UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ENERGIA E AMBIENTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

FASTUDO JORGE MABECUA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PARA *SHALE GAS* E *SHALE OIL* DOS
FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO IRATI NA REGIÃO DE
GOIÁS E MATO GROSSO, CENTRO-OESTE DO BRASIL**

SÃO PAULO

2018

FASTUDO JORGE MABECUA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PARA *SHALE GAS* E *SHALE OIL* DOS FOLHELHOS
NEGROS DA FORMAÇÃO IRATI NA REGIÃO DE GOIÁS E MATO GROSSO,
CENTRO-OESTE DO BRASIL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

Versão Corrigida

(versão original disponível na Biblioteca do Instituto de Energia e Ambiente e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP)

SÃO PAULO

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

Mabecua, Fastudo Jorge.

Avaliação do potencial para *Shale gas* e *Shale oil* dos folhelhos negros da Formação Irati na Região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil. / Fastudo Jorge Mabecua; orientador: Colombo Celso Gaeta Tassinari. – São Paulo, 2018.

178f.: il; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Energia – Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo.

1. Gás natural. 2. Folhelhos. 3. Fontes não renováveis de energia.
I. Título.

Elaborado por Maria Penha da Silva Oliveira CRB-8/6961

Nome: MABECUA, Fastudo Jorge.

Título: Avaliação do Potencial para *Shale gas* e *Shale oil* dos Folhelhos negros da Formação Irati na Região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 18 / 10 / 2018

Banca Examinadora

Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

Instituição: IEE - USP

Julgamento: Aprovado

Profa Dra Lucy Gomes Sant'Anna

Instituição: IEE - USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Renato Paes de Almeida

Instituição: IGC - USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Estanislau Luczynski

Instituição: IG - UFPA

Julgamento: Aprovado

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Argentina Alfredo Simbine que me apoiou e encorajou incansavelmente, ao meu pai que apesar das limitações econômicas, soube sempre dar prioridade à minha escolarização e à minha mãe, a quem eu devo a minha formação profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, que sempre me deu forças e proporcionou todas as alegrias conquistadas ao lado de pessoas amigas, únicas e admiráveis, com as quais tive o privilégio de compartilhar diversos momentos de minha vida.

À Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari, meu orientador, pela oportunidade de iniciar o mestrado no Instituto de Energia e Ambiente (IEE) e pelo apoio incondicional na busca de soluções em todos os momentos pelos quais passei. Todo o meu vocabulário fica vago para admirar sua orientação, sua atenção, sua preocupação, seu acompanhamento incondicional e disponibilidade de tempo concedido durante a realização do presente trabalho. Uma só coisa me é possível dizer: *Muito obrigado!*

Um agradecimento muito especial à Professora Lucy Sant'Anna pela ajuda com a preparação das amostras, análises e interpretação dos resultados de difração de raios-X.

Ao Prof. Egberto Pereira e ao Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) pelos esclarecimentos e colaboração na realização das análises de geoquímica orgânica.

A todos os docentes do Instituto de Energia e Ambiente (IEE) sem exceção: por cada dedicação, cada sacrifício, cada paciência, cada tolerância, cada instrução dada na formação que me proporcionaram. O meu “*muito obrigado*”!

A todos os colegas que de mãos dadas até aqui caminhamos, em especial a Angelica Cristina Bertin, Caio Luca Joppert, Gustavo de Melo Ribeiro, Haline de Vasconcellos Rocha, Javier Ignacio Toro González, João Mariante Santana, Mônica Joelma do Nascimento Anater, Richardson Monday Abraham-Adejumo e Thiago Luis Felipe Brito. Aprendi muito convosco. O meu “*muito obrigado*”!

Ao IEE e à USP, por ter me proporcionado um excelente ambiente de estudo.

Um obrigado a todo o pessoal do IEE que, de forma directa ou indirecta, contribuiu para a minha formação académica através da sua prontidão para ajudar sempre que necessário. Queira Deus, compensar-vos por tudo porque só ele é capaz.

Aos amigos de sempre: por todo apoio, encorajamento e força que me deram. O meu “*muito obrigado*”!

À Instituto de Bolsas de Estudo (IBE) da República de Moçambique, pela bolsa de mestrado.

Por fim, a todos vocês que vos tenho por irmãos no senhor: cada atenção vossa foi um combustível deitado no meu regaço já vazio; cada palavra vossa foi uma fonte inesgotável de força e esperança. A vossa recompensa ainda se encobre,....

RESUMO

Mabecua, Fastudo. **Avaliação do Potencial para *Shale gas* e *Shale oil* dos Folhelhos negros da Formação Irati na Região de Goiás e Mato grosso, Centro-Oeste do Brasil**. 2018. 178 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2018.

O presente trabalho consistiu na realização de um estudo geológico na porção norte da Bacia intracratônica do Paraná. O estudo buscou avaliar o potencial gerador e de exploração de *shale gas* e *shale oil* dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil, através da caracterização de geoquímica orgânica dos folhelhos, determinação do potencial gerador e grau de maturação da matéria orgânica dos folhelhos, caracterização das relações geológicas da formação, espessuras, áreas de ocorrência, alternância de camadas com carbonatos, profundidade de ocorrência, padrões de fraturamento, composição mineralógica e estimativa de reservas de *shale gas* tecnicamente recuperáveis. O trabalho contribui com uma metodologia que permite avaliar o potencial de geração e exploração de recursos de *shale gas* e *shale oil*. O estudo na temática de recursos energéticos não convencionais, com destaque para o *shale gas*, principal fonte de gás natural não convencional explorada no mundo, é de extrema importância, pois o gás natural é considerado um combustível de transição de uma matriz energética baseada em energias fósseis para uma matriz com predominância de energias renováveis, considerando-se os seus benefícios, tanto ambientais quanto em aspectos estratégicos e econômicos. Os valores de COT variam de 0,04 a 3,52% com média de 1,31%, o que lhes confere um bom potencial gerador de hidrocarbonetos na área de estudo. Foram encontrados valores no pico S2 que variam de 5,13 a 63,13 mg HC/g de rocha para a maioria das amostras estudadas pela pirólise *Rock-Eval*, conferindo-lhes um bom a excelente potencial petrolífero. Os folhelhos apresentam querogênio do tipo I, II e IV, com predomínio do querogênio do tipo II e IV. Estudos de maturidade térmica da matéria orgânica (querogênio) com base nos valores de Tmax, IH, IP e Ro, indicam seu grau como imaturo (com baixo nível de conversão em hidrocarbonetos) a supermaturo (zona de gás seco). Amostras que alcançaram a janela de geração de gás seco não possuem potencial para geração de hidrocarbonetos, uma vez que apresentam querogênio do tipo IV, que evidencia baixo poder de preservação da matéria orgânica durante o intenso magmatismo ocorrido no Mesozóico (Jurássico/Cretáceo). A maioria das amostras analisadas apresentam bom potencial para *shale gas* e/ou *shale oil*, porém as condições de temperatura e pressão durante a diagênese não foram suficientes para a maturação da matéria orgânica nos folhelhos. Os folhelhos possuem altos teores de quartzo e quantidades significativas de outros minerais tais como, o feldspato plagioclásio (albita), mica e carbonatos (calcita e dolomita), podendo responder favoravelmente à fraturamento hidráulico. A estimativa de reservas indica que a área de estudo poderia ter um potencial para cerca de 23 Trilhões de Pés Cúbicos de reservas de gás natural não comprovadas tecnicamente recuperáveis.

Palavras-chave: *Shale gas* e *shale oil*; Bacia do Paraná; Folhelhos negros da Formação Irati; Potencial de geração e exploração.

ABSTRACT

Mabecua, Fastudo. **Potential assessment for Shale gas and Shale oil of black shales of the Irati Formation in the Region of Goiás and Mato Grosso, Center-West of Brazil.** 2018. 178 f. Master's Dissertation (Master's in Science) – Graduate Program on Energy, University of São Paulo. Sao Paulo. 2018.

The present work consisted in the accomplishment of a geological study in the northern portion of the Intracratonic Basin of Paraná. The study aimed to evaluate the potential for shale gas and shale oil exploitation of the Irati Formation black shales in the region of Goiás and Mato Grosso, Mid-West of Brazil, through the characterization of organic geochemistry of shales, determination of the generating potential and degree of maturation of the organic matter of the shales, characterization of the geological relations of the formation, thicknesses, areas of occurrence, alternation of layers with carbonates, depth of occurrence, fracturing patterns, mineralogical composition and estimation of technically recoverable shale gas reserves. The work contributes with a methodology that allows to evaluate the potential of generation and exploitation of shale gas and shale oil resources. The study on the subject of unconventional energy resources, especially shale gas, the main source of unconventional natural gas explored in the world, is extremely important because natural gas is considered a transition fuel of a energy matrix based on energies fossils for a matrix with predominance of renewable energies, considering its benefits, both environmental and strategic and economic aspects. The TOC values vary from 0.04 to 3.52% with an average of 1.31%, which gives them a good hydrocarbon potential in the study area. S2 peak values ranging from 5.13 to 63.13 mg HC / g of rock were found for most of the samples studied by Rock-Eval pyrolysis, giving them a good excellent oil potential. The shales present type I, II and IV kerogen, with predominance of type II and IV kerogen. Thermal maturity studies of organic matter (kerogen) based on the values of Tmax, HI, PI and Ro, indicate their degree as immature (with low conversion level in hydrocarbons) to supermature (dry gas zone). Samples that reached the window of dry gas generation do not have potential for hydrocarbon generation, since they present type IV kerogen, which evidences low preservation power of organic matter during the intense magmatism occurring in the Mesozoic (Jurassic / Cretaceous). Most of the analyzed samples present good potential for shale gas and / or shale oil, but the conditions of temperature and pressure during diagenesis were not sufficient for the maturation of the organic matter in the shales. The shales have high quartz contents and significant amounts of other minerals such as plagioclase feldspar (albite), mica and carbonates (calcite and dolomite), and can respond favorably to hydraulic fracturing. The reserve estimate indicates that the study area could have a potential for about 23 trillion cubic feet of unproved technically recoverable natural gas reserves.

Key words: Shale gas and shale oil; Paraná Basin; Black shales from the Irati Formation; Potential of generation and exploration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Histórico de produção de óleo e gás nos Estados Unidos e previsão futura de acordo com o cenário central (<i>New Policies Scenario</i>), 1980 - 2040 (World Energy Outlook 2017, da IEA).....	26
Figura 2: Demanda de energia primária por fonte de energia de acordo com <i>New Policies Scenario</i> (World Energy Outlook 2015, da IEA).	27
Figura 3: Demanda mundial de energia primária em porcentagem por fonte de energia em 2013 e projeção para 2040 (World Energy Outlook 2015, da IEA).	27
Figura 4: Reservas provadas totais de gás natural dos EUA (<i>shale</i> e outras fontes), 2009–16. Fonte: EIA (2018).	32
Figura 5: Produção de gás natural dos EUA por fonte no caso de referência, 1995-2040 (trilhões de pés cúbicos). Fonte: EIA, Annual Energy Outlook 2017 with projections to 2050.....	33
Figura 6: Importações, exportações e importações líquidas de gás natural nos EUA, 1950 – 2017 (EIA, 2018).	33
Figura 7: Mapa mundial de avaliação inicial dos recursos de <i>shale gas</i> e <i>shale oil</i> em 48 bacias principais de <i>shale</i> . As bacias em vermelho foram avaliadas com estimativa de recursos, e em laranja, foram avaliadas sem estimativa de recursos. Fonte: EIA (2015).....	34
Figura 8: Bacias Prospectivas de shale do Brasil. Fonte: EIA (2015).	35
Figura 9: Mapa da área de estudo ilustrando a localização dos pontos onde foram coletadas as amostras deste trabalho e a localização aproximada dos pontos onde foram coletadas as amostras de Silva (2007). Fonte: Modificado de CPRM (2018).	37
Figura 10: Amostras selecionadas para a pesquisa (FE-03; FE-04; FE-05; FR-02; FR-05; FR-06; FS-03; FS-04; FS-05).	39
Figura 11: Coluna litoestratigráfica simplificada da Fm. Irati e a indicação dos pontos amostrados nas Pedreiras Elba Calcário (Município de Montevidiu), Rio Verde (Município de Caiapônia), Sucal (Município de Perolândia) e Mentel (Município de Alto Garças).	40
Figura 12: Exemplos de trapas: (a) anticlinal (trapa estrutural), (b) falha (trapa estrutural), (c) discordância (trapa estratigráfica). Fonte: Modificados de Teixeira <i>et al.</i> , 2000.	49
Figura 13: Diagrama ternário de classificação dos folhelhos. Fonte: Glaser et al., 2014.....	55
Figura 14: Tipos de fraturas em função da composição mineralógica do folhelho. Fonte: Modificado de Abelha, 2016.....	56

Figura 15: Esquema ilustrativo da estrutura geológica associada aos recursos de gás natural, assim como, os diferentes tipos de gás natural associado às suas respectivas localizações. Fonte: Modificado de EIA, 14 de fevereiro de 2011.	58
Figura 16: Esquema ilustrativo referente às exigências econômicas e tecnológicas de reservatórios convencionais e não convencionais, assim como, os respectivos volumes e a sua facilidade de exploração. Fonte: Modificado de Basto, 2014	59
Figura 17: : Exemplo da completação de poço horizontal utilizada na exploração de gás de folhelho no <i>Barnett Shale</i> (EIA/ARI, 2013).	62
Figura 18: Propriedades da rocha reservatório com grande influência na eficiência da estimulação hidráulica (Modificado de EIA/ARI, 2013).	63
Figura 19: Representação de tipos de falhas que poderão condicionar a exploração de recursos de shale gas e shale oil e onde a sísmica 3D tem um papel fundamental na delineação da trajetória dos poços (EIA/ARI, 2013).	64
Figura 20: Composição e quantidade de matéria orgânica em rochas sedimentares antigas. Fonte: Elaborado pelo autor.	65
Figura 21: Diagrama de Van Krevelen. Fonte: Modificado de McCarthy et al., 2011.	74
Figura 22: Fases da transformação da matéria orgânica (Modificado de PGT, 2010).	80
Figura 23: Estágios da maturação da matéria orgânica em função da temperatura. Fonte: Adaptado de Thomas, 2004.	81
Figura 24: Estágios da maturação da matéria orgânica em função da profundidade. Fonte: Modificado de Peters et al., 2005.	81
Figura 25: Representação esquemática da relação entre temperatura e profundidade de soterramento com tipo e quantidade estimada de petróleo gerado. Fonte: Modificado de Luczynski, 2015.	82
Figura 26: Capacidade de adsorção de minerais de argila com o aumento da pressão (Schulz e Horsfield, 2010).	88
Figura 27: Impacto da distribuição mineralógica na porosidade (Modificado de Schulz e Horsfield, 2010).	88
Figura 28: Mapa de isopacas da Bacia do Paraná, com representação das supersequências, principais estruturas geológicas da Bacia e Localização aproximada da área de estudo (Modificado de Milani et al., 2006).	90
Figura 29: Carta Estratigráfica Generalizada da Bacia do Paraná (Milani et al, 2007).	95

