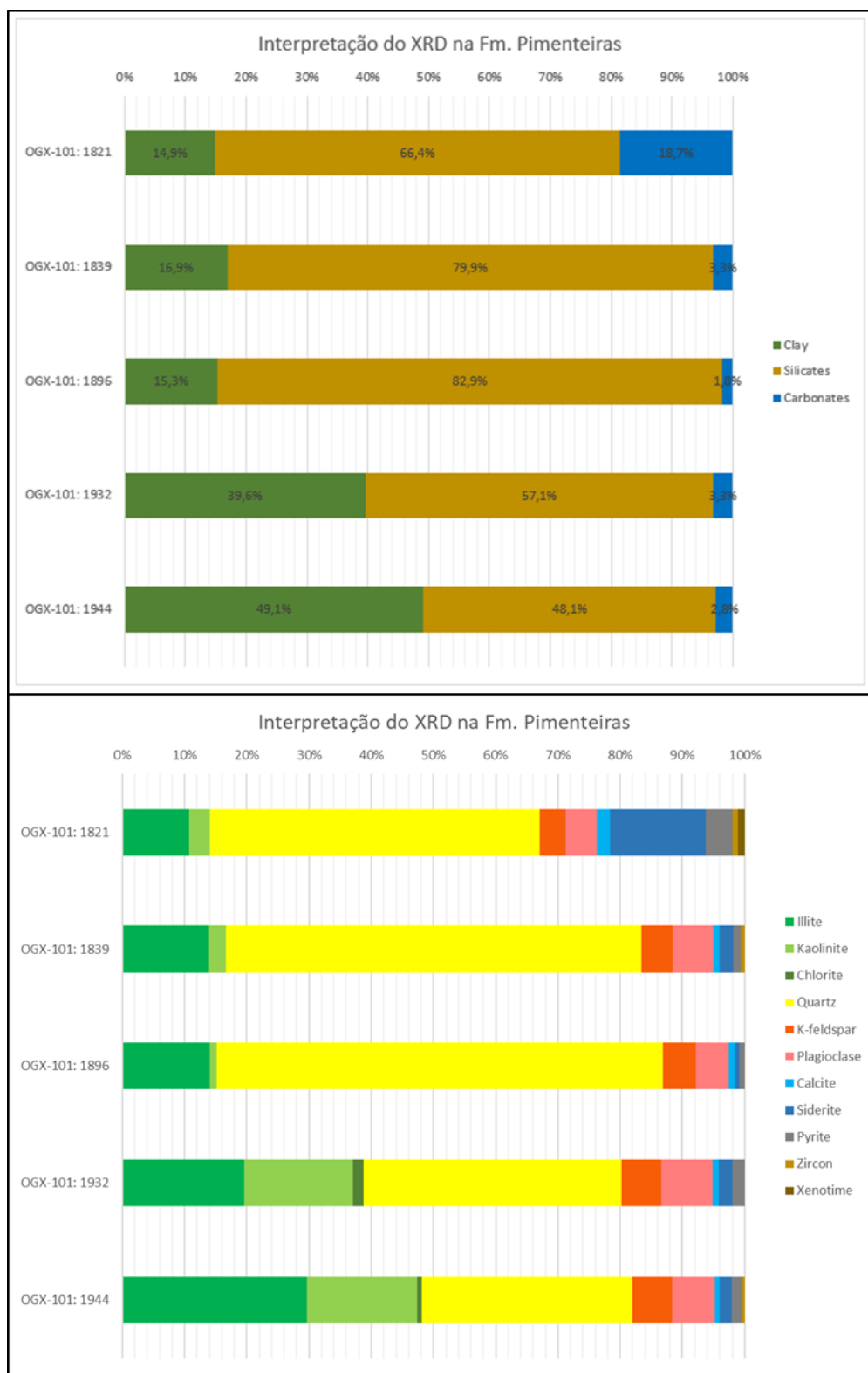


Figura 49 – Na parte superior, quantificação da composição mineralógica de 5 amostras do poço OGX-101, a partir das análises de XRD, com um balanço entre silicatos, argilominerais e carbonatos. Na parte inferior, interpretação da mineralogia de 5 amostras do poço OGX-101, a partir das análises de XRD, com base em cada mineral interpretado nos difratogramas.

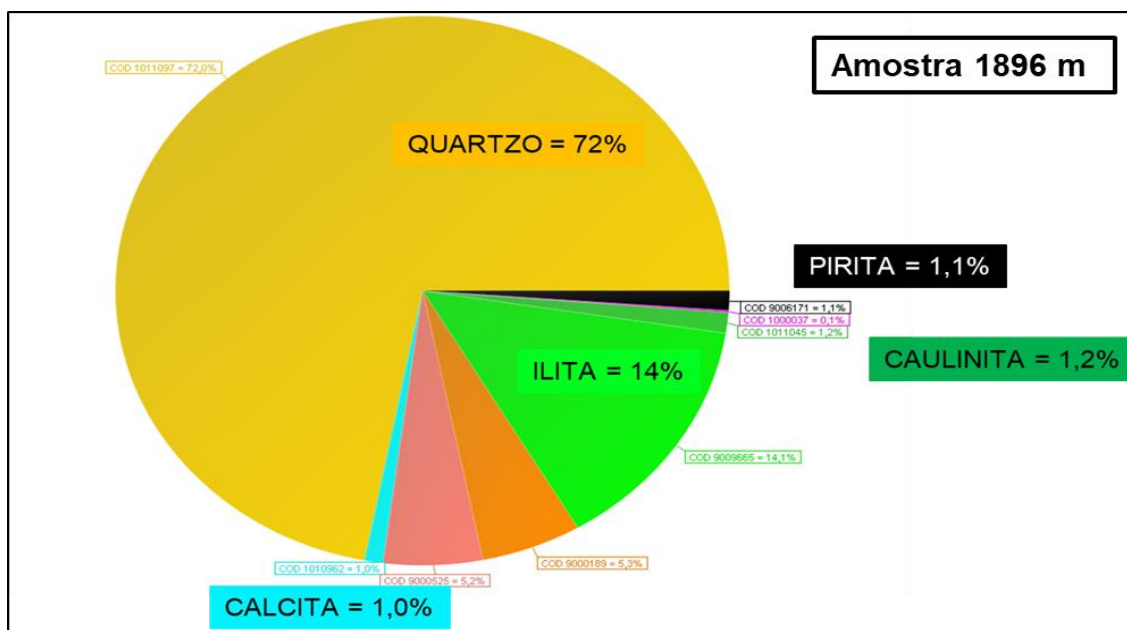


Figura 50 - Quantificação do difratograma da amostra 1896 m, que representa um aporte continental, indicando os principais minerais de interesse e suas respectivas concentrações para inferir ruptibilidade.

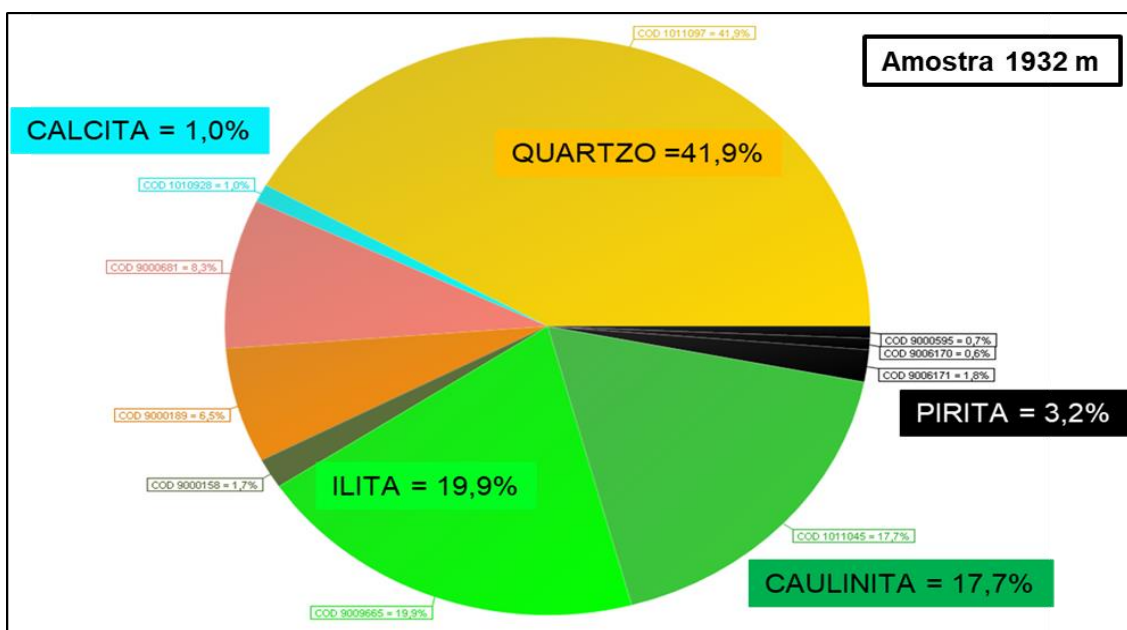


Figura 51 - Quantificação do difratograma da amostra 1932 m, que representa um aporte marinho, indicando os principais minerais de interesse e suas respectivas concentrações para inferir ruptibilidade.

Tabela 3 - Composição mineralógica típica dos diferentes *plays* de *shale gas* dos EUA, comparando-os com a composição mineralógica da Formação Pimenteiras no poço 1-OGX-101-MA. Fonte: Modificado de Jia & Sheng (2017).