Figura 30: Coluna estratigráfica da Supersecuência Gondwana I (carbonífero tardio- permiano superior) da bacia do Paraná ilustrando as principais unidades geológicas. Fonte: Adaptado de Santos et al., 2006; e Santos et al., 2009.....	97
Figura 31: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná com destaque para os folhelhos negros da Fm. Irati dentro do pacote sedimentar do Gr. Passa Dois, e diques e soleiras da Fm. Serra Geral (Modificado de Milani e Zalán, 1998).....	100
Figura 32: Modelo conceitual de estrutura e acumulação para o sistema petrolífero Ponta Grossa- Itararé e Irati- Rio Bonito/Pirambóia (Artur e Soares, 2002).	101
Figura 33: Seção sísmica interpretada da Bacia do Paraná com o topo de unidades litoestratigráficas relacionadas aos elementos dos sistemas petrolíferos (Catto, 2008 apud ANP). Estruturas do tipo flor e strike-slips confirmam o domínio transpressivo da Bacia.	102
Figura 34: Carta de eventos dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná (Modificado de Milani e Zalán, 1999).	103
Figura 35: Modelo esquemático de acumulação do Campo de Barra Bonita com ilustração das rotas de migração entre geradora e reservatório (Milani e Catto, 1998).	105
Figura 36: Ilustra fácies carbonática dolomítica (na base do Membro Assistência) na Pedreira Elba calcário, em Montividiu. Coordenadas: Latitude S17°19'38,7''/ Longitude W051°12'58,8''; Elevação: 744m; Azimute: SW.....	112
Figura 37: Fácies Pelítica Superior e Carbonática Rosada (no topo) do Membro Assistência em Montividiu (Pedreira Elba calcário). Localmente, observam-se as soleiras de diabásio de Jurássico/Cretáceo que cortam a sequência sedimentar Irati. Coordenadas: Latitude S17°19'38,7''/ Longitude W051°12'58,8''; Elevação: 744m; Azimute: SW.	113
Figura 38: Ilustra camadas de calcário com pirita, intercaladas com camadas de folhelhos cinza escuro e intrudidas por soleira básica, em Montividiu (Pedreira Elba calcário). Coordenadas: Latitude S17°19'38,7''/ Longitude W051°12'58,8''; Elevação: 744m; Azimute: SW.....	114
Figura 39: Ilustra soleira de diabásio de Jurássico/Cretáceo que corta a sequência sedimentar de Fácies Pelítica Superior, em Montividiu (Pedreira Elba calcário). Coordenadas: Latitude S17°19'38,7''/ Longitude W051°12'58,8''; Elevação: 744m; Azimute: SW.....	114
Figura 40: Sequência sedimentar em Caiapônia (Pedreira Rio Verde). A parede tem cerca de 27,5 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°14'35,2''/ Longitude W051°29'31,5''; Elevação: 850m; Azimute: NW.....	115
Figura 41: Parede expondo a Fácies Pelítica Superior do Membro Assistência da Formação Irati em Caiapônia (Pedreira Rio Verde). Os folhelhos cinza esuro exibem estruturas laminares paralelas. Neste ponto a parede tem cerca de 3m de altura. Coordenadas: Latitude S17°14'35,2''/ Longitude W051°29'31,5''; Elevação: 850m; Azimute: NW.....	116

Figura 42: Fácies Carbonática Dolomítica (na base) e pelítica superior (no topo) do Membro Assistência e Formação Corumbatai em Perolândia (Pedreira Socal). A parede tem cerca de 14 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°28'37,6''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 747 m; Azimute: NE.	117
Figura 43: Fácies Carbonática Dolomítica (na base) do Membro Assistência em Perolândia (Pedreira Socal). A parede tem cerca de 7 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°28'37,6''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 747 m; Azimute: NE.	118
Figura 44: Parede expondo a Fácies pelítica superior (no topo) do Membro Assistência e Formação Corumbatai em Perolândia (Pedreira Socal). Neste ponto a parede tem cerca de 7,4 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°28'32,3''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 748 m; Azimute: NE.	119
Figura 45: Fácies pelítica superior (no topo) do Membro Assistência em Perolândia (Pedreira Socal). Ilustra intercalações de folhelhos cinza esuro com dolomito creme e localmente contém pirita. Coordenadas: Latitude S17°28'32,3''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 748 m; Azimute: NE.	120
Figura 46: Fácies Carbonática Rosada em Alto Garças (Pedreira Mentel). Coordenadas: Latitude S16°55'59,9''/ Longitude W053°30'39,6''; Elevação: 816 m; Azimute: SE.	121
Figura 47: Fluxograma das etapas de preparação de amostras para carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval.	122
Figura 48: Pesagem e separação de amostra para análises de COT e Rock-Eval.....	123
Figura 49: Fragmentação e pulverização das amostras com base no moinho FRITSCH Pulverisette 2 e uma peneira de 115 mesh, com abertura de 0,125 mm.	123
Figura 50: Frascos de amostras fragmentadas e pulverizadas (FS-02; FS-03; FS-04; FR-02; FR-05; FR-06; FE-03; FE-04; E FE-05) para análises de COT e pirólise <i>Rock - Eval</i>	124
Figura 51: Pesagens e acondicionamento das amostras em barquinhas de cerâmica de fundo poroso.....	125
Figura 52: Acidificação das amostras (HCl 1:1).....	125
Figura 53: Lavagem do resíduo insolúvel (RI) e carbonatos com água destilada.	126
Figura 54: Secagem do resíduo insolúvel (RI).	126
Figura 55: Pesagem do resíduo insolúvel (RI).....	127
Figura 56: Equipamento para determinação de COT e teor de enxofre (aparelho LECO SC – 632).	127
Figura 57: Equipamento de Pirólise Rock – Eval 6.	128

Figura 58: Mapa geológico da área de estudo ilustrando a localização dos pontos onde foram coletadas as amostras deste trabalho e a localização aproximada dos pontos onde foram coletadas as amostras de Silva (2007). Fonte: Modificado de CPRM (2018).	131
Figura 59: Difratoogramas de raios-X de rocha total das amostras analisadas [FE-03 (682), FE-04 (683), FE-05 (684), FR-02 (685), FR-05 (686), FR-06 (687), FS-03 (688), FS-04 (689) e FS-05 (690)]. Os minerais foram identificados pelos seguintes picos: 3,03 Å para a calcita; 2,89 Å para a dolomita; 3,34 e 4,25 Å para o quartzo; 3,15 Å para feldspato plagioclásio (provavelmente albita); 15,4 Å para a esmectita; 9,5 Å para argilomineral interestratificado do tipo illita/esmectita; 9,98 Å para a mica; 14 e 7 Å para clorita; e 2,71 Å para a pirita. Legenda: Ca – calcita, Do – dolomita, Q – quartzo, Pl – feldspatos plagioclásio (provavelmente albita), Es – esmectita, Cl – clorita, I/Es – interestratificado de illita/esmectita, M – mica, Pi – Pirita.	133
Figura 60: Distribuição dos valores de Carbono Orgânico Total (COT%) para as amostras coletadas e dados adquiridos de amostras de folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso (vide Tabela 13 para fonte das amostras).	137
Figura 61: Distribuição dos valores do RI (%) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas.	139
Figura 62: Distribuição dos valores de S (%) e COT (%) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas.	140
Figura 63: Relação entre os teores de carbono orgânico total (COT%) e os valores de índice de hidrogênio (IH) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas.	141
Figura 64: Gráfico do Potencial Genético (PG) versus COT(%).	143
Figura 65: Relação entre COT (%) e S ₂ para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas. O gráfico reflete mau, bom a excelente potencial residual de geração de hidrocarbonetos.	144
Figura 66: Diagrama de Van Krevelen modificado, indicando o tipo de querogênio para as amostras de folhelhos negros da formação Irati analisadas (*05-064, 05-069 e 05-079B amostras de Silva, 2007). A presença do querogênio do tipo I, II e IV foi identificada.	146
Figura 67: Relação entre IH e Tmax combinado com os valores de Ro. O gráfico mostra o tipo de querogênio e faixa de maturidade das amostras da Formação Irati analisadas. Graus de maturação baseados em Boruah e Ganapathi (2015) e limites de temperaturas de janelas de óleo e gás baseados em Peters e Cassa (1994).	147
Figura 68: Maturidade do querogênio baseada em Tmax e IP. Limites de temperaturas de janelas de óleo e gás baseados em Peters e Cassa (1994).	149
Figura 69: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná com destaque para as áreas favoráveis à exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho (<i>shale gas</i> e <i>shale oil</i>) (Modificado de Milani e Zalán, 1998).	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Etapas de transformação do querogênio e grau de maturação da matéria orgânica em função da reflectância da vitrinita (%R _O). Fonte: PGT (2010).....	46
Tabela 2 - Breve história da revolução do gás de folhelho (Modificado de: The Breakthrough, 14 de Dezembro de 2011).	52
Tabela 3 - Sistema petrolífero de acumulações convencionais Vs. não - convencionais; Elementos e processos (Modificado de Basto, 2014).	57
Tabela 4 - Potencial de geração de hidrocarbonetos com base no COT. Fonte: Peters e Cassa (1994).	66
Tabela 5 - Tipos de querogênio. Fonte: McCarthy et al. (2011); Petroleum Geoscience Technology (2010); Tissot e Welte (1984).	75
Tabela 6 - Grau de maturação térmica da matéria orgânica em função do Tmax correlacionado com reflectância da vitrinita e índice de produção (Modificado na base do Peters e Cassa, 1994).	84
Tabela 7 - Principais critérios usados para definir um <i>play</i> de gás de folhelho (Adaptado de: Sedláková, 2011; e Basto, 2014).....	86
Tabela 8 - Geologia da Bacia do Paraná (Milani et al, 2007).	94
Tabela 9 - Potenciais elementos dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná.	109
Tabela 10 - Renumeração das amostras.	130
Tabela 11 - Localização de todos os pontos de amostragem da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso.	132
Tabela 12 - Composição mineralógica dos folhelhos. As colunas destacadas em cinza com a mesma tonalidade assinalam folhelhos com composição mineralógica similar. Legenda: Ca – calcita, Do – dolomita, Q – quartzo, Pl – feldspatos plagioclásio (provavelmente albita), Es – esmectita, Cl – clorita, I/Es – interestratificado de illita/esmectita, M – mica, Pi – Pirita. Classificação semi-quantitativa: pouco abundante (+), abundante (++) , muito abundante (+++).	134
Tabela 13 - Resultados de COT, Pirólise Rock - Eval e Reflectância da vitrinita das amostras analisadas.	136
Tabela 14 - Potencial de geração das amostras estudadas.	142
Tabela 15 - Síntese dos principais critérios para a avaliação do Potencial para gás e óleo não convencional dos folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo.	150
Tabela 16 - Estimativa de reserva de gás não convencional (<i>shale gas</i>) na área de estudo.	155

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DOE - *Department of Energy*

DRX - Difração de Raios-X

EIA - *Energy Information Administration*

EUA - Estados Unidos de América

G - Geração

GNL - Gás natural liquefeito

GO - Estado de Goiás

GRI - *Gas Research Institute*

GRQ - *Good Reservoir Quality*

HC's - Hidrocarbonetos

IEA - *International Energy Agency*

IEE - Instituto de Energia e Ambiente

IH - Índice de hidrogênio

IO- Índice de oxigênio

IP - Índice de produção

I-RB/P - Irati - Rio Bonito/Pirambóia

LABPETRO - Laboratório de Caracterização de Rochas de Sistemas Petrolíferos

MERC - *Morgantown Energy Research Center*

MHF - *Massive hydraulic fracturing*

MO - Matéria orgânica

MRCP - *Methane Recovery from Coalbeds Project*

MT- Estado de Mato Grosso

N - Norte

NE - Nordeste

NW - Noroeste

PG - potencial genético

PG-It - Ponta Grossa – Itararé

PGT - *Petroleum Geoscience Technology*

QFM - Quartzo, feldspato e mica

R - Reservatório

RI - Resíduo insolúvel

Ro - Reflectância da vitrinita

S – Sul

S1 - Hidrocarbonetos livres gerados na rocha e que se encontram presentes na rocha geradora

S2 - Hidrocarbonetos derivados pelo craqueamento térmico primário da matéria orgânica

S3 - Quantidade de oxigênio presente no querogênio

SE - Sudeste

SP - Estado de São Paulo

SW - Sudoeste

Tmax - Temperatura máxima para gerar uma quantidade máxima de hidrocarbonetos durante a pirólise

TOC - Teor de carbono orgânico total

TRR - *Technically recoverable resources*

UERJ - Universidade Estadual do Rio de Janeiro

UPR - *Union Pacific Resources*

USP - Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. Objetivos	30
1.1.1. Objetivo Geral.....	30
1.1.2. Objetivos Específicos	30
1.2. Justificativa e Motivação.....	30
1.3. Localização Geográfica da Área de Estudo	36
2. MÉTODOS DE TRABALHO.....	38
2.1. Pesquisa Bibliográfica.....	38
2.2. Trabalho de Campo e Amostragem.....	39
2.3. Análises Laboratoriais.....	41
2.3.1. Métodos de COT e Pirólise <i>Rock - Eval</i>	41
2.3.2. Método de Difração de Raios - X (DRX).....	42
2.4. Análise e Discussão dos Resultados.....	43
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	44
3.1. Sistema Petrolífero	44
3.1.1. Definição	44
3.1.2. Conceitos Básicos sobre Sistemas Petrolíferos	45
3.2. <i>Shale Gas</i> e <i>Shale Oil</i> (Gás de Folhelho e Óleo de Folhelho)	49
3.2.1. Definição e Terminologia.....	49
3.2.2. História da Revolução do Gás não convencional (<i>Shale Gas</i>)	51
3.2.3. Composição dos Folhelhos e sua Influência no Fraturamento Hidráulico.....	54
3.2.4. Folhelho: Rocha Geradora (ou Rocha Mãe) e Rocha Reservatório	56
3.2.5. Sistema de Gás.....	60
3.2.6. Tecnologia de Produção	61
3.3. Parâmetros Geoquímicos.....	64
3.3.1. Carbono Orgânico Total (COT) e Resíduo Insolúvel (RI)	66
3.3.2. Pirólise de <i>Rock - Eval</i>	67
3.3.3. Aplicação dos Parâmetros Obtidos na Pirólise.....	70
3.3.4. Tipos de Querogênio	73
3.3.5. Estágios de Maturação da Matéria Orgânica.....	77
3.3.6. Maturidade Térmica da Matéria Orgânica.....	83
3.3.6.1. IH versus Tmax.....	84
3.3.6.2. Tmax versus IP	85