Mineral, wt.%	Eagle Ford [66,96,97]	Marcellus shale [64]	Barnett shale [64]	Bakken shale [94]	Wolfcamp [95]	Pimenteiras (OGX-101)
Quartz	15–26	10–60	35–50	27–54	36	30 - 70
Clays	5–45	10–35	10–50	12–54	25	10 - 50
Calcite, dolomite, siderite	0–61	3–50	0–30	12–59	26	5 - 15
Pyrite	3–5	5–13	5	1–3	/	1 - 15

Typical mineral composition for different shales.

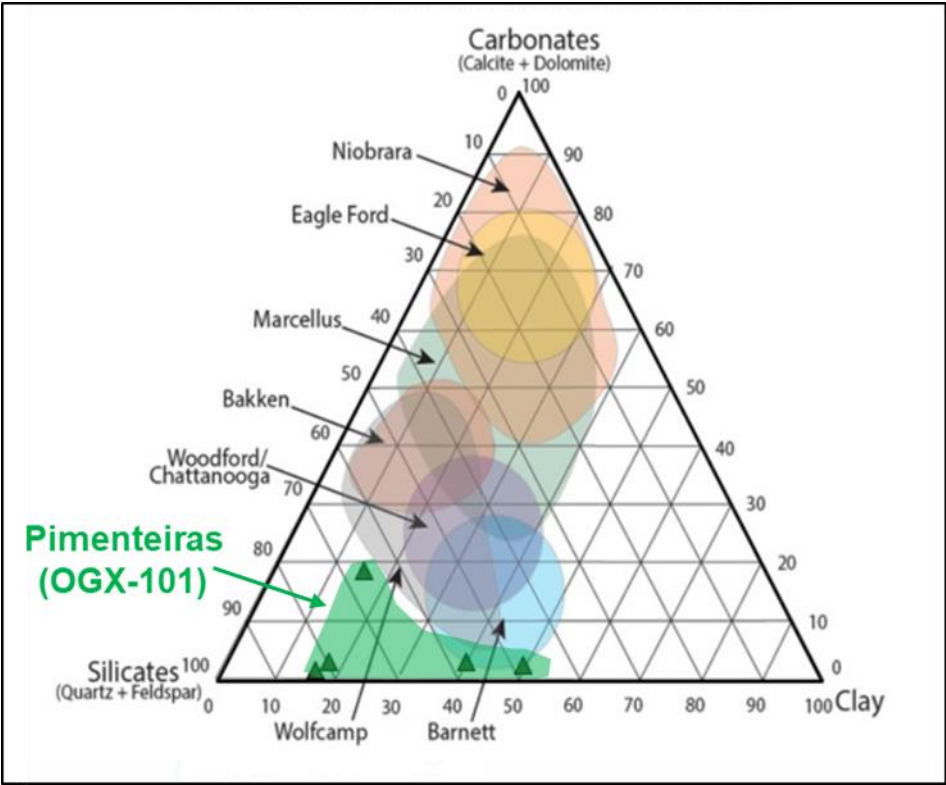


Figura 52 - Diagrama ternário da Fm. Pimenteiras gerado com os dados de XRD, no poço OGX-101, para avaliar o balanço entre as concentrações de silicatos, carbonatos e argilominerais nas amostras lidas. Na parte superior, diagrama ternário com base em dados de XRD, mostrando a composição mineral de diversos *plays* shale gas dos Estados Unidos. Fonte: Mews *et al.* (2019).

5.4 Discussões

A integração entre os dados geoquímicos das diferentes metodologias aplicadas neste trabalho permitiu que fossem abordadas discussões que correspondessem às análises de XRF, XRD e da razão TOC/TN, para extrair informações a respeito do potencial da Formação Pimenteiras como reserva prospectiva de *shale gas* no poço 1-OGX-101-MA.

A Figura 53 trata de correlacionar os dados de composição mineralógica, adquirida com XRD em cinco amostras, com os dados da razão TOC/TN, a fim de conhecer o potencial para ruptibilidade e as características paleoambientais do tipo de matéria orgânica, visando o potencial para geração de hidrocarboneto neste intervalo. Desta forma, em termos do conteúdo mineral, notam-se concentrações mais significativas de argilominerais na base da unidade, enquanto que os teores de silicatos seguem em aumento, em direção ao topo. Isto, corrobora a influência deltaica na sedimentação, representada pelas variações de *trends* retrogradacionais e progradacionais vistas na seção, demarcando paleodeposições associadas aos prodeltas e às frentes deltaicas progradacionais que culminam com a chegada da Fm. Cabeças. Já o conteúdo carbonático permanece baixo em quase todo intervalo, com exceção das amostras acima de 1840 m, onde os teores de silicatos e de argilominerais apresentam queda. Isto pode reforçar a maior influência do *input* continental em boa do intervalo, apesar do mesmo se tratar de um ambiente marinho raso com a participação deltaica.

Para a ruptibilidade, foi observado um potencial regular, tendo um balanço favorável entre silicatos e argilominerais, porém baixo de carbonatos (o que prejudica um comportamento rúptil mais desejado). Dessa maneira, a unidade é interpretada como um lamito feldspático. Para as características da matéria orgânica, nota-se uma predominância do tipo II na base da unidade (abaixo do Horizonte A), seguindo uma tendência transicional (tipo II e III) e continental (tipo III) em direção ao topo, a partir dos valores de TOC, TN e da razão entre eles (TOC/TN). Assim, em termos do tipo de matéria orgânica, o querogênio da formação mostra-se com potencial favorável para geração de hidrocarbonetos, sendo principalmente para gás úmido, porém ainda necessitando de dados diretos de maturação térmica para reforçar esta hipótese.

A Figura 54 também correlaciona os dados geoquímicos de TOC, TIC, TN e TOC/TN com as variações dos *trends* deposicionais e com o balanço percentual entre as mineralogias (silicatos, argilominerais e carbonatos) das amostras lidas com XRD.

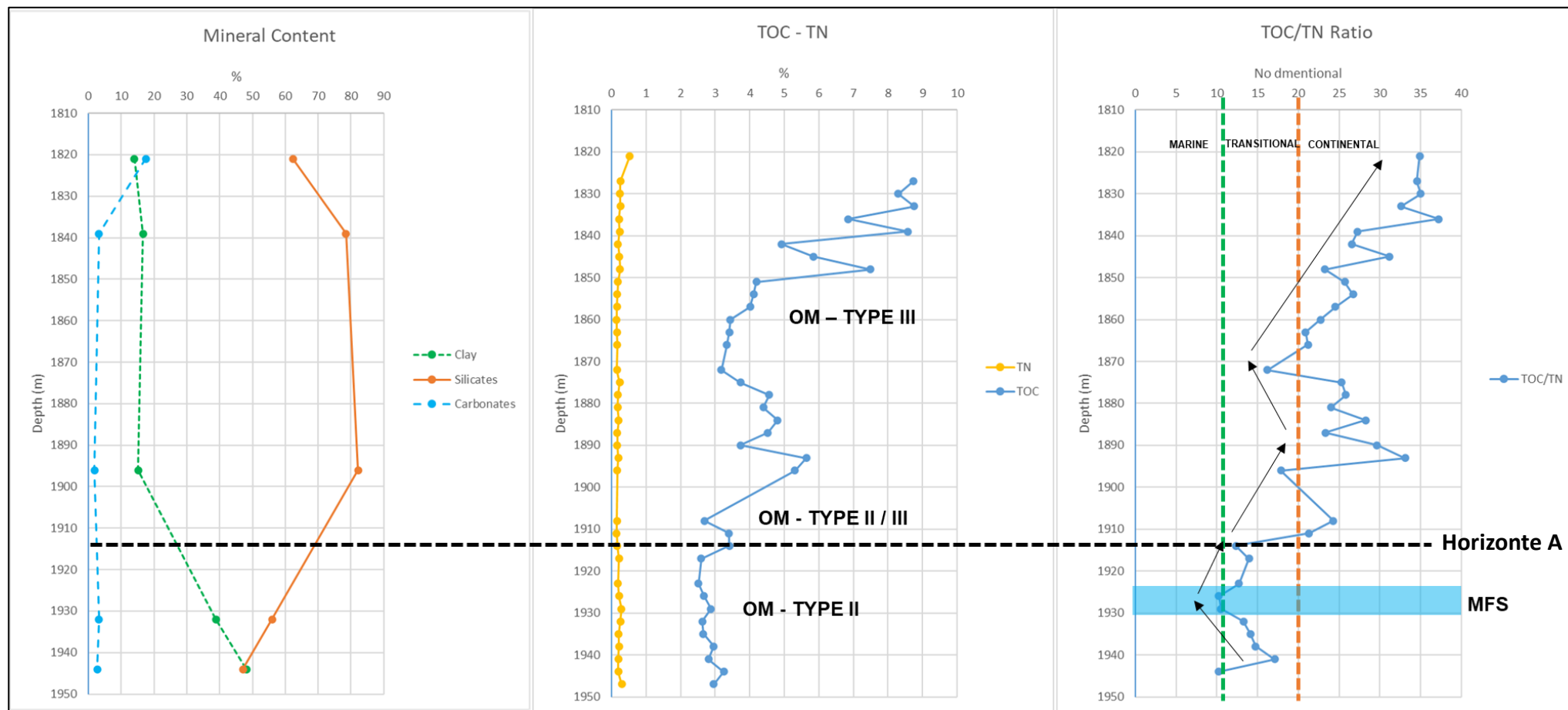


Figura 53 - Integração dos diferentes dados geoquímicos obtidos neste trabalho para avaliar o potencial litogeoquímico da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101. Para isto, foram utilizadas interpretações da composição mineral de 5 amostras, além da relação com as análises de TOC e TN, para inferir o tipo de matéria orgânica (OM) e os paleoambientes deposicionais (TOC/TN). Destaque para uma superfície de inundação máxima (MFS) abaixo do “Horizonte A”.