3.3.7. Parâmetros Necessários	85
4. CONTEXTO GEOLÓGICO	89
4.1. Características Geológicas da Bacia do Paraná e das Formações de Interesse	89
4.2. Geologia Regional.....	96
4.3. Geologia da Formação Irati.....	99
4.3.1. Profundidade da Formação Irati	99
4.3.2. Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná.....	100
4.3.2.1. Potenciais Elementos dos Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná	103
4.3.2.1.1. Ponta Grossa/Itararé	103
4.3.2.1.2. Irati - Rio Bonito/Pirambóia.....	106
4.4. Geologia Local	110
5. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	122
5.1. Análise de COT e Pirólise <i>Rock-Eval</i>	122
5.1.1. Preparação das Amostras para COT e Pirólise <i>Rock-Eval</i>	122
5.1.2. Análise de COT (%)	124
5.1.3. Análise de Pirólise <i>Rock - Eval</i>	128
5.2. Difração de Raios-X (DRX).....	130
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	131
6.1. Pontos de Amostragem.....	131
6.2. Análises Mineralógicas	133
6.3. Resultados da Geoquímica Orgânica e da Petrografia Orgânica	136
6.3.1. Análise do Carbono Orgânico Total e Resíduo Insolúvel	137
6.3.2. Análise da Pirólise <i>Rock - Eval</i> e COT (%).....	139
6.3.2.1. Avaliação do Grau de Preservação da Matéria Orgânica	139
6.3.2.2. Avaliação do Potencial Genético (PG)	142
6.3.2.3. Avaliação do Potencial Residual (S2).....	143
6.3.2.4. Tipo de Matéria Orgânica (Qualidade da Matéria Orgânica)	145
6.3.2.5. Determinação da Maturidade Térmica da Matéria Orgânica (Análise da Evolução Térmica da Matéria Orgânica)	147
6.3.2.5.1. IH versus Tmax	147
6.3.2.5.2. Tmax versus IP.....	148
6.3.3. Síntese dos Principais Critérios para a Avaliação do Potencial para Gás de Folhelho e Óleo de Folhelho (<i>Shale Gas</i> e <i>Shale Oil</i>).....	150
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	152
7.1. Espessura e Profundidade e Área de Ocorrência	152

7.2. Mineralogia	152
7.3. Geoquímica Orgânica (COT e Pirólise <i>Rock - Eval</i>)	153
7.4. Analogia	155
7.5. Conclusões	156
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
Apêndice 1: Cenários de Demanda Mundial de Energia Primária (World Energy Outlook 2015, da IEA).....	171
Apêndice 2: Difração de Raios-X.....	174

1. INTRODUÇÃO

A demanda de energia no mundo tem sido crescente ao longo das últimas décadas, sendo os combustíveis fósseis (óleo, carvão e gás natural) os recursos de maior demanda. Neste caso, apesar dos investimentos em fontes alternativas (solar, eólica, bioenergia, hídrica, geotérmica, etc) mantêm-se os combustíveis fósseis como a principal forma de obtenção de energia ao nível mundial.

No ano 2000 os combustíveis fósseis tiveram uma participação de cerca de 80% na demanda total de energia primária, dos quais 57% resultaram da demanda de óleo e gás natural. O óleo foi o recurso de maior demanda com uma participação de 36,5%, seguido pelo carvão com uma quota de 23,3% e o gás natural em terceiro com 20,5% (IEA, 2015). Este aumento na demanda por energia fóssil, fez com que a produção de gás e óleo por fontes não convencionais tais como *shale gas* e *shale oil* se tornasse uma alternativa como um novo recurso para manutenção da cadeia petrolífera mundial; antes consideradas fontes não comerciais, ou não econômicas, de hidrocarbonetos por se encontrarem em rochas de baixa permeabilidade, a sua exploração tornou-se economicamente viável nos Estados Unidos (EUA), a partir do desenvolvimento e combinação de duas técnicas de exploração adequadas, o fraturamento hidráulico e a perfuração horizontal. A combinação das duas técnicas permitiu a produção de *shale gas* e *shale oil* em escala comercial nos Estados Unidos (Figura 1), e fez o preço do insumo cair nos últimos anos, uma vez que aqueles combustíveis vêm substituindo derivados do petróleo tanto na indústria quanto no transporte, e os EUA passou até a exportar gás natural. De acordo com a previsão da IEA (2017), os EUA se tornam um exportador líquido de óleo no final dos anos 2020. Este fato encoraja a muitos países com potencial para estes recursos bem como empresas da indústria petrolífera a se interessarem em reproduzir a experiência americana em todo o mundo.

Figura 1: Histórico de produção de óleo e gás nos Estados Unidos e previsão futura de acordo com o cenário central (*New Policies Scenario*), 1980 - 2040 (World Energy Outlook 2017, da IEA).

A demanda mundial de energia primária deverá observar um crescimento de 32% até 2040 (em comparação com 2013), conforme o cenário central (*New Policies Scenario*) traçado no último relatório anual da Agência Internacional de Energia (IEA, 2015). Durante este período, a demanda de energia primária para todos os combustíveis também cresce. Desse crescimento¹, o gás natural responde por 31% e o óleo por 12% (Figura 2). O gás natural vê o crescimento acelerar após 2025, enquanto o crescimento da demanda por óleo diminui consideravelmente ao longo do tempo. Até 2040², o óleo cede uma participação de 4,7% na matriz energética mundial, enquanto o gás natural vê sua participação crescer (2%) (Figura 3). O gás natural cresce para responder por um quarto (1/4) da demanda global de energia até 2040, tornando-se o segundo maior combustível na matriz energética mundial após o óleo. Por conta disso, é tido como certo que a forte presença dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial continuará a prevalecer nos próximos anos, e dentro desse contexto, o óleo está deixando de ser o combustível

¹ Desse crescimento, as energias renováveis respondem coletivamente por 34%, a nuclear por 13% e o carvão por 10%. Renováveis não hídricas vêm o crescimento acelerar após 2025, enquanto o crescimento da demanda por carvão permanece relativamente baixo durante o período de projeção.

² O carvão cede uma participação de 4,4% na matriz energética mundial, enquanto as renováveis vêm sua participação crescer (+ 5%), assim como a nuclear (+ 2%).

fóssil principal. Ele está sendo substituído pelo gás natural, em virtude das suas características, tais como existência de reservas abundantes a curto e médio prazo e, de modo particular, de *shale gas*, e as suas qualidades ambientais. O gás natural, dentre os combustíveis fósseis (carvão e óleo), gera a menor taxa de emissão de dióxido de carbono (CO_2), contribuindo desta forma para a redução do efeito estufa e podendo oferecer uma contribuição imediata à solução das mudanças climáticas globais. Assim, a contínua e crescente procura de energia mais limpa, de baixo custo, e a disponibilidade de recursos não convencionais como *shale gas*, faz com que esses recursos sejam, ainda, uma importante fonte não renovável, da matriz energética mundial, nas próximas décadas do século XXI.

Figura 2: Demanda de energia primária por fonte de energia de acordo com *New Policies Scenario* (World Energy Outlook 2015, da IEA).

Figura 3: Demanda mundial de energia primária em porcentagem por fonte de energia em 2013 e projeção para 2040 (World Energy Outlook 2015, da IEA).

Muitos países com potencial geológico para a ocorrência de *shale gas* e *shale oil*, e dependentes de importações de gás natural e/ou petróleo de outros países, encontram neste tipo de recursos não convencionais uma esperança para suprirem as suas necessidades energéticas, e podem transformar-se em produtores, tornando-se mais autossustentáveis com a oferta e demanda interna, e mesmo até exportadores de gás natural e óleo no mercado internacional. Neste contexto, a caracterização de áreas com potencial para a exploração e produção de *shale gas* e *shale oil* na Bacia do Paraná, na região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil, pode vir a ser estratégico para o país em termos econômicos e de segurança energética. O gás pode vir a ser aproveitado, por exemplo, na geração de energia elétrica em usinas termelétricas da região, com maior eficiência energética e menor emissão de poluentes.

A Bacia do Paraná é uma grande bacia sedimentar-magmática sobre a porção centro-leste da América do Sul, incluindo parte do território do Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai, totalizando uma área de aproximadamente 1.500.000 km². No Brasil, essa bacia abrange os estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Esta bacia teve seu desenvolvimento durante parte das eras Paleozóica e Mesozóica, alojando um registro estratigráfico que compreende um pacote rochoso vulcano-sedimentar de idade entre o Neo-Ordoviciano (± 450 Ma) e o Neocretáceo (± 65 Ma), com uma espessura total máxima em torno dos 7.000 metros. Dentro desse pacote rochoso, ocorrem duas potenciais formações de rochas geradoras: Ponta Grossa (devoniano) e Irati (permiano). A Formação Irati, possui características geológicas com potencial para a ocorrência de *shale gas* e *shale oil* que não são ainda muito bem conhecidas, o que torna importante o seu conhecimento.

A maior parte dos trabalhos científicos realizados na Bacia do Paraná, citando-se Lange e Petri (1967), Daemon e Quadros (1970), Schneider et al. (1974), Mussa et al. (1980), Oelofsen e Araújo (1983), Caputo e Crowell (1985), Ramos et al. (1986), Zalán et al. (1990), Vieira et al. (1991), Daemon e França (1993), Milani et al. (1994), Araújo et. al. (1996), Hachiro, (1997), Milani (1997), Andrade e Camarço (1982), Uliana e Biddle (1988), França e Potter (1988), Vieira et al. (1991), Mendes et al. (1996), Pinto e Adami-Rodrigues (1996), Milani et al. (1998), Milani e Zalán (1998), Milani e Thomaz Filho (2000), Araújo (2001), Milani (2004), Premaor et al. (2006), Santos et al. (2006), Milani et al. (2006), Premaor et al. (2006), Milani et al. (2007),

Caputo et al. (2008), Santos et. al. (2009), Pretto (2012), buscaram caracterizar a Bacia do Paraná e as formações de interesse em termos estratigráficos, principais eventos geológicos, espessuras, profundidades, mineralogia, geoquímica, e conteúdo paleontológico para entender e explicar as características geológicas deste sistema deposicional. Já os trabalhos de Campos et al. (1998), Milani e Catto (1998), Milani e Zalán (1999), Artur e Soares (2002), Rostirolla et al. (2008), Mateus et al. (2014), Bereicôa (2016), e ANP (2017), procuraram caracterizar a Bacia do Paraná e as formações de interesse, usando modelos conceituais de estrutura e acumulação para os sistemas petrolíferos, e interpretações de seções sísmicas para entender e explicar os processos de geração e migração de petróleo desta bacia sedimentar.

Entre os trabalhos de caracterização geológica realizados no norte da Bacia do Paraná, na região de Goiás e Mato Grosso, destaca-se o trabalho de Anjos (2008), no qual buscou elucidar a gênese dos argilominerais ferromagnesianos dos folhelhos negros e dos níveis de argilito verde da Formação Irati, e suas implicações no contexto deposicional do norte da bacia. Poucos trabalhos de interesse científico e econômico foram efetuados nesta porção da bacia com a finalidade de definir o potencial de ocorrência de hidrocarbonetos, destacando-se apenas o trabalho de Silva (2007), que através da caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras das Formações Irati e Ponta Grossa, investigou o potencial energético para geração de petróleo (óleo ou gás), da Bacia do Paraná. No entanto, apesar do trabalho realizado, o potencial de geração e exploração de *shale gas e shale oil* dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso ainda não é muito bem conhecido, uma vez que faltam informações, dados geológicos e análises feitas no campo sobre o possível potencial do Irati como geradora e reservatório de hidrocarbonetos (*shale gas e shale oil*).

Assim, a necessidade de contribuir para o conhecimento do potencial de geração e exploração de *shale gas e shale oil* na área de estudo, suportou a realização deste trabalho de pesquisa bibliográfica, trabalho de campo e amostragem, análises laboratoriais, análise e interpretação dos resultados.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Contribuir com a avaliação do potencial de geração e exploração de *shale gas e shale oil* dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Conceber uma metodologia para avaliação do potencial de geração e exploração de *shale gas e shale oil* dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso.
- Estabelecer as relações geológicas da formação, espessuras, áreas de ocorrência, alternância de camadas com carbonatos e profundidade de ocorrência.
- Caracterizar os padrões de fraturamento da área de estudo.
- Caracterização petrográfica e mineralógica dos folhelhos (DRX).
- Caracterização de geoquímica orgânica dos folhelhos.
- Definir a maturidade térmica da matéria orgânica dos folhelhos.
- Determinar o potencial gerador dos folhelhos.
- Estimar reservas de *shale gas* tecnicamente recuperáveis.

1.2. Justificativa e Motivação

A caracterização das rochas geradoras de hidrocarbonetos constitui uma informação essencial para a avaliação dos riscos que envolvem a exploração petrolífera, principalmente em bacias maduras, como é o caso da Bacia do Paraná. Neste contexto, o presente trabalho poderá contribuir para o planejamento energético na área de estudo, reduzindo os riscos que envolvem a exploração petrolífera, maximizando cada vez mais os benefícios econômicos ao país.

Os folhelhos da Bacia do Paraná, particularmente da Formação Irati, constituem importante *play* de folhelhos betuminosos do Brasil, e até mesmo no contexto global. Os folhelhos, na região de Goiás e Mato Grosso, apresentam potencial de gás e óleo de folhelho que

ainda não é muito bem conhecido, o que torna essa área de estudo mais atrativa e objeto de maiores atenções.

Na Bacia do Paraná, os valores de teor de carbono orgânico total (COT) reconhecidos dentro da Formação Irati variam entre 0,1 a 23%, com um valor médio de 2% (Milani *et al.*, 2007), sendo que na porção norte da Bacia do Paraná, na área de estudo, os valores totais de TOC reconhecidos até então atingem um máximo de 3,31% (Silva, 2007). Assim, a área de estudo na Bacia do Paraná é muito promissora dado que apresenta geologia favorável à ocorrência de fontes de *shale gas* e *shale oil*.

Espera-se que o Brasil, com as novas fontes de *shale gas*, contribua cada vez mais na solução das mudanças climáticas, uma vez que o gás natural tem uma maior relação hidrogênio/carbono e emite menos dióxido de carbono para uma determinada quantidade de energia consumida do que, por exemplo, o carvão e o óleo convencional. O gás natural é o menos poluente dos combustíveis fósseis e sua utilização em substituição ao uso de outros combustíveis fósseis constitui uma vantagem para o país. O gás natural é considerado uma das fontes energéticas que irá contribuir mais na matriz energética do século XXI, em conjunto com as energias renováveis. Assim, as novas descobertas de fontes de *shale gas* poderão, caso sejam exploradas, colocar o país numa posição privilegiada na matriz energética mundial.

O país poderá ter ganhos econômicos indiscutíveis com a produção de *shale gas* e *shale oil*, considerando a experiência americana nos últimos anos, onde a produção de gás natural de forma eficiente a partir de *shale* fez reduzir os preços, estimulando o crescimento no consumo e nas exportações líquidas. As reservas provadas de *shale gas* norte-americano aumentaram de 175,6 Tcf em 2015 para 209,8 Tcf em 2016. A participação do *shale gas* nas reservas provadas totais de gás natural dos EUA aumentou de 54% em 2015 para 62% em 2016 (Figura 4). Nos anos 2000, a produção de *shale gas* nos EUA representava apenas 1% da produção anual total de gás natural; em 2010, a produção atingiu mais de 20% do total, e de acordo com a *Energy Information Administration* (EIA, 2017), a produção a partir de *shale gas* e gás associado em *tight oil plays* é o maior contribuinte para o crescimento da produção de gás natural, respondendo por quase dois terços (66,7%) da produção total dos EUA até 2040 (Figura 5). Atualmente, o *shale gas* é o recurso não convencional mais explorado mundialmente, e contribui com mais de 50% da produção não convencional dos EUA. A produção estimada de *shale gas* nos EUA

aumentou 12% - de 15,2 Tcf em 2015 para 17,0 Tcf em 2016 (EIA, 2018). A partir do ano 2000 os EUA passaram até a aumentar as exportações totais anuais do gás natural (Figura 6). Em 2017, as exportações totais anuais de gás natural foram de 3,17 Tcf - a mais alta já registrada; as exportações foram maiores do que as importações pela primeira vez em 60 anos e os Estados Unidos tornaram-se um exportador de gás natural. Já no ano 2007, os EUA passaram a reduzir as importações totais anuais de gás natural que passaram de 5 Tcf para 3,04 Tcf em 2017. Assim, acredita-se que com a exploração e produção de *shale gas* e *shale oil*, o Brasil poderá reduzir as importações de petróleo ou até mesmo se tornar verdadeiramente autosuficiente.

Figura 4: Reservas provadas totais de gás natural dos EUA (*shale* e outras fontes), 2009–16. Fonte: EIA (2018).

Figura 5: Produção de gás natural dos EUA por fonte no caso de referência, 1995-2040 (trilhões de pés cúbicos). Fonte: EIA, Annual Energy Outlook 2017 with projections to 2050.

Figura 6: Importações, exportações e importações líquidas de gás natural nos EUA, 1950 – 2017 (EIA, 2018).

Em virtude das extensas áreas com potencial para o *shale gas* no contexto global (Figura 7) o gás natural poderá ter uma importância significativa no futuro da era dos hidrocarbonetos, podendo ser considerado a transição entre o uso dos combustíveis fósseis e das energias renováveis. Quando se olha para o panorama atual das estimativas de reservas de *shale gas*, deparamo-nos com estimativas com valores muito apreciáveis para a indústria petrolífera, numa altura em que a era do petróleo começa a dar início à era dourada do gás. Um total de 46 países, com valor estimado em 7.576,6 Tcf de reservas de *shale gas* não comprovadas tecnicamente recuperáveis (*Unproved technically recoverable*), apresentam um bom potencial para *shale gas* e *shale oil*: América do Norte (Canadá, México, Estados Unidos de América); Austrália; América do Sul (Argentina, Bolívia, Brasil, Chile, Colômbia, Paraguai, Uruguai, Venezuela,); Europa Oriental (Bulgária, Lituânia/Kaliningrado, Polónia, Romênia, Rússia, Turquia, Ucrânia); Europa Ocidental (Dinamarca, França, Alemanha, Holanda, Noruega, Espanha, Suécia, Reino Unido); Norte da África (Argélia, Egito, Líbia, Mauritânia, Marrocos, Tunísia, Saara Ocidental); África Subsaariana (Chade, África do Sul); Ásia (China, Índia, Indonésia, Mongólia, Paquistão, Tailândia); Cáspio (Cazaquistão); Médio Oriente (Jordânia, Omã, Emirados Árabes Unidos) (EIA, 2015).

Figura 7: Mapa mundial de avaliação inicial dos recursos de *shale gas* e *shale oil* em 48 bacias principais de *shale*. As bacias em vermelho foram avaliadas com estimativa de recursos, e em laranja, foram avaliadas sem estimativa de recursos. Fonte: EIA (2015).

Apesar de diversos países apresentarem potencial geológico para a ocorrência de fontes de *shale gas*, até a presente data, apenas os Estados Unidos da América, o Canadá e a China produzem e comercializam *shale gas* em escala comercial. De acordo com EIA (2015), no seu relatório da avaliação inicial dos recursos mundiais de *shale gas* e *shale oil*, as maiores concentrações de *shale gas* tecnicamente recuperáveis estão presentes na China, estimados em cerca de 1.115,2 Tcf, seguido pela Argentina (801,5 Tcf), Argélia (706,9 Tcf), Estados Unidos (622,5 Tcf), e Canadá (572,9 Tcf). Nesta lista dos países com maior potencial para *shale gas*, o Brasil ocupa o décimo lugar com uma estimativa de 245 Tcf, dos quais 80,5 Tcf na Bacia do Paraná (Formação Ponta Grossa devoniana), 64,6 Tcf na Bacia do Solimões (Formação Jandiatuba devoniana) e 99,9 Tcf na Bacia do Amazonas (Formação Barreirinha devoniana) (Figura 8), fato que reflete a insuficiência de pesquisas nacionais no setor de hidrocarbonetos não convencionais, e que torna relevante a realização do presente estudo.

Figura 8: Bacias Prospectivas de shale do Brasil. Fonte: EIA (2015).

Contudo, a descoberta de fontes de *shale gas* e *shale oil* no país poderá impulsionar o desenvolvimento de novas tecnologias para a exploração dessas importantes fontes energéticas, tendo em conta que o desenvolvimento dessas tecnologias ou a falta delas determinará de forma capital o destino de muitos países no mundo moderno, considerando o enorme potencial mundial desses recursos. Assim, os países que forem capazes de desenvolvê-las e explorá-las, à semelhança dos EUA, poderão liderar o processo de extração dessas fontes energéticas da natureza.

1.3. Localização Geográfica da Área de Estudo

A área de estudo está inserida na porção norte da Bacia do Paraná, na região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil. Situa-se aproximadamente a 1000 km de São Paulo e a 3000 km do Paraguai, do nordeste da Argentina e do norte do Uruguai, abrangendo uma área de aproximadamente 53.705 km² (Figura 9).

Figura 9: Mapa da área de estudo ilustrando a localização dos pontos onde foram coletadas as amostras deste trabalho e a localização aproximada dos pontos onde foram coletadas as amostras de Silva (2007). Fonte: Modificado de CPRM (2018).

2. MÉTODOS DE TRABALHO

Com vista ao alcance dos objetivos previamente traçados neste trabalho, o desenvolvimento metodológico desta pesquisa foi realizado de acordo com as seguintes etapas: pesquisa bibliográfica; trabalho de campo e amostragem; análises laboratoriais; análise e discussão dos resultados. Pretende-se com este capítulo dar a conhecer os métodos utilizados, bem como os propósitos específicos a alcançar através de cada um deles.

2.1. Pesquisa Bibliográfica

A pesquisa bibliográfica incluiu a análise preliminar da geologia e caracterização dos reservatórios de *shale gas* da Bacia do Paraná, assim como, das formações. Por forma, a definir e avaliar as principais formações de *shale gas* da Bacia do Paraná começou-se por efetuar uma compilação de dados de múltiplas fontes disponíveis na literatura pública. A coluna estratigráfica da Bacia do Paraná foi um elemento importante na identificação das idades geológicas, das rochas mães e outros dados.

Os dados geológicos preliminares e do reservatório foram levantados para cada uma das principais formações de *shale gas* da Bacia do Paraná, Ponta Grossa e Irati, incluindo a área de extensão de cada uma dessas formações (recorrendo à literatura técnica da região, com planos de corte geológico) e os seguintes itens principais: ambiente de deposição do *shale* (marinho ou não marinho); profundidade (do topo à base do intervalo de *shale*); estrutura, incluindo as principais falhas; intervalo do *shale*; espessura total; teor de carbono orgânico total (COT, em massa); e maturidade térmica (R_o - reflectância da vitrinita). Através destas propriedades geológicas e de reservatório, tornou-se possível elaborar uma primeira análise das principais formações de *shale gas* da Bacia do Paraná e selecionar a Formação Irati como formação de *shale gas* de interesse e digna de uma avaliação mais exaustiva.

Esta fase teve como foco o levantamento bibliográfico sobre os aspectos geológicos regionais da Bacia do Paraná, dando mais ênfase aos aspectos geológicos-estratigráficos da porção norte da bacia; Levantamento bibliográfico sobre *shale gas* e *shale oil*, com maior ênfase para gás natural não convencional desde seu contexto histórico, definição e terminologia, composição, sistema petrolífero, sistema de gás, e tecnologia de produção. Também foi realizado

o levantamento bibliográfico relacionado com aplicação da geoquímica orgânica na avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos.

2.2. Trabalho de Campo e Amostragem

O trabalho de campo foi uma etapa fundamental para a avaliação do potencial para *shale gas* e *shale oil*, sendo realizadas as atividades de amostragem e de reconhecimento das relações geológicas na unidade objeto do trabalho. O trabalho de campo no Estado de Goiás foram estudadas as pedreiras de Rio Verde, Socal e Elba Calcário, e no Estado de Mato Grosso foi estudada a pedreira Mentel. Este trabalho envolveu o reconhecimento geológico regional e local da Bacia do Paraná, identificação e georreferenciamento das áreas estudadas e das amostras da formação Irati coletadas, caracterização das relações geológicas da formação Irati, espessuras, áreas de ocorrência, alternância de camadas com carbonatos, padrões de fraturamento, e profundidade de ocorrência.

Baseando-se nas características litológicas, um total de nove amostras de folhelhos negros pertencentes ao Membro Assistência da Formação Irati, foram selecionadas para o estudo nas pedreiras Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05), Rio Verde (FR-02, FR-05 e FR-06) e Socal (FS-03, FS-04 e FS-05). Já na região de Mato Grosso, na pedreira Mentel, não se fez a coleta de amostras, uma vez que os folhelhos apresentavam-se em estado avançado de alteração intempérica. A localização das amostras coletadas é apresentada na Figura 10.

Figura 10: Amostras selecionadas para a pesquisa (FE-03; FE-04; FE-05; FR-02; FR-05; FR-06; FS-03; FS-04; FS-05).

Na Figura 11 é apresentada o posicionamento das amostras coletadas nas colunas estratigráficas estabelecidas para as áreas estudadas.

Figura 11: Coluna litoestratigráfica simplificada da Fm. Irati e a indicação dos pontos amostrados nas Pedreiras Elba Calcário (Município de Montevidiu), Rio Verde (Município de Caiapônia), Sucal (Município de Perolândia) e Mentel (Município de Alto Garças).

2.3. Análises Laboratoriais

Esta etapa envolveu os trabalhos de obtenção dos parâmetros geoquímicos orgânicos e de caracterização mineralógica das amostras selecionadas. As análises de geoquímica orgânica incluíram a determinação dos valores percentuais de carbono orgânico total (COT) e dos dados da pirólise *Rock - Eval*. A caracterização mineralógica foi realizada por meio de difractometria de Raio - X, devido a granulação muito fina das rochas estudadas.

2.3.1. Métodos de COT e Pirólise *Rock - Eval*

As análises de COT e pirólise *Rock - Eval* foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ).

Os teores de Carbono Orgânico Total (COT) foram determinados por combustão total, em atmosfera inerte a 1350 °C no analisador de carbono e enxofre LECO SC - 632. O processo consiste na queima do resíduo insolúvel (RI), e o CO₂ e SO₂ liberados, analisados por meio de um detector de célula de infravermelhos. As massas de COT e enxofre são convertidas para porcentagem de carbono e enxofre com base na massa da amostra analisada.

O nível de maturação e tipo de matéria orgânica presente nas rochas foram avaliados utilizando o equipamento de pirólise *Rock - Eval* 6. Este aparelho é constituído por dois fornos, um de pirólise e outro de combustão (oxidação). O método consiste na destilação de hidrocarbonetos livres e craqueamento de querogênio em um micro-forno a uma taxa de aquecimento e temperatura de 25 °C/min até 650 °C, sob atmosfera inerte, para que não ocorra combustão da matéria orgânica. Os parâmetros gerados (medidos) pela pirólise *Rock - Eval* são S1 (hidrocarbonetos livres gerados na rocha e que encontram-se presentes na rocha geradora), S2 (hidrocarbonetos derivados pelo craqueamento térmico primário da matéria orgânica), S3 (quantidade de oxigênio presente no querogênio) e Tmax (temperatura máxima para gerar uma quantidade máxima de hidrocarbonetos durante a pirólise), enquanto os parâmetros calculados são: índice de hidrogênio (IH), índice de oxigênio (IO), potencial genético (PG), e índice de produção (IP). O potencial de hidrocarbonetos ou índice de hidrogênio (IH) é calculado por $[(100 \times S2) / COT]$, e o índice de oxigênio (IO) é definido como $[(100 \times S3) / COT]$, onde S3 é o CO₂ liberado durante a Pirólise. Os IH e IO, foram usados para identificar o tipo de matéria

orgânica (qualidade da matéria orgânica), o estado de preservação da matéria orgânica, o ambiente geral de deposição da matéria orgânica, a evolução térmica da matéria orgânica (maturidade térmica da matéria orgânica) e o potencial gerador de hidrocarbonetos (tipos de hidrocarbonetos gerados, ou seja, tipos de hidrocarbonetos que provavelmente serão expelidos pela rocha). O PG é a soma da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1) e a quantidade de hidrocarbonetos remanescentes (residuais) que ainda não foi convertida em hidrocarbonetos (S2). Isto pode ser expresso matematicamente como $(S1 + S2)$ medido em mg HC/g de rocha. O PG foi usado na avaliação do Potencial de Geração das amostras estudadas. O índice de produtividade (IP) ou índice de produção ou razão de transformação é calculado a partir da razão entre os hidrocarbonetos que já geraram (S1) do querogênio e a quantidade total de hidrocarbonetos que pode ser obtida a partir do querogênio $(S1+S2)$, isto é, $S1 / (S1 + S2)$.