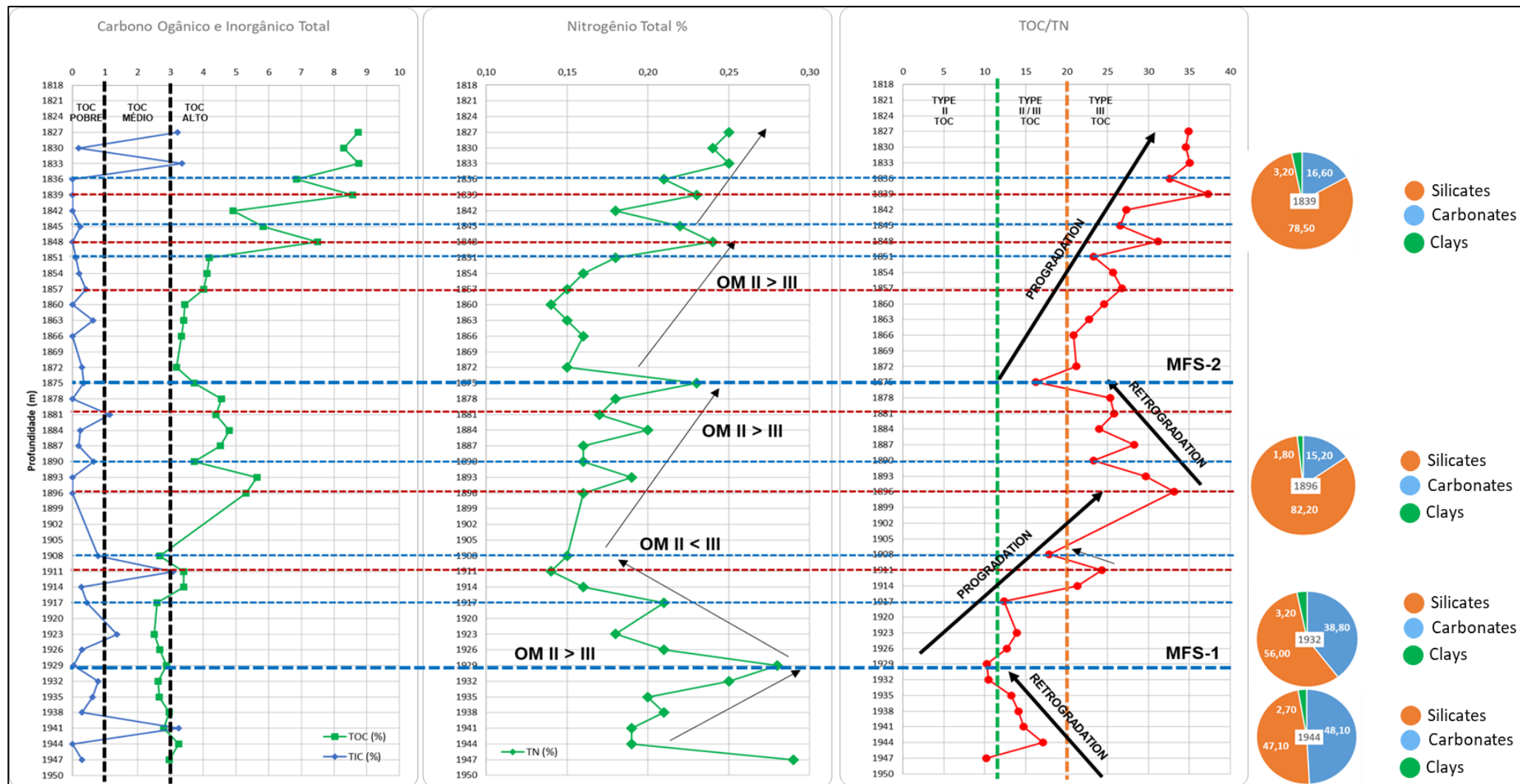


Figura 54 - Interpretação dos *trends* deposicionais da Fm. Pimenteiras no poço OGX-101, associada aos dados de balanço mineralógico de 4 amostras e aos tipos de querogênio

6 CONCLUSÕES

Com base no fluxo metodológico proposto nos objetivos do trabalho, foi possível avaliar o potencial da Formação Pimenteiras para reservatório não convencional do tipo *shale gas* no poço 1-OGX-101-MA, perfurado no Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba. Para concluir este desafio foram interpretados e integrados diversos dados que corresponderam às etapas de descrição de amostras de calha, integração com a suíte de perfis geofísicos do poço estudado, análises geoquímicas de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total, análises dos elementos químicos (XRF) e mineralógicos (XRD), além da estimativa de maturação térmica do querogênio presente na Formação com o uso da técnica ΔLogR .

A interpretação dos *trends* deposicionais das amostras do poço OGX-101 permitiu identificar diferentes padrões de influxo sedimentar que correspondem à deposição da Fm. Pimenteiras. Baseado nas curvas de TOC, TIC e da razão TOC/TN foi possível identificar uma tendência progradação da Fm. Pimenteiras em direção ao topo. O intervalo 1929/1945m representa o Trato Transgressivo, dominado por uma retrogradação, com a superfície de inundação máxima em cerca de 1930m. Já o intervalo 1896/1929m representa o Trato de Mar Alto, com a ocorrência de uma progradação até a chegada dos arenitos da Fm. Cabeças, pontuado por eventos transgressivos/regressivos de menor intensidade. Assim sendo, a porção superior da Fm. Pimenteiras pode estar relacionada a frentes deltaicas, que culminam com a chegada dos arenitos flúvio-deltaicos da Fm. Cabeças, sobreposta, sendo este o auge de um ciclo de progradação em um trato de mar alto.

Do ponto de vista da maturação térmica do querogênio, os resultados da técnica ΔLogR permitiram observar que, no caso do poço OGX-101, há a presença de um conteúdo maturo, devido a melhor calibração para o modelo de $\text{LOM} = 10$. Entretanto, as amostras do poço OGX-77, utilizado como correlação devido à inexistência de dados de maturação no poço OGX-101, possuem dados de $\text{Ro}\%$ e Tmax que as classificam como pertencentes a um intervalo imaturo. Mesmo no poço OGX-77, a melhor calibração dos resultados entre TOC medido e TOC estimado foi feita para valores de $\text{LOM} = 12$, ou seja, caracterizando um querogênio supermaturo, levando a uma incongruência com os dados geoquímicos. Por outro lado, devido a possíveis problemas de detecção analítica, esses dados geoquímicos podem representar valores pouco confiáveis.

A forte concentração de quartzo e feldspatos, associada à quase ausência de carbonatos e valores intermediários a baixos de argilominerais, induzem a supor que o intervalo da Fm.

Pimenteiras, amostrado no poço OGX-101, é composto por siltitos argilosos feldspáticos, observado tanto em análises de XRF como de XRD. Para a técnica de XRF, ficou evidente um bom potencial para ruptibilidade (*brittleness*), apresentando composição mineralógica similar ao *play* de Barnett, dos EUA. No entanto, os resultados de XRD não corroboraram essa característica para as cinco amostras selecionadas. Recomenda-se que seja feita essa análise para o restante das amostras do intervalo para uma melhor conclusão.

Desta forma é possível entender a Fm. Pimenteiras, no intervalo perfurado pelo poço OGX-101, como um potencial lamito feldspático, relacionado à prodeltas e a frentes deltaicas progradacionais que culminaram com a deposição da Fm. Cabeças, podendo vir a ser considerado um potencial reservatório de gás, caso a hipótese de que o querogênio da formação esteja de fato maturo. Para uma melhor definição, é recomendável que sejam realizadas análises de pirólise Rock-Eval para definir o potencial de geração da rocha, uma vez que restaram dúvidas sobre o grau de maturação térmica nas amostras do intervalo estudado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELHA, M. **Bacia do Parnaíba, Brasil 12ª Rodada, Licitações de Petróleo e Gás.** Rio de Janeiro. Agência Nacional do Petróleo, 2013. 122p. 2013.
- ABRANTES JUNIOR, F. R.; NOGUEIRA, A. C. R. **Reconstituição paleoambiental das formações Motuca e Sambaíba, Permo-Triássico da Bacia do Parnaíba no sudoeste do Estado do Maranhão, Brasil.** Geologia USP. Série Científica, São Paulo, v. 13, n. 3, p. 65-82, set. 2013.
- ADE, M. V. B. **Caracterização da Matéria Orgânica Dispersa através da técnica de Pirólise" Rock-Eval II" Vantagens e Limitações para a Geologia. Pesquisas em Geociências,** v. 27, n. 1, p. 43-50, 2000.
- AGUIAR, G. A. **Revisão geológica da bacia paleozoica do Maranhão.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo. Anais. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1971. v. 3, p.113-122.1971
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Bacia do Parnaíba: Sumário Geológico e Setores em Oferta.** Rio de Janeiro: Superintendência de Definição de Blocos. 2017.
- ALMEIDA, F. F. M. & CARNEIRO, C. D. R. **Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados.** In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; 2004.
- ALVES, D. B., RODRIGUES, R. **Influência das intrusões ígneas nos folhelhos devonianos da Bacia do Amazonas.** In: Simpósio sobre vulcanismo e ambientes associados, 2, Belém : SBG, nov, 2002.
- ARAUJO, R. **CORRELAÇÕES GEOQUÍMICAS ENTRE AMOSTRAS DE PETRÓLEO DA BACIA POTIGUAR E DEFINIÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS ROCHAS GERADORAS.** Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. 2017.
- ATAR, E. et al. **Dynamic climate-driven controls on the deposition of the Kimmeridge Clay Formation in the Cleveland Basin, Yorkshire, UK.** Climate of the Past, v. 15, n. 4, p. 1581-1601, 2019.

BADER, R. G. **Carbon and nitrogen relations in surface and subsurface marine sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 7, n. 5-6, p. 205-211, 1955.

BOLETIM DA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL – CIRCULAÇÃO EXTERNA. **Superintendência de Definição de Blocos – SDB.** ANP. Janeiro 2021/ Número 125

BORDENAVE, M. L. **Screening techniques for source rock evaluation.** *Applied petroleum geochemistry*, p. 217-278, 1993.

BOYER, C. *et al.* **Shale gas: A global resource.** *Oilfield review*, v. 23, n. 3, p. 28-39, 2011.

CALLISTER, D. W.; RETHWISCH, David G. **Magnetic properties.** *Materials Science and Engineering, An Introduction*, 7th Ed. ed. John Willey & Sons, Inc, p. 19-56, 2007.

CALONIO, L.W. **Influência de pirita e argilominerais nos cálculos de saturação da Fm. Poti, Bacia do Parnaíba: um estudo de caso no poço 3-PGN-5-MA.** Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Departamento de Geologia e Geofísica, Universidade Federal Fluminense. 2020.

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

CIOCCARI, G. M.; MIZUSAKI, A. M. **Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras—uma revisão.** *Geosciences= Geociências*, v. 38, n. 2, p. 367-390, 2019.

CLEMENTZ, David M. **Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis.** *AAPG Bulletin*, v. 63, n. 12, p. 2227-2232, 1979.

DA CRUZ CUNHA, P. R. *et al.* **Parnaíba Basin—the awakening of a giant.** In: 11th Simposio Bolivariano-Exploracion Petrolera en las Cuencas Subandinas. European Association of Geoscientists & Engineers, p. cp-330-00134. 2012.

DEMAISON, G. J., & MOORE, G. T. **Anoxic environments and oil source bed genesis.** *AApG Bulletin*, 64(8), 1179-1209. 1980.

DOW, W. G. **Kerogen studies and geological interpretations.** Journal of geochemical exploration, 7, 79-99. 1977.

DOW, W. G. **Organic Geochemistry of Cretaceous, Jurassic, and Triassic Shales from the Northwestern Delong Mountains, Western Brooks Range, Alaska,** 1994-1997. 1998.

EIRAS, J.E.; WANDERLEY FILHO, J.R. **Sistemas Petrolíferos Ígneo-Sedimentares.** In: 2o Congresso Brasileiro de P&D Em Petróleo & Gás, 2003, Rio de Janeiro, 6p.

FERNANDES, R. F. **ESTUDO DA EVOLUÇÃO TERMOMECÂNICA DA BACIA DO PARNAÍBA.** Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

FERREIRA, A.L., **Bacia do Parnaíba, Semiário Técnico, Superintendência de Definição de Blocos, Rodada 15 Concessões de Petróleo e Gás,** ANP, 2018.

FORTES, F. P. **Geologia estrutural e tectônica da Bacia Sedimentar do Meio-Norte do Brasil.** Anais Sociedade Brasileira de Geologia, Recife-Pernambuco, v. 1, p. 321-336, 1978.

FREIRE, A.F.M.; MENEZES, T.R.; MATSUMOTO, R.; SUGAI, T.; MILLER, D.J. **Origin of the organic matter in the Late Quaternary sediments of the eastern margin of Japan Sea.** Journal of the Sedimentological Society of Japan, 68(2), p. 117-128. 2009.

FREIRE, A.F.M.; MONTEIRO, M.C. **A Novel Approach for Inferring the Proportion of Terrestrial Organic Matter Input to Marine Sediments on the Basis of TOC:TN and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ Signatures.** Open Journal of Marine Science, 2013, v.3, p.74-92. 2012.

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, Rio de Janeiro, v.4, n.1, pp. 55-64, jan/mar.1990.

GÓES, A. M. O. & FEIJÓ, F. J. **Bacia do Parnaíba.** Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro. 1994.

HAMMOND, G. P.; O’GRADY, A. **Indicative energy technology assessment of UK shale gas extraction.** Applied Energy, v. 185, p. 1907-1918, 2017.

HAYES, J. M. **Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence.** Marine Geology, v. 113, n. 1-2, p. 111-125, 1993.

HOOD, A. C. C. M.; GUTJAHR, C. C. M.; HEACOCK, R. L. **Organic metamorphism and the generation of petroleum.** AAPG bulletin, v. 59, n. 6, p. 986-996, 1975.

HUNT, J.M. **Petroleum Geochemistry and Geology.** 2nd Edition, W.H. Freeman, San Francisco. 1996.

IMBUZEIRO, B. M. **CARACTERIZAÇÃO DE ELETROFACIES E QUIMIOFACIES EM SOLEIRAS DE DIABÁSIO DA BACIA DO PARNAÍBA.** Departamento de Geologia e Geofísica, Universidade Federal Fluminense. 2021.

JARVIE, Daniel M. **Total organic carbon (TOC) analysis: Chapter 11: Geochemical methods and exploration.** 1991.

JIA, H; SHENG, J. J. **Discussion of the feasibility of air injection for enhanced oil recovery in shale oil reservoirs.** Petroleum, v. 3, n. 2, p. 249-257, 2017.

KEAREY, Philip; KLEPEIS, Keith A.; VINE, Frederick J. **Global tectonics.** John Wiley & Sons, 2009.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. **A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material.** Earth-Science Reviews, v. 75, n. 1-4, p. 29-57, 2006.

LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biogeochemistry.** 2nd ed. United Estate of America: Elsevier, 2009. p. 909.

LIMA E.A.M. & LEITE J.F. **Projeto estudo global dos recursos mineiras da Bacia Sedimentar do Parnaíba: integração geológica metalogenética.** Recife, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Relatório Final da Etapa III, 212 p. 1978.

LOPES, H. A. **Efeitos geoquímicos, mineralógicos e petrofísicos de soleiras máficas em rochas reservatório siliciclásticas da Bacia do Parnaíba: implicações para o sistema petrolífero.** 2019.

MAGOON, L.B.; Dow, W.G. **The petroleum system.** In: The petroleum system-From source to trap, AAPG Memoir, v.60, p.3-24, 1994.

MALVERN PANALYTICAL. **Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)**. 2021.

Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/xray-analysis/x-rayfluorescence>. Acesso em: 21 jan. 2022.

MASSONI, P. R. **Determinação da concentração de elementos químicos potencialmente tóxicos em aerossóis presentes no interior de uma pequena indústria de fundição de metais, utilizando amostrador temporal e a técnica de fluorescência de raios X**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2009.

MASSOUD, M. S. *et al.* **OIL SOURCE ROCK POTENTIAL OF THE LACUSTRINE JURASSIC SIM UJU FORMATION, WEST KOREA BAY BASIN Part II: Nature of the organic matter and hydrocarbon-generation history**. Journal of Petroleum Geology, v. 16, n. 3, p. 265-284, 1993.

MIRANDA, F.S. (2014). **Caracterização geológica da Formação Pimenteiras como potencial reservatório do tipo shale-gas, Devoniano da Bacia do Parnaíba, Brasil**. Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. 2014.

MIRANDA, F.S.; Vettorazzi, A.L.; Cunha, P.R.C.; Aragão, F.B.; Michelon, D.; Caldeira, J.L.; Porshe, E.; Martins, C.; Ribeiro, R.B.; Vilela, A.F.; Corrêa, J.R.; Silveira, L.S.; Andreola, K. (2018) **Atypical igneous-sedimentary petroleum systems of the Parnaíba Basin, Brazil: seismic, well logs and cores**. In DALY, M. C., FUCK, R. A., JULIÀ, J., MACDONALD, D. I. M. & WATTS, A. B. (eds) Cratonic Basin Formation: A Case Study of the Parnaíba Basin of Brazil. Geological Society, London, Special Publications, 472.
<https://doi.org/10.1144/SP472.15>.

MECKEL, L. **Introduction, some useful concepts and general references**. In: Unconventional Petroleum Systems, Spring Semester Course Notes, 2013, Golden. Colorado School of Mines, 2013.

MEWS, K. S.; ALHUBAIL, M. M.; BARATI, R. Gh. **A review of brittleness index correlations for unconventional tight and ultra-tight reservoirs**. Geosciences, v. 9, n. 7, p. 319, 2019.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. **Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments.** *Organic geochemistry*, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MUSSA, A. *et al.* **Geochemical characterization of the organic matter in the Devonian Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil—Implications for depositional environment and the potential of hydrocarbon generation.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 201, p. 108461, 2021.

NERY, G. G.. **Perfilagem geofísica em poço aberto.** Salvador, BA, 231p, 1990.

NERY, G. G. **Perfilagem geofísica em poço aberto: fundamentos básicos com ênfase em petróleo.** Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, RJ. 2013.

NIELSEN, B. L.; PRIISHOLM, S.; HASLUND, O. **Fines migration, blocking, and clay swelling of potential geothermal sandstone reservoirs, Denmark.** *SPE Formation Evaluation*, v. 2, n. 02, p. 168-178, 1987.

NOBRE, J.A. **Interpretação Paleodeposicional das Formações Poti e Cabeças com base em dados gamaespectrais, obtidos em Amostras de Calha de poços da área do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba.** Departamento de Geologia e Geofísica, Universidade Federal Fluminense. 2020.

PASSEY, Q. R.; CREANEY, S.; KULLA, J.B.; MORETTI, F.J., STROUD, J.D. **Practical model for organic richness from porosity and resistivity logs.** 1777–1794 p. 1990.

PETERS, K. E. **Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis.** *AAPG bulletin*, v. 70, n. 3, p. 318-329, 1986.

PETERS, K. E.; CASSA, M. R. **Applied source rock geochemistry: Chapter 5: Part II.** Essential elements. 1994.

PIMENTEL, R. **Correlação rocha-perfil-sísmica e avaliação de reservatórios na área do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba.** 2020.