A integração dos dados de COT com os parâmetros medidos e calculados a partir da pirólise *Rock - Eval* ajudou na determinação do nível de maturação e tipo de matéria orgânica (qualidade da matéria orgânica), potencial de geração de hidrocarbonetos, assim como na avaliação do grau de preservação da matéria orgânica.

Os resultados do estudo de COT e da pirólise *Rock - Eval* estão apresentados em gráficos, tabelas e diagrama de “Van Krevelen”.

2.3.2. Método de Difração de Raios - X (DRX)

Este método serviu para a determinação dos minerais presentes nas amostras. A preparação e análise das amostras enquanto rocha total teve lugar no Laboratório de Caracterização de Rochas de Sistemas Petrolíferos (LABPETRO) do IEE/USP. Para essa análise foi utilizado um Difratorômetro Bruker D8 Advance com detector LYNXEYE XE e sistema theta-theta. Os difratogramas foram obtidos com radiação Cu K alpha, 40 kV, 25 mA, Air-scatter automático, fenda primária de 0,4mm e fenda secundária de 1,0 mm, passo de 0,02 grau 2 theta e tempo de aquisição de 8 segundos. Os difratogramas foram obtidos entre 2 e 70 graus 2 theta.

2.4. Análise e Discussão dos Resultados

A análise e discussão integrada dos resultados foi feita com a inclusão de dados de geoquímica orgânica (COT e pirólise *Rock - Eval*) e petrográficos (Reflectância da Vitrinita) disponíveis na literatura sobre os folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo. Esta inclusão possibilitou a análise de um maior número de dados de geoquímica orgânica, bem como a caracterização petrográfica dos folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo.

Esta fase do trabalho buscou a integração dos dados de geoquímica orgânica (COT e pirólise *Rock - Eval*), petrográficos (%R_O), mineralógicos, de espessura e profundidade de ocorrência das rochas geradoras (folhelhos). Compreendeu também, a construção de gráficos, tabelas e diagramas com auxílio de Excel com base em padrões disponíveis na bibliografia consultada, apresentada no capítulo da revisão bibliográfica, bem como a estimativa de reservas tecnicamente recuperáveis na área de estudo. Por fim, elaborou-se o relatório final que configura o presente Trabalho Científico.

A análise e discussão dos resultados analíticos de geoquímica orgânica (COT e pirólise *Rock - Eval*), petrográficos (%R_O), mineralógicos, incluindo dados da espessura e profundidade de ocorrência das rochas geradoras (folhelhos), foi uma das etapas mais importantes para o sucesso desta pesquisa, pois possibilitou a avaliação do potencial de geração e exploração de *shale gas* e *shale oil* na área de estudo.

A estimativa de reservas tecnicamente recuperáveis na área de estudo foi possível fazendo analogia com formação semelhante de *shale*, dos EUA (*Barnett shale* dos Estados Unidos). Para tal, foi necessária a delimitação de áreas com maior potencial para *shale gas* na área de estudo. Normalmente, as áreas com maior potencial contêm uma série de áreas de *shale gas* de qualidade superior, incluindo uma “área central” de concentração de recursos geologicamente favorável e uma série de áreas de menor qualidade e menor extensão de concentração de recursos. No entanto, é necessário uma delimitação mais detalhada de todas estas áreas, que não se encontra ao alcance desta avaliação inicial de recursos.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Sistema Petrolífero

3.1.1. Definição

Os minerais, matéria orgânica, íons da fase solúvel do solo e das rochas, por erosão, são removidos da área-fonte (área que fornece o sedimento) por agentes naturais em movimento, como a água corrente (chuva, rios, ondas), o vento e o gelo, e transportados de um local para outro na superfície terrestre por um agente de transporte (água, vento, gelo ou gravidade), e posteriormente depositados em ambientes de sedimentação continentais (geleira, leque aluvial, rio, lago, lagunas, desertos) ou transicionais (delta, estuário, praia) ou ainda marinhos (marinho raso e marinho profundo). São nesses ambientes sedimentares onde ocorrem os processos e se formam os elementos essenciais de um sistema petrolífero.

Por definição, sistema petrolífero é um sistema natural composto por todos elementos e processos essenciais para a existência de uma acumulação de óleo ou gás. Tais elementos e processos são interdependentes e formam uma unidade funcional que cria acumulações de hidrocarbonetos.

Compreendem elementos essenciais de um sistema petrolífero: rocha geradora, rocha reservatório e rocha selante (ou capeadora). Os processos essenciais de um sistema petrolífero são: soterramento, formação da trapa (ou armadilha), geração, migração, acumulação e preservação de hidrocarbonetos.

A existência de um sistema petrolífero depende da ocorrência desses elementos e processos de forma adequada no tempo e no espaço. Todos os elementos essenciais devem ser colocados no tempo e no espaço de modo que os processos necessários para a acumulação possam ocorrer (Magoon e Dow, 1994).

3.1.2. Conceitos Básicos sobre Sistemas Petrolíferos

- Rocha Geradora ou Rocha Mãe:

Uma rocha geradora de petróleo pode ser definida como qualquer rocha sedimentar com capacidade de gerar e expulsar quantidade suficiente de hidrocarbonetos para formação e acumulação de petróleo (óleo ou gás) (Silva, 2007).

A formação desta rocha tem origem em ambientes de baixa energia e anóxicos, a fim de se preservar a matéria orgânica, e é constituída de material detrítico de granulometria muito fina, sendo o tipo mais importante os sedimentos finos (argilosos), tais como folhelhos ou calcilitos, representantes de antigos ambientes sedimentares de baixa energia (Monteiro, 2011).

A rocha geradora para que tenha potencial deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequadas, bem como ter sido submetida ao estágio de evolução térmica necessária para a degradação do querogênio e consequente geração de hidrocarbonetos. De modo geral, os valores mínimos de carbono orgânico total (COT) admitidos para que uma rocha seja considerada como potencialmente geradora são de aproximadamente 0,5 a 1,0% (PGT, 2010).

A maturação de uma rocha geradora se refere ao estágio de evolução térmica da matéria orgânica (querogênio) alcançado pelas mesmas. Uma rocha é chamada de imatura quando o querogênio encontra-se ainda na fase de diagênese e ainda não ocorreu a geração de volumes significativos de petróleo. A rocha geradora é considerada matura quando passa pela catagênese. No início da catagênese, o querogênio passa inicialmente pela “janela de óleo” (zona de geração de óleo ou *oil window*), estágio que é dominado largamente pela geração de hidrocarbonetos líquidos (iso-, ciclo- e n-alcanos de médio peso molecular) em relação aos hidrocarbonetos gasosos (gás úmido). Ainda durante a catagênese, com o aumento da temperatura, o querogênio passa pela zona regressiva de geração de óleo, na qual aumenta a proporção de n-alcanos de baixo peso molecular. No final da catagênese o querogênio passa pela “janela de gás úmido - condensado” (zona de geração de gás úmido - condensado ou *condensate - wet gas zone ou wet gas and condensate gas*), estágio que é dominado largamente pela geração de hidrocarbonetos gasosos (gás úmido e condensado) em relação aos hidrocarbonetos líquidos (óleo). Já no final da catagênese e início da metagênese, a rocha geradora atinge a “janela de gás seco” (zona de

geração de gás seco ou *dry gas window*), sendo considerada senil (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

Existem diversos parâmetros utilizados na definição do grau de maturação de uma rocha geradora, dentre eles, químicos, óticos e moleculares. Um dos mais importantes é a medida da reflectância da vitrinite (R_o). Esta técnica consiste na determinação, ao microscópio, do poder refletor das partículas de vitrinite (parte do tecido de plantas superiores) presentes no querogênio.

A partir da relação existente entre os valores de reflectância da vitrinite (obtidos da técnica de petrografia orgânica) e os estágios evolutivos do querogênio, determina-se o nível de maturação da matéria orgânica de uma rocha geradora (Tabela 1).

Tabela 1 - Etapas de transformação do querogênio e grau de maturação da matéria orgânica em função da reflectância da vitrinite ($\%R_o$). Fonte: PGT (2010).

ESTÁGIO	R_o (%)	NÍVEL DE MATURAÇÃO	
Diagênese	< 0,6	Imaturo	
Catagênese	0,60 – 1,00	Maturo	Zona de óleo
	1,00 – 1,35		Zona regressiva
	1,35 – 2,00		Zona de gás úmido
Metagênese	> 2,0	Senil	Zona de gás seco

Uma rocha geradora com potencial para geração de hidrocarbonetos é aquela que se apresenta em estado imaturo de geração de petróleo (óleo ou gás) em seu estado natural, mas é capaz de liberar quantidades significativas quando seu grau de maturação é acelerado, ao ser submetida a processos de hidropirolização, ao passo que uma rocha geradora matura ou efetiva é aquela que apresenta petróleo (óleo ou gás) formado e expulso para um reservatório, ativo ou inativo.

Os folhelhos para que sejam classificados como potenciais geradoras de *shale gas* e *shale oil* devem apresentar valor mínimo de grau de reflectância da vitrinite de 0,6% ($R_o > 0,6\%$).

- Rocha Reservatório:

O petróleo é acumulado em rochas denominadas reservatórios. Uma rocha reservatório com potencial deve possuir porosidade efetiva e permeabilidade suficientes para acumular o óleo ou gás que migrou em direção à superfície, sendo os arenitos e/ou carbonatos os tipos mais importantes.

Assim, a qualidade do reservatório depende do grau de permoporosidade, sendo que de um modo geral, a porosidade e a permeabilidade são diretamente proporcionais ao grau de seleção e tamanho dos grãos e inversamente proporcional à esfericidade dos grãos. Neste contexto, admite-se que a qualidade do reservatório depende do ambiente deposicional, da composição sedimentar e da compactação da camada litoestratigráfica em que se encontram (Monteiro, 2011).

- Rocha Selante ou Capeadora:

O petróleo acumulado em rochas reservatório é retido em rochas chamadas selantes, que são rochas de baixa permeabilidade, que impedem a continuidade da migração do óleo ou gás para a superfície e fazem com que ele se acumule nas rochas reservatório.

As rochas selantes ou capeadoras são responsáveis pela retenção dos hidrocarbonetos no reservatório. Apresentam nível de permeabilidade extrema e porosidade muito baixa e possuem característica plástica, impedindo seu fraturamento e consequente escape de fluido. Os selos mais comuns são compostos por evaporitos e folhelhos (Bereicôa, 2016).

- Soterramento:

O processo de geração de petróleo ocorre em duas etapas: na primeira ocorre a deposição de matéria orgânica (principalmente algas) junto a sedimentos lacustres ou marinhos, em ambiente anóxico; na segunda, com o soterramento, iniciam-se os processos diagenéticos (diagênese, catagênese e metagênese) que em função da temperatura e tempo geológico

transformam a matéria orgânica (querogênio), com a perda dos voláteis (CO_2 e H_2O) e concentração do carbono até a completa formação de hidrocarbonetos (óleo ou gás).

- Migração Primária e Secundária:

O processo de expulsão dos hidrocarbonetos do querogênio é chamado de migração primária. A compactação diagenética e expansão volumétrica exercida pela quantidade de hidrocarbonetos gerados produz um aumento de pressão, favorecendo a formação de microfraturas por onde os hidrocarbonetos fluem até chegar à rocha reservatório (até as trapas), caracterizando a migração secundária (PGT, 2010).

- Trapas ou Armadilhas:

Para que seja possível a acumulação do petróleo ou gás é necessário que exista uma armadilha ou trapa (Figura 12) que é uma estrutura formada pelas rochas reservatório e selante quando associadas adequadamente, e que bloqueia o movimento ascendente do óleo ou gás. E para que seja possível a formação de uma jazida de petróleo, a trapa deve se formar contemporaneamente ou antes do processo de geração e migração de petróleo.

As trapas podem ser classificadas como sendo estruturais, estratigráficas, mistas ou hidrodinâmicas. As trapas estruturais são aquelas cuja geometria é o resultado de atividade tectônica, estando relacionadas a falhas, dobras ou diápiros. As estratigráficas são aquelas resultantes de variações litológicas, podendo ser de origem deposicional (ex: recifes, lentes de arenitos, etc.) ou pós-deposicional (ex: truncamentos, barreiras diagenéticas, etc.). As hidrodinâmicas formam-se em áreas onde o fluxo descendente de água retém o petróleo sem nenhum tipo de fechamento estrutural ou barreira estratigráfica. As trapas mistas são o resultado da combinação de factores estruturais e estratigráficos em proporção aproximadamente igual. Trapas mistas típicas são formadas quando uma falha corta um arenito próximo à sua mudança de fácies para folhelho ou quando este mesmo arenito é dobrado.

Figura 12: Exemplos de trapas: (a) anticlinal (trapa estrutural), (b) falha (trapa estrutural), (c) discordância (trapa estratigráfica). Fonte: Modificados de Teixeira *et al.*, 2000.

3.2. Shale Gas e Shale Oil (Gás de Folhelho e Óleo de Folhelho)

3.2.1. Definição e Terminologia

O folhelho (*shale*) é uma rocha sedimentar clástica de grão fino composta de argila que é uma mistura de minerais de argila e pequenos fragmentos (partículas de tamanho de silte) de outros minerais, especialmente quartzo, dolomita e calcita. A proporção de argilominerais para outros minerais varia. O folhelho é caracterizado por quebras ao longo de lamina finas, paralelamente à estratificação (Crain, 2010).

Para Swani (2010), o folhelho é uma rocha sedimentar composta por partículas muito finas, de tamanho das argilas, consolidadas entre si, facilmente quebrável em finas camadas paralelas, e quando exposta a ambiente úmido não se desintegra. Estas formações apresentam permeabilidade extrema ($< 0,1\text{mD}$) e porosidade muito baixa ($< 10\%$), e são consideradas: (1) rochas geradoras ricas em matéria orgânica ($\text{COT} > 1\%$ - cor escura); (2) reservatórios (gás adsorvido em matéria orgânica e livre em fraturas ou poros); e (3) selante (ou capeadora).

Estas formações são depositadas como lamas em ambientes calmos, de baixa energia, tais como, em zonas de aluviões e em bacias de águas profundas onde as partículas de argila de grão fino perdem a suspensão e afundam. Durante este processo depositam-se sedimentos de grão fino, mas também matéria orgânica sobre a forma de algas, plantas e detritos de origem animal. Estas partículas de argila mineral de grão muito fino depositam-se sob a forma de folha, e as camadas laminadas de sedimentos originam uma rocha com uma matriz de permeabilidade baixa na longitudinal e extremamente baixa na transversal ou ortogonal. Esta baixa permeabilidade faz

com que o gás ou óleo existente na rocha permaneça estático ou de difícil movimento, a menos que ocorra um evento geológico ao longo do tempo (milhões de anos) (Basto, 2014).

O gás ou óleo que se formou nos folhelhos é resultado da transformação da matéria orgânica ao longo de séculos durante a deposição dos sedimentos. Esse gás encontra-se aprisionado nos folhelhos, ou seja, nas mesmas rochas em que foi gerado a partir da deposição e posterior transformação de matéria orgânica por processos diagenéticos. Portanto, a sua extração torna-se mais difícil, pois difere do gás convencional, que migra a partir das rochas geradoras para rochas reservatórios, com características de maior permeabilidade.

Pode definir-se, assim, o *shale gas*, também chamado de gás não convencional ou gás de folhelho, como gás *in situ* presente em rochas sedimentares (folhelhos e litofacies associadas) de granulometria muito fina, ricas em matéria orgânica. O gás é gerado e continua armazenado *in situ* em folhelhos como gás adsorvido (em matéria orgânica e minerais de argila) e gás livre (em fraturas ou poros). Como tal, o folhelho é considerado como rocha geradora e rocha reservatório de gás natural ao mesmo tempo (Sedláková, 2011). Este gás é tipicamente um gás seco (*dry gas*), constituído essencialmente por metano (60-95% v/v), embora possam existir também formações portadoras de gás húmido (*wet gas*). Além do metano, o gás de folhelho também contém etano, propano, butano e alguns compostos não hidrocarbonetos (Speight, 2013).

A baixa permeabilidade deste tipo de reservatórios implica a utilização de técnicas específicas, que incluem a estimulação por fraturamento hidráulico (*hydraulic fracturing*), de modo a que a exploração do gás seja economicamente viável.

Quando a pressão diminui, o fechamento das fraturas é evitado com a injeção de várias toneladas de areia e outros propantes, ao longo dos poços, para pressurizar orifícios das fraturas. Durante este processo, milhões de grãos de areia são forçados a entrar para o interior das fraturas, mantendo estas parcialmente abertas, uma vez que a pressão é reduzida. Deste modo, esta técnica confere um melhoramento significativo na matriz de permeabilidade da rocha garantindo a migração do gás existente na direção do poço de produção (Speight, 2013).

3.2.2. História da Revolução do Gás não convencional (*Shale Gas*)

A revolução do gás de folhelho, que tem sido a principal fonte de aumento da produção de gás natural desde 2000, é o resultado de avanços tecnológicos que ocorreram há mais de três décadas.

A primeira informação sobre a produção de hidrocarbonetos a partir de folhelhos apareceu no século XIX. No entanto, nesse período, o custo de desenvolvimento de gás de folhelho era muito elevado, pelo que a produção comercial deste gás não foi atingida. Independentemente deste fato, as tecnologias de produção foram permanentemente melhoradas. Os pioneiros na produção de gás de folhelho foram os EUA que por muitas décadas fizeram o seu melhor para fazer avançar a tecnologia de produção, e consequentemente acumularam considerável experiência no desenvolvimento de *plays* de gás de folhelho. O desenvolvimento desses *plays* impulsionou ainda mais o desenvolvimento de novas tecnologias que garantiram um aumento considerável da produção destes recursos de hidrocarbonetos, impactando assim a situação no mercado global de gás.

Um verdadeiro avanço na produção de gás de folhelho foi alcançado com o aparecimento da tecnologia de fraturamento hidráulico que permitiu aumentar significativamente os volumes de extração. Combinada com a aplicação de produtos químicos e perfuração horizontal, esta tecnologia proporcionou um aumento considerável na extração desse tipo de recurso em pouco tempo.

Os EUA são justamente considerados a terra-mãe da “revolução do gás de folhelho”. Nas últimas décadas, muitas companhias de petróleo e gás viraram suas atenções para a produção desse tipo de recurso não convencional. O desenvolvimento de *plays* de folhelho tornou-se parte das políticas de estado em muitos países do mundo. Seus esforços foram apoiados pelos objetivos para obter independência energética. Na tabela abaixo está representada a história cronológica da revolução do gás de folhelho (Tabela 2).

Tabela 2 - Breve história da revolução do gás de folhelho (Modificado de: The Breakthrough, 14 de Dezembro de 2011).

1821	Primeiro poço de gás natural comercial dos EUA perfurado em formações de folhelho devoniano em <i>Fredonia, Nova York</i> , antes do primeiro poço de petróleo do país em <i>Titusville</i> , no estado norte-americano de <i>Pensilvânia</i> .
1859	Perfurado o primeiro poço de petróleo comercial na <i>Titusville (Pensilvânia)</i> , nos EUA.
1860s – 1920s	Gás natural produzido a partir das formações de folhelho fraturado nas bacias de <i>Appalachian</i> e <i>illinois</i> nos EUA, grande parte a pouca profundidade e com fraturas de baixa pressão, nas proximidades das cidades.
1930s	Construção de novos gasodutos (<i>pipelines</i>) de diâmetro maior, que transportam grandes volumes de gás dos campos do centro do continente e do sudeste para as cidades do nordeste do continente Americano - primeiro boom do gás natural nos EUA.
1940s	Primeiro uso de fraturamento hidráulico (<i>hydraulic fracturing</i>) para estimular poços de petróleo e gás em <i>Grant County, Kansas</i> .
1976	O Centro de Pesquisa de Energia de Morgantown (MERC - <i>Morgantown Energy Research Center</i>), em resposta a pedidos da indústria para pesquisa federal profunda em tecnologia de recuperação de gás de folhelho, lançou o Projeto Oriental de gás de folhelho (<i>Eastern Gas Shales Project</i>). O objetivo deste projeto foi estudar as possibilidades de extração de <i>gas</i> a partir de folhelhos e outras fontes não convencionais, a fim de tornar o país menos dependente do fornecimento de petróleo. O projeto mapeou e testou amostras de depósitos de gás não convencional. O MERC contratou dezenas de universidades e empresas privadas para demonstrar a recuperação de gás de formações de folhelho e outras reservas de gás não convencional.
1976	Dois engenheiros da MERC - Joseph Pasini III e William K. Overby, Jr. - patentearam a técnica de perfuração direcional inicial (<i>early directional drilling technique</i>) que permitiria uma recuperação substancial de gás natural no futuro.
1977	O recém-criado Departamento de Energia (DOE - <i>Department of Energy</i>) dos EUA demonstra o primeiro uso de fraturamento hidráulico massivo (MHF - <i>massive hydraulic fracturing</i>) no estado de <i>Colorado</i> .
1977	O MERC inicia Recuperação de Metano do Projeto Coalbeds (MRCP - <i>Methane Recovery from Coalbeds Project</i>).
1980s	O DOE lidera a pesquisa em micro - sísmica (<i>microseismic</i>) e outras técnicas de mapeamento tridimensional (<i>3-dimensional mapping techniques</i>) que se mostraram críticas para a recuperação de gás de folhelho pela Mitchell Energy e outras companhias.
1980 – 1992	O código dos EUA Seção 29 de crédito de gás não convencional apoia a exploração e extração de gás de folhelho.
1986	O empreendimento conjunto do DOE/indústria alcança o primeiro poço de multiplas fraturas, perfurado horizontalmente em folhelho Devoniano em <i>Wayne County, West Virginia</i> .
1991	A Mitchell Energy fez uma parceria com o DOE e o Instituto de Pesquisa de Gás (GRI - <i>Gas Research Institute</i>) para desenvolver ferramentas que

	efetivamente fragmentariam as formações no <i>Barnett Shale</i> , o enorme campo texano na Bacia de <i>Fort Worth</i> que agora produz mais de 6% de todo o gás natural doméstico dos EUA. O GRI e o DOE subsidiaram a primeira perfuração horizontal da Mitchell Energy.
1997	Usando uma aplicação inovadora de fraturamento chamada “ <i>slick water fracking</i> ” (fraturamento por água escorregadia), adaptado das técnicas utilizadas pela <i>Union Pacific Resources</i> (UPR), a Mitchell Energy alcança a extração econômica de gás de folhelho no <i>Barnett Shale</i> . É a partir deste mesmo <i>play</i> que a época de gás de folhelho começou.
2000s	Início do desenvolvimento do <i>Fayetteville Shale</i> (o irmão mais novo do <i>Barnett</i>) na Bacia do <i>Arkoma</i> , no norte do <i>Arkansas</i> e leste de <i>Oklahoma</i> , pelas mãos das mesmas companhias que conseguiram explorar com sucesso a estrutura de <i>Barnett</i> . Essas empresas encontraram diversos paralelos entre os dois campos e com isso aplicaram as técnicas bem sucedidas de <i>Barnett</i> em <i>Fayetteville</i> para fazer deste um campo viável economicamente. O gás natural mantém-se estável nos Estados Unidos com o maior aumento anual na produção de qualquer tecnologia de energia.
2001 – 2004	A produção de gás natural dos EUA atingiu o pico em 2001 e, em 2003 - boom de gás natural moderno. Em 2003 foram perfurados os primeiros poços horizontais longos no <i>Barnett Shale</i> , e a empresa <i>Range Resources Corporation</i> perfurou o primeiro poço economicamente viável no <i>Marcellus Shale</i> , no estado da Pensilvânia, usando as tecnologias de perfuração horizontal e fraturamento hidráulico. A produção de gás a partir do <i>Barnett Shale</i> supera os <i>plays</i> de <i>shale</i> pouco profundos.
2005 – 2010	Inicia-se o desenvolvimento das maiores bacias de folhelho dos EUA. Em 2005 iniciou a produção no <i>Marcellus Shale</i> e até Setembro de 2008 já haviam sido expedidas 518 autorizações para perfuração de poços naquele estado, com 277 já tendo sido executados. No final de 2006, a produção de gás de folhelho nas operações de <i>Barnett</i> , <i>Fayetteville</i> e outros campos de folhelho excedeu 4 bcf /d e confundiu não apenas o mercado de importação de GNL dos EUA, mas também a indústria global de GNL que acreditavam que os EUA fossem o último grande mercado do recurso.
2010	O investimento em formações de folhelho nos EUA torna-se saturado. Empresas especializadas com sede nos EUA e Canadá começam a analisar os potenciais recursos a nível mundial que poderão ser desenvolvidos no futuro.

3.2.3. Composição dos Folhelhos e sua Influência no Fraturamento Hidráulico

Segundo Swani (2010), os folhelhos apresentam conteúdo variável de querogênio e são ricos em argila ou quartzo; frequentemente contêm uma componente de carbonato e muitas vezes a argila é predominantemente dominante; a clorita e pirita são comuns.

Os folhelhos são argilitos que exibem fissilidade - a capacidade de se separar facilmente, como um baralho de cartas, em lâminas individuais. No entanto, os folhelhos possuem uma mistura complexa de matéria orgânica e minerais de argila (illita, esmectita, caulinita e clorita) juntamente com quartzo, calcita, dolomita, feldspato, apatita e pirita (Glaser et al., 2014).

Os folhelhos produtivos mais procurados pelas companhias de petróleo tendem a ser dominados por minerais sem argila, principalmente silicatos e carbonatos, e, portanto, estão na parte inferior do diagrama (Figura 13), longe do ponto de argila (*clay*); rochas de boa qualidade do reservatório (GRQ, em inglês *Good Reservoir Quality*) estão perto das bordas do triângulo. E para ser bem sucedido nos *plays* de folhelho de hoje, é necessário perfurar horizontalmente dentro dos estratos do reservatório que possuem qualidade do reservatório (RQ) superior (Glaser et al., 2014).

O diagrama ternário permite classificar os folhelhos como argilosos, siliciosos ou carbonáticos. O diagrama define 16 classes de argilitos e é construído sobre relações estabelecidas entre amostra (*core*) e *log*, usando argila (*clay*), QFM (quartzo, feldspato e mica) e carbonato (*carbonate*) como os pontos de canto. Este esquema de classificação permite examinar as relações empíricas entre mineralogia e outros fatores que influenciam a boa qualidade do reservatório (porosidade, permeabilidade e fraturamento hidráulico).

Figura 13: Diagrama ternário de classificação dos folhelhos. Fonte: Glaser et al., 2014.

A composição mineralógica do folhelho, particularmente sua proporção de quartzo, carbonato e argilominerais, governa a eficiência do fraturamento hidráulico. Folhelhos que contêm um elevado teor de quartzo e carbonato (rúptil) apresentam fraturas múltiplas (Figura 14), pois tendem a se quebrar com facilidade. Uma vez quebrados, através da injeção hidráulica a elevadas pressões, conduzem a uma vasta variedade de fraturas induzidas de pequena escala que fornecem inúmeros caminhos possíveis, de fluxo de gás ou óleo, desde a formação até ao poço de perfuração. No entanto, folhelhos que apresentam um elevado teor de argila (dúctil) caracterizam-se por apresentar fraturas planares (Figura 14), uma vez que tendem a ser dúcteis e a curvar (deformar) em vez de quebrar, quando submetido à injeção hidráulica. Desta forma,

poucas fraturas induzidas são conseguidas, e apenas um número limitado de caminhos de fluxo de gás ou óleo é criado (EIA/ARI, 2013).

Figura 14: Tipos de fraturas em função da composição mineralógica do folhelho. Fonte: Modificado de Abelha, 2016.