REIS, M. A. **CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA GERADORA DO CENOMANIANO-TURONIANO DA BACIA DO ESPÍRITO SANTO ATRAVÉS DA INTEGRAÇÃO DE DADOS GEOQUÍMICOS DE ROCHA E DE PERFILAGEM GEOFÍSICA DE**

POÇOS. Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Departamento de Geologia e Geofísica, Universidade Federal Fluminense. 2018.

RIBEIRO, D. d. S. T.. **Estudo de razões de compostos químicos para análises paleoambientais na Formação Codó, com base em amostras de calha de poços do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba.** 2019.

RIBEIRO, L. F. **INTERPRETAÇÃO PALEOAMBIENTAL E PALEODEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO POTI COM BASE EM PROXIES GEOQUÍMICAS, NA ÁREA DO PARQUE DOS GAVIÕES, BACIA DO PARNAÍBA.** Departamento de Geologia e Geofísica, Universidade Federal Fluminense. 2020.

RIDER, M. **The Geological Interpretation of Well Logs.** 2 ed. Scotland. Rider French Consulting Ltd, Sutherland. p280. 2002.

RIDER, M., & KENNEDY, M. **The Geological Interpretation of Well Logs.** 3rd Edition. Rider-French Consulting Ltd., Glasgow, Scotland. 2011.

RODRIGUES, R. **A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba.** Tese de D.Sc., Instituto de Geociências/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. 1995.

ROSSETTI, D. F., GÓES, A. M. & ARAI, M. **A passagem Aptiano-Albiano na Bacia do Grajaú.** In: Rossetti, D. F., Góes, A. M. & Truckenbrodt, W. (eds.). O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, Coleção Friedrich Katzer, p. 101-117. 2001.

ROSSETTI DF, TRUCKENBRODT W & SANTOS JÚNIOR AE. **Clima do Cretáceo no Meio-norte brasileiro.** In: ROSSETTI DF, GÓES AM AND TRUCKENBRODT W (Eds), O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Belém, Museu Goeldi, p. 67–76. 2001b

SANTOS, F. V. *et al.* **Aplicação da Técnica Delta Log R para estimativa de Carbono Orgânico Total (COT) utilizando perfis de poços da Bacia de Campos.** [S.l.]. 2017.

SCHIUMA, M. F. **Reservorios de hidrocarburos en rocas ígneas fracturadas.** BIP, p. 35-45, 1988.

SILVA, A. J. P., LOPES, R. C., VASCONCELOS, A. M., BAHIA, R. B. C. **“Bacias Sedimentares Paleozoicas e Meso-Cenozóicas Interiores”.** In: BIZZI L.A.,

SCHOBENHAUS, C., VIDOTTI, R. M., GONÇALVES, J. H. G. (eds.), *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, capítulo 2, Brasília, CPRM, 2003.

SHIMADZU. *Princípios e Recursos da espectrometria de fluorescência de raios-X*. 2022

Disponível

em:

https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml

Acesso em 21 jan. 2022

SILVA, C. G. A. da. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. 2007.

SOEIRO, P.A.S. **Perfilagem de Poços**. Apostila Interna Petrobras. 2004.

SOUZA, I. V. A. F. **Faciologia Orgânica de uma seção Devoniana da Bacia do Parnaíba (Formação Pimenteira): implicações para a Geração de Petróleo**. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

STANJEK, H.; HÄUSLER, W. J. H. I. **Basics of X-ray Diffraction**. Hyperfine interactions, v. 154, n. 1, p. 107-119, 2004.

SUÁREZ, A. A. **The expansion of unconventional production of natural gas (tight gas, gas shale and coal bed methane)**. *Advances in Natural Gas Technology*, 123-146. 2012.

TISSOT, B. et al. **Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum**. *Aapg Bulletin*, v. 58, n. 3, p. 499-506, 1974.

TISSOT, B.; ESPITALIE, J. **L'evolution thermique de la matière organique des sédiments: applications d'une simulation mathématique**. Potentiel pétrolier des bassins sédimentaires de reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, v. 30, n. 5, p. 743-778, 1975.

TISSOT, B.P & WELTE, D.H. **Petroleum Formation and Occurrence**. Second Revised and Enlarged Edition. Berlin Heidelberg New York Tokyo. 1984.

TISSOT, Bernard P.; WELTE, Dietrich H. **Sedimentary processes and the accumulation of organic matter**. In: *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 55-62. 1978.

UNICOMP, 2021. **Como o espectrômetro de fluorescência de raio X garante a restrição de substâncias perigosas.**

Disponível em: <http://portuguese.unicompxray.com/news/how-x-ray-fluorescence-spectrometer-assure-the-restriction-of-hazardous-substances-41397.html>.

Acesso em 21 jan. 2022

VAN WAGONER, J.C., *et al.* **Siliciclastic sequence stratigraphy in well logs, cores, and outcrops.** Tulsa, AAPG, 1990. 55p. (Methods in Exploration Series, n. 7).

VAZ, P. T. *et al.* **Bacia do Parnaíba.** Boletim de Geociências da PETROBRAS, v. 15, n. 2, 2007.

WYOMING STATE GEOLOGICAL SURVEY. **Wyoming's Oil & Gas Resources.** 2018.

Disponível em: <https://www.wsgs.wyo.gov/energy/oil-gas-resources.aspx>

Acesso em: 21 jan. 2022.

YOUNG, C.G.K. 2006. **Estratigrafia de alta-resolução da Formação Pimenteira (Devoniano, Bacia do Parnaíba).** Dissertação de Mestrado, IGEO/UFRJ, Rio de Janeiro. 170p.

ZALÁN P.V. **Evolução fanerozóica das bacias sedimentares brasileiras.** In: MantessaNeto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B. (orgs.) *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida.* São Paulo, Beca, p. 595-613. 2004.

APÊNDICE A – Descrição do poço 1-OGX-101-MA

1-OGX-101-MA (PIMENTEIRAS)			
SCALE (m)	LITHOLOGY	DESCRIPTION	OBSERVATIONS
1824		SLT CNZ ESB/AML TB CLR, PTE AGO TB PTE QTZ/MUI CAO/PTE CBN/MIC TB PIR, SDR/MLE - FLH CNZ CLR TB PTO, MAC/ALG LAM, AGO/MIC, MLE/SDR	CAO TB CBN; MATERIAL DA PERFURAÇÃO
1827		SLT CNZ CLR, PTE AGO TB PTE QTZ/PTE CAO/MIC, MLE/SDR - ARN BCO, MUI CAO, FNO/MFN, SAR/SNG, B, DSG - FLH PTO TB CNZ, STO/MIC, MLE/SDR	SLT CAO; ARN MUI CAO = BCO MATERIAL DA PERFURAÇÃO
1830		SLT CNZ CLR/ESB, CAO/MIC, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/AML TB BCO, QTZ/MUI CAO, MFN/FNO, SAR/SNG, B, DSG/SFR - FLH PTO TB CNZ, MAC/LAM, AGO/MIC, SDR/MLE	SLT CNZ; ARN MUI CAO BCO/AML; FLH PTO; MATERIAL DA PERFURAÇÃO
1833		FLH CNZ ESC/CLR, STO/MIC/PTE CAO, MLE/SDR - SLT CNZ ESC, AGO/MIC, MLE/SDR - TRC ARN BCO TB AML, FNO, MUI CAO, DSG	90% FLH; TRC ARN CAO; MATERIAL DA PERFURAÇÃO
1836		FLH CNZ ESC/CLR, MAC/LAM, AGO/STO/MIC/PTE CAL, MLE/SDR - ARN CNZ CLR TB BCO, QTZ/MUI CAO/MIC TB PIR, FNO/MFN, B, SAR/SNG, DSG/SFR	80% FLH; MATERIAL DA PERFURAÇÃO
1839		FLH CNZ ESC/CLR, MAC/LAM, AGO/MIC/PTE CAO, MLE/SDR - ARN CNZ CLR/ESB/HIA TB BCO, FNO/MFN, SAR/SNG, B, QTZ/CAO/MIC TB PIR, DSG/SFR	MATERIAL DA PERFURAÇÃO
1842		FLH CNZ ESC/CLR, MAC/LAM, STO/AGO/MIC, MLE/SDR - TRC ARN CNZ ESB/AML TB BCO, QTZ/CAO/MIC TB PIR, DSG/SFR	100% FLH; TRC ARN

1842	FLH CNZ ESC, MAC/LAM, AGO/STO/MIC, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC
1845	FLH CNZ ESC, MAC/LAM, AGO/MIC, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC
1848	FLH CNZ ESC LEV ALT, MAC/LAM, STO/MIC, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC LEV ALT
1851	FLH CNZ ESC, MAC/LAM, AGO/STO/MIC, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC
1854	ARN CNZ ESB/AML TB BCO, FNO/MFN, SAR/SNG, QTZ/CAO/MIC, DSG/SFR - FLH CNZ ESC/CLR, MAC/LAM, STO/MIC, MLE/SDR	
1857	ARN CNZ ESB/CLR/AML TB BCO, FNO/MFN, SAR/SNG, B, QTZ/MUI CAO/MIC TB PIR, DSG/SFR - FLH CNZ CLR LEV ALT/ESC, MAC/LAM, STO/MIC, MLE/SDR	ARN ESB/AML; FLH CNZ LEV ALT
1860	ARN CNZ ESB/CLR TB BCO, FNO/MFN, SAR/SNG, B, QTZ/MUI CAO/MIC TB PIR, DSG/SFR - FLH CNZ ESC/CLR, MAC/LAM, STO/MIC, MLE/SDR	ARN ESB/AML CAO; FLH CNZ
1863	FLH CNZ CLR LEV ALT/ESC, MAC/LAM, STO/AGO/MIC, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/CLR/AML TB BCO, FNO/MFN, SAR/SNG, B, QTZ/MUI CAO/MIC TB PIR, DSG/SFR	FLH CNZ; ARN MUI CAO
1866	FLH CNZ CLR/ESC, MAC/LAM, STO/MIC/PTE CAL, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/CLR TB BCO, MFN/FNO, QTZ/CAO/MIC, SAR/SNG, B, DSG/SFR	80% FLH CNZ; ARN ESB/AML CAO; PIRITAS
1869	FLH CNZ CLR/ESC, MAC/LAM, STO/MIC/PTE CAO, MLE/SDR - ARN CNZ	90% FLH CNZ; ARN ESB/AML

1866	FLH CNZ CLR/ESC, MAC/LAM, STO/MIC/PTE CAL, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/CLR TB BCO, MFN/FNO, QTZ/CAO/MIC, SAR/SNG, B, DSG/SFR	80% FLH CNZ; ARN ESB/AML CAO; PIRITAS
1869	FLH CNZ CLR/ESC, MAC/LAM, STO/MIC/PTE CAO, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/AML TB BCO, MFN, SAR/SNG, B, QTZ/CAO/MIC TB PIR, DSG/SFR	90% FLH CNZ; ARN ESB/AML CAO
1872	FLH CNZ ESC/CLR, MAC/LAM, STO/AGO/MIC, MLE/SDR - TRC ARN CNZ ESB TB BCO, MFN, CAO, DSG	100% FLH CNZ; TRC ARN ESB CAO
1875	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, STO/PTE AGO/MIC, MLE/SDR - TRC ARN CNZ ESB TB BCO, CAO, MFN, DSG	100% FLH CNZ ESC; TRC ARN CAO
1878	FLH CNZ ESC, MAC/LAM, STO/PTE AGO/MIC/PTE CAL, MLE/SDR - RAR ARN ESB/AML, MFN, CAO, DSG	100% FLH CNZ ESC; RAR ARN AML
1881	FLH CNZ ESC TB CLR, MAC/LAM, STO/AGO/MIC/PTE CAL, MLE/SDR/ALG DRO - RAR ARN CNZ CLR TB BCO, MFN, CAO/CAL, DSG	100% FLH CNZ ESC; RAR ARN CAO
1884	SLT CNZ CLR/ESB, FNO/MFN, AGO/QTZ/CAO, DSG/SFR - FLH CNZ ESC, MAC/LAM, AGO/MIC, SDR/ML - ARN CNZ ESB/HIA TB BCO, FNO, QTZ/CAO/MIC, DSG/SFR	Page: 3 of 6
1887	SLT CNZ CLR/ESB, AGO/QTZ/PTE CAO/MIC, FNO/MED, DSG/SFR/ MLE - FLH CNZ ESC, MAC/LAM, AGO/MIC, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/HIA TB BCO, FNO, SAR, B, QTZ/CAO/MIC, DSG/SFR	
1890	SLT CNZ CLR/ESC, AGO/QTZ/CAO, FNO, DSG/SFR, MLE - FLH CNZ ESC, MAC/LAM, AGO/MIC/PTE CAO, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/HIA TB BCO, FNO, QTZ/CAO/MIC, SAR, DSG/ML	
1893	SLT CNZ ESC/CLR, AGO/PTE CAO, FNO, MAC, MLE - FLH CNZ ESC, MAC/LAM, AGO/MIC TB PTE CAO, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/CLR TB BCO, FNO, SAR, B, QTZ/MUI CAO/MIC, DSG/SFR	
1896	SLT CNZ ESC/CLR, AGO/PTE CAO, MAC, MLE - FLH CNZ ESC, MAC/LAM	SLT; FLH; ARN MUI CAO; +

1896	SLT CNZ ESC/CLR, AGO/PTE CAO, MAC, MLE - FLH CNZ ESC, MAC/LAM, STO/AGO/MIC/PTE CAO, MLE/SDR - ARN CNZ ESB/AML TB BCO, QTZ/MUI CAO, FNO, B, DSG	SLT; FLH; ARN MUI CAO; + ARENOSO CAO
1899	FLH CNZ ESC, MAC/LAM, STO/AGO/MIC TB PTE CAO, MLE - SLT CNZ ESC/CLR, MAC, MLE, AGO/PTE CAO - ARN CNZ ESB TB BCO, MUI CAO, FNO, SAR, B, DSG	
1902	FLH CNZ ESC/CLR, STO/MIC/PTE CAO, MAC/LAM, MLE - ARN CNZ ESB TB BCO, STO/MUI CAO/MIC, FNO, SAR/SNG, B, DSG/SFR	FLH CNZ ESC; ARN MUI CAO
1905	FLH CNZ ESC, STO/AGO/MIC TB PTE CAO, MAC/LAM, MLE - ARN CNZ ESB/AML TB BCO, FNO, SAR/SNG, B, MUI CAO/QTZ/MIC, DSG/SFR - SLT CNZ ESC/ESB, MAC, MLE, AGO/PTE CAO	Page: 4 of 6
1908	ARN CRM ESB/AML/HIA TB BCO, FNO/MFN, SAR/SNG, B, MUI CAO/ALG STO, DSG/SFR - FLH CNZ ESC, MAC/LAM, STO/AGO/PTE CAO, MLE	+ ARENOSO & CAO
1911	ARN CNZ ESB/CRM/AML TB BCO, FNO/MFN, MUI CAO/QTZ/PCO STO TB PCO MIC, B, SAR/SNG, DSG/SFR - FLH CNZ ESC/CLR, MAC/LAM, STO/MIC TB MIC, MLE	80% ARN MUI CAO
1914	FLH CNZ CLR/ESC, MAC/LAM, STO/AGO/MIC/PTE CAO, MLE - ARN CNZ ESB/CLR/HIA TB BCO, QTZ/PCO STO/PTE CAO, FNO, SAR/SNG, B, DSG/SFR/CMP	90 % FLH CNZ CLR
1917	FLH CNZ CLR/ESC TB RAR VRD, MAC/LAM, AGO/PCO STO/MIC TB PTE CAL, MLE/SDR - TRC ARN HIA TB BCO, MFN, QTZ/CAO, SAR/SNG, B, DSG	100% FLH CNZ; TRC ARN
1920	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/MIC/ALG PCO STO TB PTE CAL, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC
1923	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/MIC/ALG PCO STO TB PTE CAL, MLE/SDR	

1920	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/MIC/ALG PCO STO TB PTE CAL, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC
1923	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/PTE STO/MIC TB PTE CAL, MLE/SDR - TRC ARN CNZ CLR TB BCO, CAO/CAL	
1926	FLH CNZ ESC/CLR, STO/AGO/PTE CAL, MAC/LAM, MLE/SDR - TRC ARN CNZ CLR TB BCO, CAL/CAO/STO, FNO, SAR, B, DSG	
1929	FLH CNZ ESC/ALG CLR, AGO/PCO STO/MIC TB PTE CAL, MAC/LAM, MLE/SDR - TRC ARN CNZ CLR TB BCO, CAO/CAL, FNO, DSG	100 % FLH CNZ ESC; TRC ARN CAL
1932	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/ALG PTE STO/MIC TB PCO CAL, MLE/SDR	100 % FLH CNZ ESC AGO
1935	FLH CNZ ESC, MAC/LAM, MUI AGO/MIC TB PCO CAL, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC MUI AGO
1938	FLH CNZ ESC, MAC/LAM, MUI AGO/MIC, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC MUI AGO
1941	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/STO/MIC TB PTE CAO/CAL, MLE/SDR - TRC ARN CNZ CLR TB BCO, QTZ/CAL TB CAO, FNO, DSG	80% FLH CNZ ESC; ARN CAO/CAL
1944	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/MIC TB PTE CAL, MLE/SDR	100% FLH CNZ ESC MUI AGO
1947	FLH CNZ ESC/ALG CLR, MAC/LAM, AGO/STO/MIC TB PTE CAL, MLE/SDR - ARN CNZ CLR/HIA TB BCO, CAL/CAO/STO, MFN/FNO, SAR/SNG/ANG, B, DSG/SFR	90% FLH CNZ ESC