3.2.4. Folhelho: Rocha Geradora (ou Rocha Mãe) e Rocha Reservatório

O sistema petrolífero de acumulações convencionais (ou modelo de acumulações convencionais) tem como base um conjunto de elementos combinados a uma série de processos relacionados com as rochas sedimentares (Tabela 3). Ao longo de milhões de anos, ocorre a deposição de matéria orgânica junto a sedimentos lacustres ou marinhos, em ambiente anóxico. No decorrer da deposição, os sedimentos juntamente com partículas de matéria orgânica sofrem soterramento. Esta rocha quando submetida a determinadas condições de pressão e de temperatura, através do processo de maturação, e em função do tempo geológico, torna-se capaz de gerar hidrocarbonetos, designando-se assim de rocha-mãe ou rocha geradora. Ao longo do tempo estes hidrocarbonetos tendem a migrar da rocha geradora por meio de falhas existentes até encontrarem uma armadilha ou trapa, que é uma estrutura formada pelas rochas reservatório e selante quando associadas adequadamente, e que bloqueia o movimento ascendente dos hidrocarbonetos. Geralmente, uma rocha reservatório é uma rocha com boa permeabilidade e uma boa capacidade de armazenamento (porosidade) como arenitos ou carbonatos e normalmente é localizada em estruturas altas nas margens e no centro de uma bacia. A rocha

reservatório, por sua vez apresenta uma rocha selante ou capeadora superior impermeável (*seal rock*) que garante o confinamento dos hidrocarbonetos.

Tabela 3 - Sistema petrolífero de acumulações convencionais Vs. não - convencionais; Elementos e processos (Modificado de Basto, 2014).

	Convencional	Não - Convencional (<i>Shale Gas</i>)
Elementos	Rocha mãe / Rocha geradora Rocha reservatório Rocha selante (ou capeadora) Armadilha (ou trapa)	Rocha mãe / Rocha geradora Rocha reservatório Rocha selante (ou capeadora)
Processos	Soterramento Maturação/geração Migração Acumulação Preservação	Soterramento Maturação/geração Acumulação Preservação

Formações de folhelho costumavam ser consideradas apenas rocha geradora (ou rocha mãe) ou selante (ou capeadora) em vez de um reservatório. No entanto, conforme o modelo de acumulações não - convencionais de hidrocarbonetos (ou sistema petrolífero de acumulações não - convencionais), do tipo gás de folhelho, os folhelhos são sistemas petrolíferos autônomos (rocha geradora, reservatório e selo) (Cardott B.J., 2006).

Desta forma, os hidrocarbonetos gerados pela rocha mãe não sofrem o processo de migração, permanecendo retidos nesta, designando-se assim também de rocha reservatório (Tabela 3). Estes reservatórios apresentam uma morfologia muito diferente dos convencionais, apresentando-se sob a forma de estruturas extensas ao longo da bacia, tornando-se alvo a explorar (Basto, 2014).

A melhoria na tecnologia de perfuração horizontal e completção, nos últimos anos, permitiu que este tipo de reservatórios, nomeadamente o gás de folhelho, fossem possíveis e economicamente viáveis de explorar, tanto *onshore* como *offshore* (Figura 15).

Figura 15: Esquema ilustrativo da estrutura geológica associada aos recursos de gás natural, assim como, os diferentes tipos de gás natural associados às suas respectivas localizações. Fonte: Modificado de EIA, 14 de fevereiro de 2011.

Um reservatório de gás de folhelho bem fraturado que contenha abundância de matéria orgânica madura e que se encontre em profundidade ou sob pressões altas pode significar um elevado rendimento de produção de gás. Contudo, o rendimento de produção encontra-se diretamente relacionado com a integridade da matriz de fraturas induzidas na formação. Normalmente, a produção entra em declínio após os primeiros anos, havendo a necessidade do uso de multi-estágios de fraturação, por forma a garantir a produção, tendo em conta o montante de gás estimado ser tecnicamente recuperável. Geralmente, os reservatórios de gás de folhelho apresentam um fator de recuperação inferior (aproximadamente 5-20% v/v) relativamente aos reservatórios convencionais (aproximadamente 50-90% v/v) (Basto, 2014).

Segundo Basto (2014), torna-se mais dispendioso extrair gás não convencional do que o gás convencional, devido às exigências tecnológicas que estão envolvidas na extração de gás de folhelho. Por outro lado, os recursos não convencionais apresentam grandes volumes comparativamente com os volumes dos recursos convencionais (Figura 16). A quantidade de gás

in-place em formações de folhelho pode ser vasta dada a extensão lateral e a espessura significativa da maioria das formações. Contudo, apenas uma porção destes recursos são teóricamente possíveis de serem produzidos, a menos que estes sejam produzidos de uma forma comercialmente viável.

Figura 16: Esquema ilustrativo referente às exigências económicas e tecnológicas de reservatórios convencionais e não convencionais, assim como, os respetivos volumes e a sua facilidade de exploração. Fonte: Modificado de Basto, 2014 .

O sucesso de um *play* de folhelho está dependente do conhecimento da quantidade de gás que pode ser extraído até à superfície e o seu custo associado. No entanto, as propriedades de armazenamento de gás natural em reservatórios de gás de folhelho são muito diferentes quando comparadas com as propriedades de armazenamento nos reservatórios convencionais, o que dificulta uma estimativa fiável dos recursos. Nos reservatórios de gás de folhelho, existe uma combinação não só de gás livre, como acontece nos reservatórios convencionais, mas também uma grande porção de gás adsorvido na matéria orgânica e nos minerais de argila. Assim, a matriz de porosidade e a libertação do gás adsorvido na formação, apesar de este último ser difícil de estimar, determinam o perfil de um poço de produção (Basto, 2014).

A pressão inicial do reservatório, as propriedades petrofísicas da rocha e as características de adsorção determinam o montante e a distribuição do gás no interior da formação de folhelho. Na produção do gás de folhelho, o primeiro impacto sentido é o rápido declínio, devido à

capacidade de armazenamento limitada, influenciada pela diminuição do gás a partir da rede de fraturas. Após a estabilização do declínio da produção, o gás adsorvido tende a libertar-se devido à diminuição de pressão que se faz sentir no interior do reservatório. Neste momento, a produção passa a depender do processo de libertação do gás adsorvido influenciado pela queda de pressão neste. A recuperação final do gás *in-place* (*ultimate recovery gas in-place*) na envolvente de um poço de gás de folhelho pode ser na ordem dos 28 - 40% do volume original *in-place*, ao passo que, num poço convencional a recuperação pode atingir entre 60 - 80% v/v (Speight, 2013).

3.2.5. Sistema de Gás

O gás em folhelhos pode ser biogênico e termogênico. O gás biogênico é gerado por microorganismos que interagem com os constituintes orgânicos no querogênio, produzindo metano (gás seco, 98% de metano) como subproduto metabólico em condições anóxicas como em pântanos, aterros ou sedimentos superficiais. O gás termogênico é gerado como resultado de processos de aquecimento, sob elevadas temperaturas e pressões, resultando no craqueamento do querogênio e óleo. O gás biogênico pode ser encontrado, mesmo que as rochas geradoras subjacentes não atinjam a janela de produção de gás termogênico.

Conforme Jarvie, 2008, enquanto outros recursos não convencionais contêm o gás adsorvido na superfície das partículas - *coal bed methane*- ou gás livre nos espaços dos poros - *tight gas sandstones*, em folhelhos ocorre gás de ambos tipos:

- **Gás livre:** em espaços de poros e fraturas; pode ser produzido imediatamente.
- **Gás adsorvido:** está ligado à superfície de querogênio e minerais de argila; é necessário diminuir a pressão por desidratação.

Assim, num *play* de gás de folhelho, tanto o gás biogênico como o termogênico, estão presentes em duas componentes, adsorvidos no querogênio ou em partículas de argilas, ou presente como gás livre em poros e fraturas naturais.

Entende-se por adsorção, a adesão de moléculas de um fluido (adsorvido) a uma superfície sólida (adsorvente). O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície. Como exemplo de um ótimo adsorvente, consideremos um sólido poroso como carvão.

3.2.6. Tecnologia de Produção

O desenvolvimento de um *play* de gás não convencional (*shale gas*) difere significativamente do desenvolvimento de um recurso convencional, devido às diferentes características existentes em ambos os reservatórios. Enquanto que num reservatório convencional, com características de maior permeabilidade, cada poço é capaz de extrair petróleo e/ou gás a partir de uma área relativamente grande, exigindo deste modo, um número menor de poços, normalmente verticais, para que um campo seja comerciável; em reservatórios de gás não convencional (*shale gas*), devido a baixa permeabilidade, é necessário um número maior de poços, espaçados, de forma relativamente perto uns dos outros, de maneira a garantir que sejam produzidas quantidades suficientes, de modo a assegurar a rentabilidade do campo (Basto, 2014).

Uma vez que a permeabilidade é extremamente baixa nas formações de gás de folhelho, com um intervalo de valores que varia de 10 - 100 nD (10^{-6} mD), o gás de folhelho não pode ser produzido com vazões economicamente viáveis, a menos que o reservatório seja artificialmente fraturado (fraturamento hidráulico), com o objetivo de aumentar significativamente a permeabilidade, tornando estas formações economicamente viáveis (Speight, 2013).

O desenvolvimento das técnicas de perfuração horizontal e de fraturamento hidráulico vieram revolucionar a exploração dos reservatórios não convencionais de gás de folhelho e tem revelado um grande potencial na recuperação de gás natural, de forma lucrativa. No entanto, a aplicação destas técnicas envolve custos elevados além de requerer um trabalho laboral mais intenso face à exploração de reservatórios convencionais e também necessita de equipas altamente especializadas na caracterização de reservatório e nos tratamentos de estimulação.

A técnica de perfuração horizontal foi desenvolvida na década de 1980 e veio a permitir um maior acesso ao reservatório a partir da perfuração até determinadas profundidades para em seguida realizar uma perfuração em ângulo ou na horizontal, resultando em maior recuperação de hidrocarbonetos. Esta técnica consiste na projeção de longos poços horizontais, de forma a haver o maior contacto possível com a matriz da formação de folhelho, tornando-os tecnicamente e economicamente viável. Combinada com esta, a técnica de fraturamento hidráulico (*hydraulic fracturing* ou *fracking*), vem sendo utilizada desde 1940 e visa a estimulação intensiva de Poço através de estimulações hidráulicas de grande volume, conduzidas em múltiplas fases e próximas entre si, e são usadas para “quebrar” a matriz do folhelho e criar um reservatório permeável

(Figura 17). Esta técnica consiste na injeção a alta pressão de uma mistura de água, propante (areia ou outro material equivalente) e diversos produtos químicos, com objetivo de ampliar de forma controlada as fraturas e fissuras existentes no substrato rochoso que contém petróleo e gás natural, mantendo as fendas abertas, e permitindo com isso aumentar a vazão e melhorar a produtividade de um poço de exploração de petróleo e gás natural. Este conjunto intensivo de fraturas hidráulicas induzidas fornece os caminhos cruciais de fluxo do gás natural desde a matriz da formação de folhelho até ao furo do poço horizontal. As fraturas naturais existentes em pequena escala (micro - fraturas), se abertas, contribuirão com caminhos adicionais de fluxo do gás natural da matriz do folhelho até o poço (EIA/ARI, 2013).

Figura 17: : Exemplo da completção de poço horizontal utilizada na exploração de gás de folhelho no *Barnett Shale* (EIA/ARI, 2013).

A eficiência da estimulação hidráulica do poço depende muito da mineralogia do folhelho. Os folhelhos de alto teor de quartzo e carbonato são rúpteis e quebradiços, proporcionando múltiplas fraturas dentárias (Figura 18A). Os folhelhos de alto teor de argila são plásticos e absorvem energia, isto é, tendem a se distender ou comprimir sem que haja rompimento - são flexíveis e maleáveis, proporcionando fraturas planares simples (Figura 18B).

Figura 18: Propriedades da rocha reservatório com grande influência na eficiência da estimulação hidráulica (Modificado de EIA/ARI, 2013).

As características da complexidade geológica também apresentam grande importância na eficiência de recuperação de gás de folhelho e óleo de folhelho. Uma variedade de características geológicas complexas podem reduzir a eficiência da recuperação de gás de folhelho e óleo de folhelho em uma bacia ou formação de folhelho.

Áreas com sistemas de falhas extensivas podem impedir a recuperação do gás ou óleo, limitando o intervalo de comprimento de produtividade do poço horizontal, conforme ilustrado na Figura 19. Áreas com sistemas de falhas de assentamentos profundos, geralmente apresentam

falhas verticalmente extensas que cortam intervalos de folhelhos ricos em matéria orgânica (podendo quebrar a condutividade entre uma parte da formação e outra), e podem permitir a entrada de água para o interior da matriz do folhelho, reduzindo, deste modo, a permeabilidade relativa e a capacidade de fluxo de gás ou óleo. Outras áreas com falhas de empurrão (*thrust faults*) e outras características geológicas de elevado *stress*, tais como, a compressão tectônica, são uma indicação de áreas da bacia com elevado *stress* lateral no reservatório, reduzindo a permeabilidade da matriz do folhelho e sua capacidade de fluxo de gás ou óleo.

Figura 19: Representação de tipos de falhas que poderão condicionar a exploração de recursos de shale gas e shale oil e onde a sísmica 3D tem um papel fundamental na delineação da trajetória dos poços (EIA/ARI, 2013).

3.3. Parâmetros Geoquímicos

A geoquímica orgânica é uma ferramenta desenvolvida no início da década de 70, que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, migração, acumulação, exploração e produção do petróleo (óleo ou gás), assim como no apoio à resolução de problemas de contaminação e de poluições ambientais.

A matéria orgânica presente nas rochas sedimentares, sob o ponto de vista da geoquímica orgânica, é constituída de uma fração insolúvel em solventes orgânicos denominada querogênio (parte primária da matéria orgânica na rocha geradora); e fração solúvel em solventes orgânicos conhecida como matéria orgânica solúvel ou betume (Figura 20). Enquanto o querogênio é estudado por geoquímica orgânica não - molecular, através da determinação do teor de COT e parâmetros da pirólise *Rock - Eval* e em dados químicos e da petrografia orgânica, o betume é extraído das rochas e caracterizado por diversos procedimentos analíticos da geoquímica orgânica molecular, através da análise dos biomarcadores, compostos aromáticos e compostos polares ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio (fração NSO).

Figura 20: Composição e quantidade de matéria orgânica em rochas sedimentares antigas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, a aplicação da geoquímica orgânica na avaliação do potencial de geração de gás de folhelho e óleo de folhelho, consiste na utilização de dados de análises rotineiras de carbono orgânico total (COT) e pirólise *Rock - Eval*.

3.3.1. Carbono Orgânico Total (COT) e Resíduo Insolúvel (RI)

A abundância da matéria orgânica presente nos sedimentos é determinada por meio da porcentagem do carbono orgânico (COT), incluindo outros elementos como hidrogênio, nitrogênio e enxofre (Jarvie, 1991). A proporção dos elementos é variável e depende da origem, do estado de preservação, da idade e da evolução térmica da matéria orgânica.