Page: 5 of 6

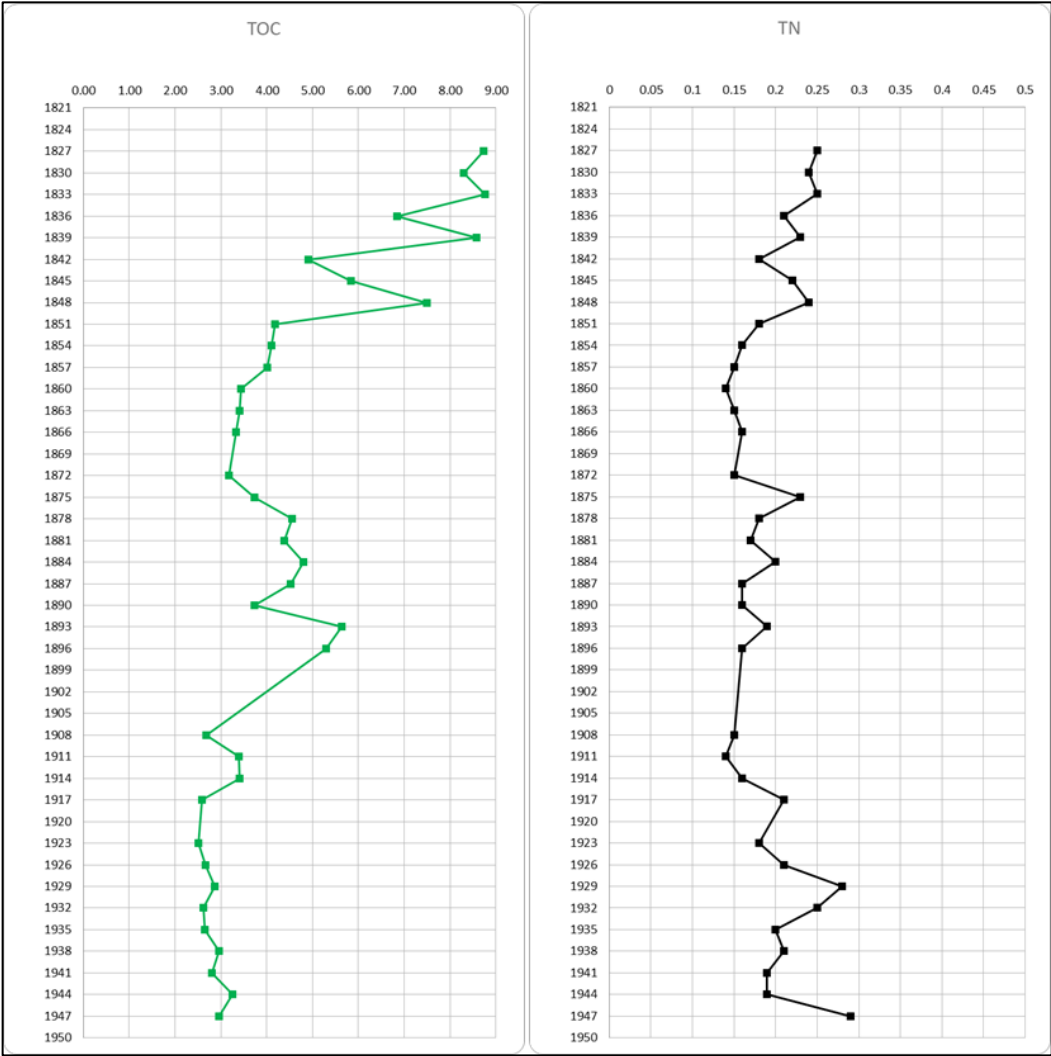
APÊNDICE B – Tabela com os dados geoquímicos de TOC, TN, TOC/TN, TIC e TC.

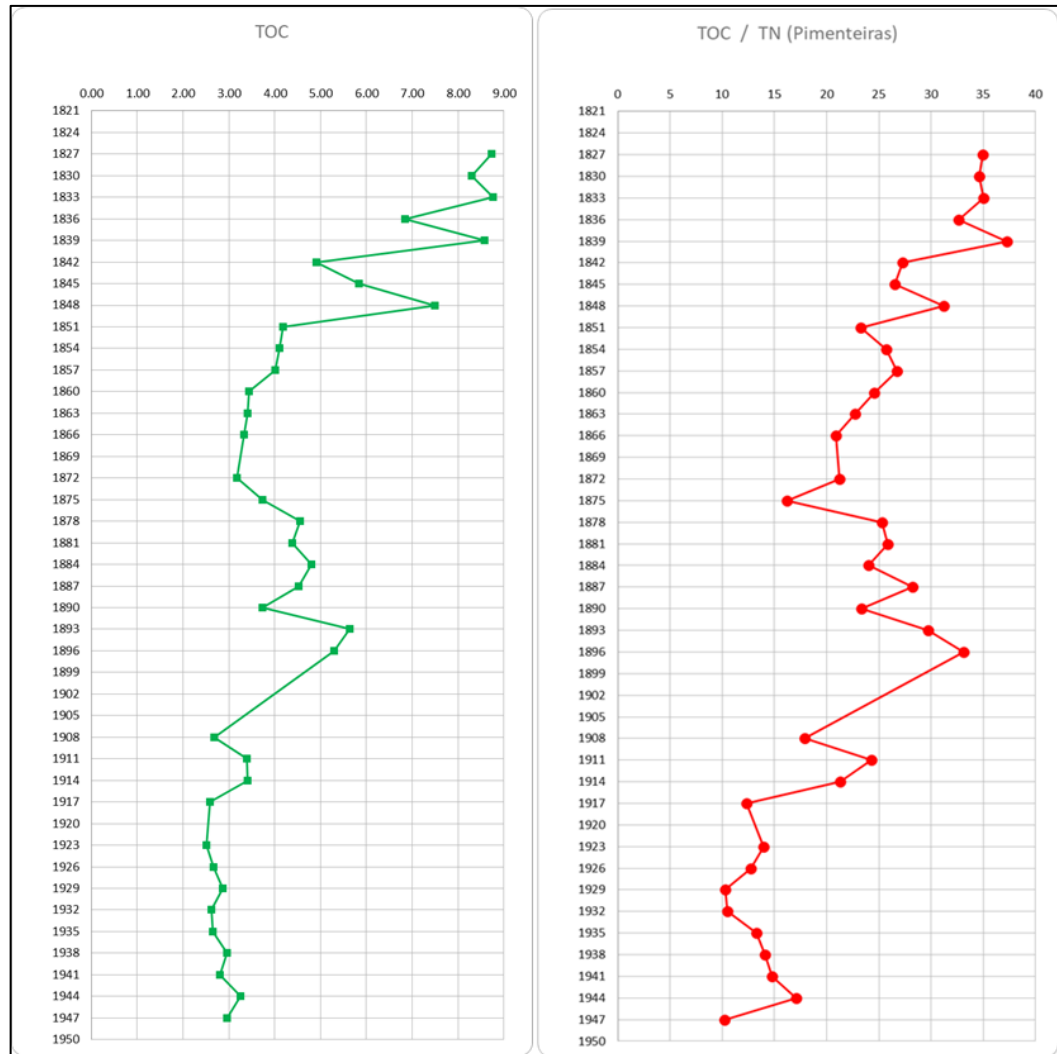
Depth (m)	TOC (%)	TN (%)	TOC/TN (%)	TIC (%)	TC (%)
1827	8.73	0.25	34.92	3.21	11.94
1830	8.30	0.24	34.58	0.20	8.50
1833	8.76	0.25	35.04	3.36	12.12
1836	6.85	0.21	32.62	-	5.75
1839	8.57	0.23	37.26	-	4.92
1842	4.91	0.18	27.28	-	4.19
1845	5.84	0.22	26.55	0.24	6.08
1848	7.49	0.24	31.21	-	4.42
1851	4.19	0.18	23.28	0.11	4.30
1854	4.11	0.16	25.69	0.21	4.32
1857	4.01	0.15	26.73	0.42	4.43
1860	3.44	0.14	24.57	-	3.18
1863	3.41	0.15	22.73	0.64	4.05
1866	3.34	0.16	20.88	-	2.70
1872	3.18	0.15	21.2	0.29	3.47
1875	3.73	0.23	16.22	0.34	4.07
1878	4.56	0.18	25.33	-	4.10
1881	4.39	0.17	25.82	1.15	5.54
1884	4.80	0.20	24	0.24	5.04
1887	4.52	0.16	28.25	0.20	4.72
1890	3.73	0.16	23.31	0.65	4.38

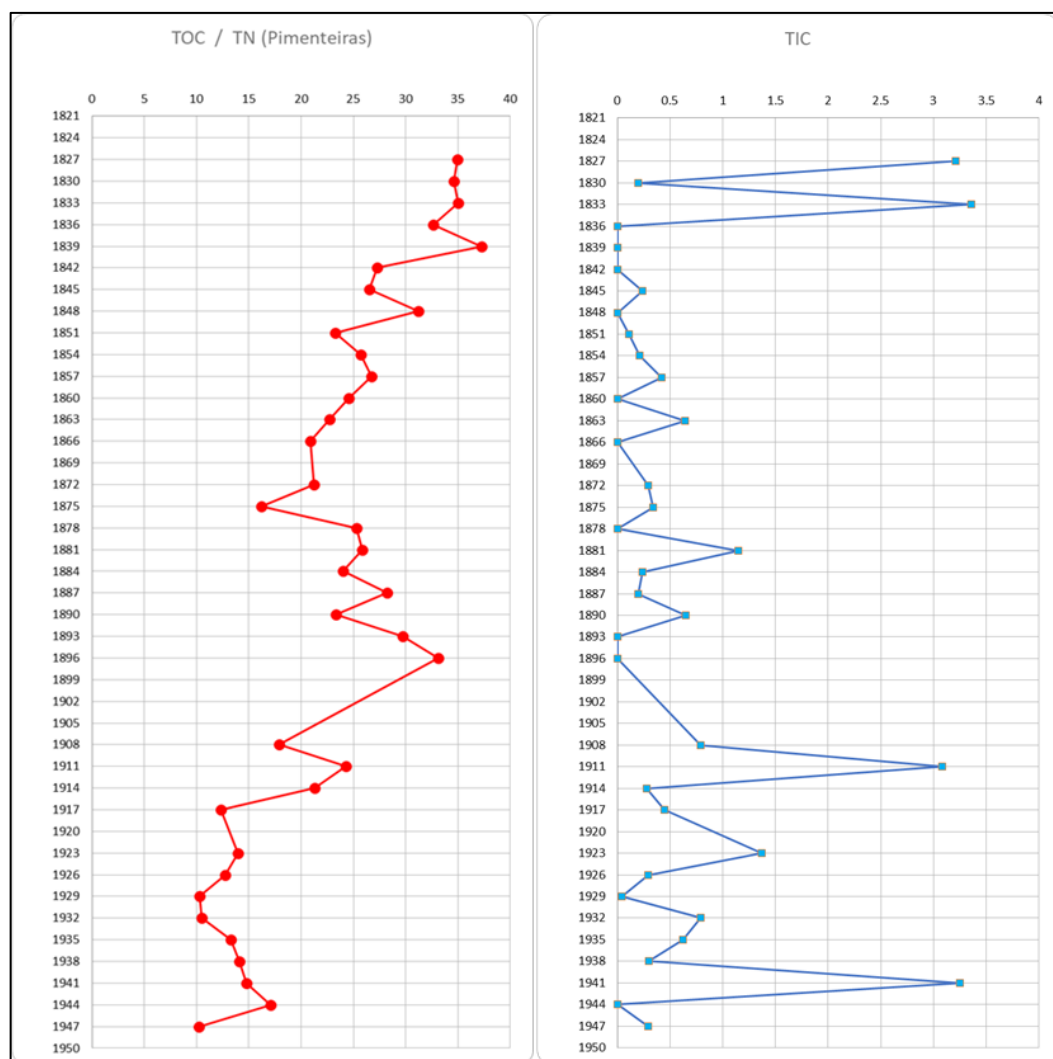
Depth (m)	TOC (%)	TN (%)	TOC/TN (%)	TIC (%)	TC (%)
1893	5.64	0.19	29.68	-	4.95
1896	5.30	0.16	33.13	-	2.76
1908	2.68	0.15	17.87	0.79	3.47
1911	3.40	0.14	24.29	3.08	6.48
1914	3.41	0.16	21.31	0.28	3.69
1917	2.59	0.21	12.33	0.45	3.04
1923	2.51	0.18	13.94	1.37	3.88
1926	2.67	0.21	12.71	0.29	2.96
1929	2.87	0.28	10.25	0.04	2.91
1932	2.62	0.25	10.48	0.79	3.41
1935	2.65	0.20	13.25	0.62	3.27
1938	2.96	0.21	14.10	0.30	3.26
1941	2.80	0.19	14.74	3.25	6.05
1944	3.25	0.19	17.11	-	3.06
1947	2.96	0.29	10.21	0.29	3.25

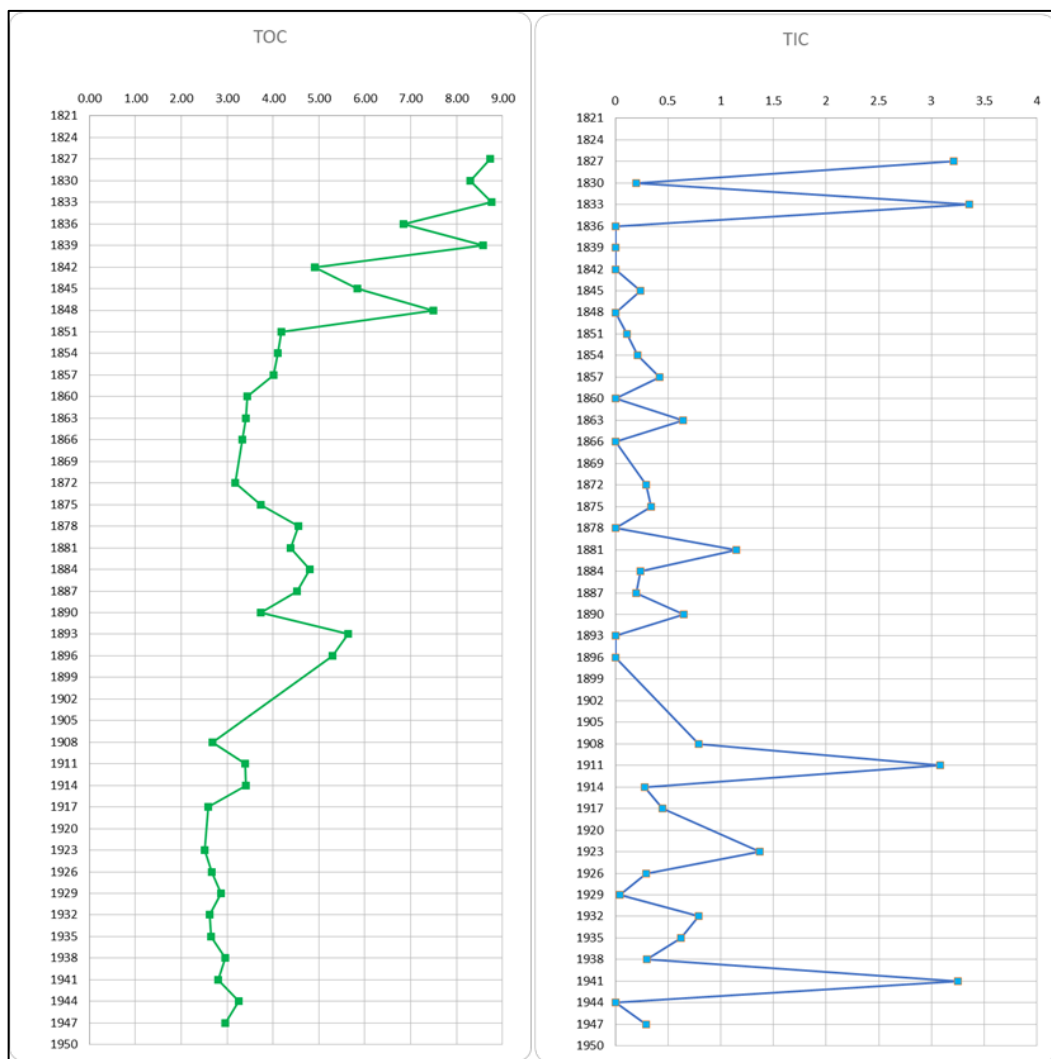
Fonte: Autor.

APÊNDICE C – Gráficos com os dados geoquímicos de TOC, TN, TOC/TN e TIC.

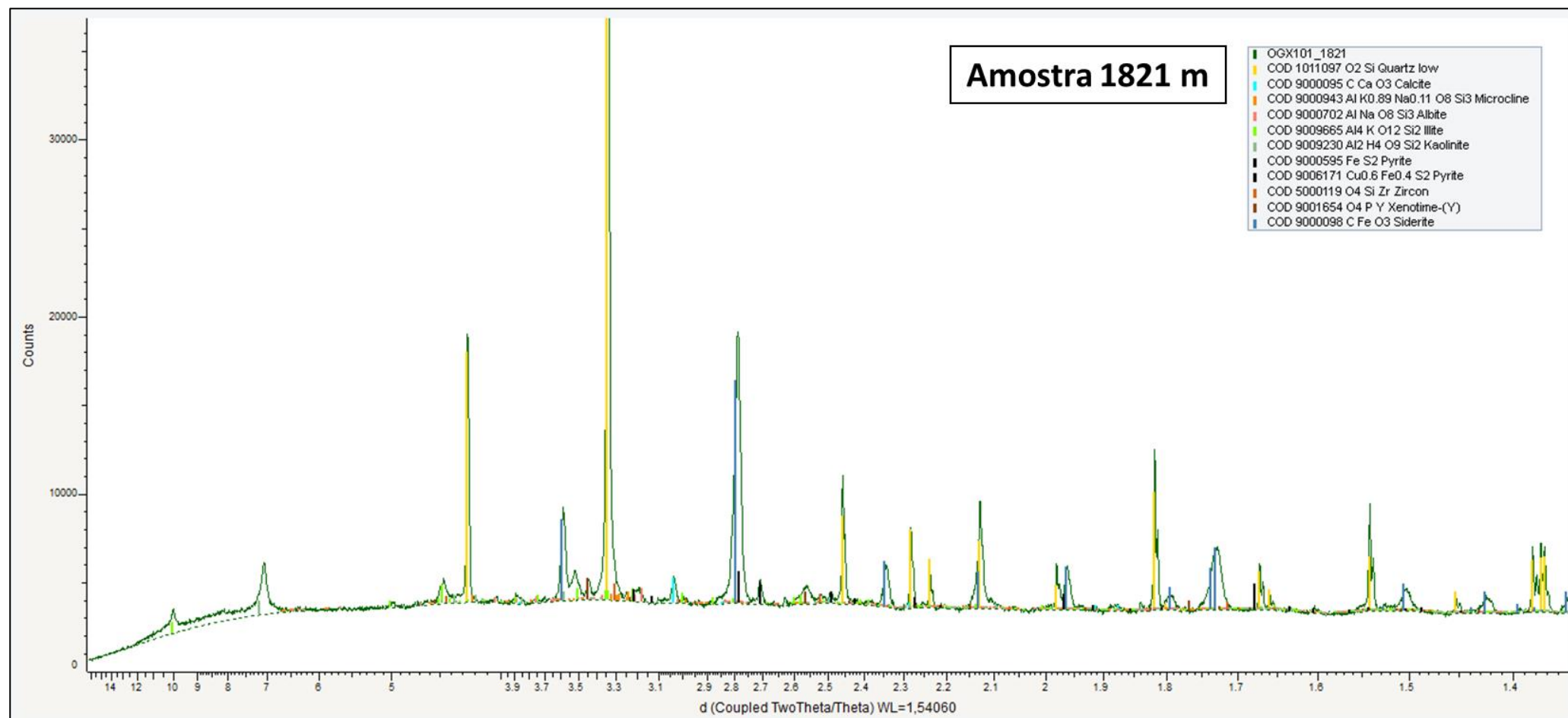








APÊNDICE D – Difratomogramas das amostras selecionadas ao XRD



Amostra 1839 m

- OGX101_1839
- COD 1011097 O2 Si Quartz low
- COD 9000095 C Ca O3 Calcite
- COD 9000943 Al K0.89 Na0.11 O8 Si3 Microcline
- COD 9000681 Al K0.2 Na0.8 O8 Si3 Albite
- COD 9009665 Al4 K O12 Si2 Illite
- COD 1011045 Al2 H4 O9 Si2 Kaolinite 2M
- COD 9006170 Cu0.25 Fe0.75 S2 Pyrite
- COD 1011263 O4 Si Zr Zircon
- COD 9006171 Cu0.6 Fe0.4 S2 Pyrite
- COD 2104746 C Fe O3 Siderite