O COT é um parâmetro fundamental para medir a riqueza de matéria orgânica existente na rocha. A viabilidade econômica de um *play* de gás não convencional (*shale gas*) é determinada tendo em conta o COT, a espessura do folhelho orgânico e maturidade orgânica (Basto, 2014).

O carbono orgânico constitui o teor mínimo de matéria orgânica necessária para originar uma acumulação de óleo ou gás, viável economicamente (Coelho et al., 2014). O conteúdo de carbono orgânico total é uma medida de quantidade de matéria orgânica que foi preservada e incorporada ao sedimento (Silva, 2011).

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) permite determinar o potencial gerador da rocha, medindo a quantidade de matéria orgânica (fração insolúvel da matéria orgânica ou querogênio) preservada e incorporada ao sedimento (Tabela 4). O teor de carbono orgânico total (COT) é expresso na forma de percentual em relação à amostra seca, que reflecte as condições de produção e preservação da matéria orgânica no ambiente de deposição.

Tabela 4 - Potencial de geração de hidrocarbonetos com base no COT. Fonte: Peters e Cassa (1994).

Poten HC's	COT em rochas siliclasticas (% peso)	COT em rochas carbonatadas (% peso)
Pobre	0 – 0,5	0 – 0,2
Regular	0,5 – 1	0,2 – 0,5
Bom	1 – 2	0,5 – 1
Muito bom	2 – 4	1 – 2
Excelente	> 4	> 2

Os valores médios de COT para folhelhos geradores de hidrocarbonetos são de 2,0% (em massa), sendo que o valor mínimo aceitável para classificar uma rocha como potencial geradora em % COT (em massa) é: $COT > 1\%$ para folhelho e $COT > 0,5\%$ para calcilutitos (Silva, 2007; Silva, 2011; e Coelho et al., 2014).

A preservação e a riqueza da matéria orgânica dependem das taxas relativas de sua concentração, diluição e destruição. A matéria inorgânica depositada ao mesmo tempo com a matéria orgânica dilui a concentração da matéria orgânica. A destruição da matéria orgânica ocorre através do consumo bacteriano, por reações de oxidação a profundidades rasas e por reações termicamente ativadas a grandes profundidades, que transformam parte da matéria orgânica em óleo e gás antes que ela finalmente mude para grafite ou carbono torrado (Glaser et al., 2014).

Contudo, importa ressaltar que, na análise do resíduo insolúvel, RI (%), valores do RI acima de 60%, representam folhelhos, e de 20 a 40%, os carbonatos (Coelho et al., 2014).

3.3.2. Pirólise de *Rock - Eval*

O uso de dados de pirólise *Rock - Eval* é sugerido somente em caso em que COT dos sedimentos excede 1 % ($COT > 1\%$)³.

Pirólise significa queima de matéria orgânica na ausência de oxigênio (atmosfera inerte) para conservação de componentes orgânicos.

A pirólise é um processo simples, rápido e de baixo custo e permite determinar a quantidade de: hidrocarbonetos livres presentes na rocha (S1 em mg HC/g Rocha, abaixo de 300 °C); hidrocarbonetos derivados pelo craqueamento térmico primário (S2 em mg HC/g Rocha, entre 300 - 600 °C); oxigênio associado à matéria orgânica (S3 em mg CO₂/g Rocha, acima de 600°C); a temperatura na qual ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos durante a maturação ou evolução térmica da matéria orgânica (Tmax), o índice de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO), simulando, em laboratório, o processo de degradação térmica do querogênio

³ Porcentagens insuficientes de matéria orgânica (MO) direcionam a resultados errados devido a variáveis efeitos da matriz mineral e baixas assinaturas de raios de interferência.

(fração insolúvel da MO presente nas rochas sedimentares), ou seja, o processo de maturação da matéria orgânica que ocorre na natureza (metagênese e catagênese da matéria orgânica e geração do petróleo). O processo envolve temperaturas experimentais consideravelmente maiores que aquelas normalmente registradas na subsuperfície, de maneira que possam ocorrer as reações termoquímicas num curto espaço de tempo (Silva, 2011; PGT, 2010).

Esse processo consiste na destilação de hidrocarbonetos livres e craqueamento de querogênio. Nesse processo são obtidos três picos (S1, S2 e S3) em diferentes faixas de temperatura e o T_{máx}. Cada pico possui um significado dentro do processo de geração e migração do hidrocarboneto.

O primeiro pico S1: representa a quantidade de hidrocarbonetos livres vaporizados ou termicamente destilados na amostra de rocha à temperatura abaixo de 300 °C (mg HC/g Rocha), e quantificados por um detector de ionização de chama. A área a baixo do pico fornece a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes nas amostras de rocha, que correspondem à quantidade de hidrocarbonetos livres gerados pela rocha, passíveis de migração e que não sofreram migração. Segundo Peters e Cassa (1994), rochas com potencial (S1):

- Entre 0 - 0,5 mg HC/g de rocha apresentam pobre potencial gerador de hidrocarbonetos.
- Entre 0,5 - 1 mg HC/g de rocha são caracterizadas por apresentar regular potencial gerador.
- Entre 1 - 2 mg HC/g de rocha apresentam bom potencial gerador.
- Entre 2 - 4 mg HC/g de rocha possuem muito bom potencial gerador.
- > 4 mg HC/g de rocha são consideradas rochas geradoras com excelente potencial gerador.

O segundo pico S2: corresponde a quantidade de hidrocarbonetos resultantes do craqueamento do querogênio (degradação do querogênio) a temperaturas de 300 - 600 °C (mg HC/g Rocha), os quais são quantificados pelo mesmo detector de ionização de chama. O S2 corresponde à quantidade de hidrocarbonetos (óleo e gás) que a rocha analisada teria condição de produzir através da diagênese caso fosse submetida às condições de temperatura e soterramento

adequadas para a maturação da matéria orgânica. Conforme Peters e Cassa (1994), rochas com potencial (S2):

- Entre 0 - 2,5 mg HC/g de rocha possuem pobre potencial gerador de hidrocarbonetos.
- Entre 2,5 - 5 mg HC/g de rocha apresentam regular potencial gerador.
- Entre 5 - 10 mg HC/g de rocha são caracterizadas por apresentar bom potencial gerador.
- Entre 10 - 20 mg HC/g de rocha apresentam muito bom potencial gerador.
- > 20 mg HC/g de rocha são consideradas rochas geradoras com excelente potencial gerador.

T_{max} – é a Temperatura máxima de pirólise (em °C), onde ocorre a máxima taxa de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio que reflete o grau de evolução térmica da matéria orgânica. É dada pela temperatura mostrada pelo pico S2 e demonstra a paleotemperatura máxima sofrida pela matéria orgânica, sendo, portanto, usada como uma medida da maturação ou evolução térmica da matéria orgânica.

De modo geral, abaixo de 435 (T_{máx} < 435) a MO é imatura (rochas termicamente imaturas, aquelas em que o querogênio ainda não se transformou em hidrocarbonetos, óleo ou gás termogênico) e acima desse valor (T_{max} entre 435 - 470 °C) madura (geração de óleo e gás úmido), a partir de 470 °C a rocha é senil (o querogênio e os hidrocarbonetos gerados na fase anterior são transformados em gás seco e um resíduo carbonoso; é o estágio que corresponde ao início do metamorfismo, fácies xisto-verde) (Peters e Cassa, 1994).

O terceiro pico S3: corresponde a quantidade de CO₂ (mg CO₂/g Rocha) libertado do craqueamento do querogênio e detectado durante queima no forno pirolisador. O pico S3 ocorre acima de 600°C e corresponde à presença de oxigênio associado a matéria orgânica. É medido através da quantidade de dióxido de carbono (CO₂) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio.

3.3.3. Aplicação dos Parâmetros Obtidos na Pirólise

Os picos (S1, S2 e S3), são associados ao teor de carbono orgânico total (COT%), possibilitando a obtenção de parâmetros importantes que nos permitem caracterizar a matéria orgânica presente nos sedimentos. Esses parâmetros são denominados de índices de hidrogênio (IH), de oxigênio (IO), e de produção (IP).

A quantidade de S1 representa o potencial de geração original da rocha que teria sido transformado em hidrocarbonetos. A quantidade de S2 representa a outra fração do potencial de geração da rocha, ou seja, o potencial residual para geração de hidrocarbonetos. Desta forma S1+S2 expressos em miligramas (mg) de hidrocarbonetos por grama (g) de rocha, forneceriam uma avaliação do potencial de geração (potencial genético ou potencial gerador), estando relacionados ao tipo e à abundância de matéria orgânica (Silva, 2011).

O potencial genético ou potencial gerador (PG) é a quantidade de hidrocarbonetos (óleo ou gás) que um querogênio é capaz de gerar (PGT, 2010). Assim, em função do potencial genético (ou potencial gerador, S1+S2), há a seguinte classificação de rochas geradoras (Tissot e Welte, 1984; Peters e Cassa, 1994):

- Rochas com potencial (S1+S2) < 2 mg HC/g de rocha (2000 ppm), não são consideradas rochas geradoras de óleo, mas apresentam algum potencial para gás.
- Rochas que apresentam potencial (S1+S2) entre 2 e 6 mg HC/g de rocha (2000 e 6000 ppm) são consideradas rochas com potencial moderado para geração de hidrocarbonetos.
- Rochas que apresentam o potencial (S1+S2) superior a 6 mg HC/g de rocha (6000 ppm) são consideradas rochas geradoras com bom potencial de geração.

Os picos S2 e S3 refletem, respectivamente, às quantidades de hidrogênio (H) e oxigênio (O) presentes na matéria orgânica. Assim, as razões entre os picos S2 e S3 com o teor de carbono orgânico total (razões H/C e O/C, obtidas através de análises elementares) permitem-nos determinar, respectivamente, os índices de hidrogênio e de oxigênio. Esses índices refletem a natureza da matéria orgânica e seu grau de preservação.

Índice de hidrogénio (IH) - é a razão entre o S2 e COT da rocha, expressado em miligramas de hidrocarbonetos por grama de COT (mg HC/g COT). Os organismos marinhos e as algas são geralmente compostos maioritariamente por lípidos e proteínas, onde a razão entre o hidrogénio e o carbono é elevado comparado com as plantas terrestre.

$$\text{Índice de hidrogénio (IH)} = 100 * S2 / COT\%$$

Índice de oxigénio (IO) - é a razão entre o S3 e COT da rocha, expresso em miligramas de CO₂ por grama de COT (mg CO₂/g COT). O IO é um factor que mostra a relação entre O e C, que é elevado nos restos de plantas terrestres e na matéria orgânica inerte nos sedimentos marinhos.

$$\text{Índice de oxigénio (IO)} = 100 * S3 / COT\%$$

De modo geral, a matéria orgânica de origem terrestre/marinho, principalmente plantas superiores, é pobre em hidrogénio e rica em oxigénio, enquanto que a matéria orgânica de origem lacustre, principalmente algas, é rica em hidrogénio. No entanto, independentemente do tipo e origem da matéria orgânica, quando submetida a condições oxidantes durante ou após a deposição na bacia sedimentar, pode sofrer alteração, ficando empobrecido em hidrogénio (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

A quantidade de hidrocarbonetos que foram gerados (óleo e gás) pode ser representada diretamente pelo valor de S1 (potencial de geração original), caso não tenha ocorrido expulsão de hidrocarbonetos. A quantidade de S2 representa o potencial residual para geração de hidrocarbonetos. À medida que ocorre a conversão do querogénio em petróleo (óleo ou gás), há uma progressiva redução do potencial gerador residual (S2) acompanhada por um aumento progressivo da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1). Neste contexto, o índice de produção (IP) é usado como um indicador do avanço do processo de geração do petróleo e do nível de maturação da rocha geradora, e é calculada com base na razão entre a quantidade de hidrocarbonetos gerados (potencial de geração original, S1) e potencial de geração (ou potencial genético), que é a soma dos potenciais original e residual (S1+S2). Durante a fase em que ocorre apenas geração de hidrocarbonetos (óleo e gás), sem expulsão, o índice de produção (IP) é igual a taxa de transformação (TT).

$$\text{Índice de produção (IP)} = S1 / (S1 + S2)$$

Rochas com $IP < 0,1$ são termicamente imaturas e com IP da ordem 0,4 ($IP \sim 0,4$) são termicamente maduras (Tissot e Welte, 1984).

O índice de produtividade (IP) ou índice de produção ou razão de transformação aumenta com a maturidade e também indica a presença de hidrocarbonetos epigenéticos. O IP é afetado pela matriz mineral, e também pela migração. Os processos de intemperismo ou oxidação removem hidrogênio e adicionam oxigênio no querogênio que pode alterar ligeiramente o valor de IP original. Geralmente, folhelhos com mais de 0,1 de IP podem gerar uma excelente quantidade de hidrocarbonetos. Seus limites inferior e superior indicam o início da maturidade e final da maturidade, respectivamente (Tissot e Welte, 1984; Peters e Cassa, 1994).

Contudo, importa ressaltar que o grau de preservação da matéria orgânica pode ser avaliado na relação entre o índice de hidrogênio (IH) e o teor de COT, sendo possível também avaliar a qualidade da matéria orgânica e o seu potencial gerador (Coelho et al., 2014). Neste contexto, importa sublinhar que:

- Na relação entre o IH e o teor de COT as condições de preservação da matéria orgânica aumentam conforme crescem os teores de carbono orgânico total. Observam-se baixos valores dessa relação para as amostras altamente oxidadas (por exemplo, amostras influenciadas termicamente por corpos intrusivos) e altos valores para as amostras com matéria orgânica como tendo sido depositada em ambiente redutor, ou seja, com boas condições de preservação (Silva, 2007).
- Quanto maior o índice de hidrogênio (IH) e menor o de oxigênio (IO), melhor a qualidade da matéria orgânica (Tissot e Welte, 1984).
- Rochas que apresentam valores de índice de hidrogênio (IH) de 300 até 500 mg HC/g COT (como resultado da correlação dos dados de COT com o IH), sugerem um ambiente de sedimentação onde ocorreram eventos que possibilitaram a preservação da matéria orgânica. Geralmente, em bacias sedimentares marinhas, os intervalos com melhor preservação da matéria orgânica possuem valores máximos de IH de cerca de 600 mg HC/g COT (Silva, 2011).

- Os índices de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO) também indicam os estágios avançados de maturação, caracterizados por valores próximos a zero (Silva, 2011).
- Rochas que apresentam valores de índice de hidrogênio (IH) < 200 mg HC/g COT têm um bom potencial para a geração de gás (Coelho et al., 2014; Peters e Cassa, 1994).
- Rochas que apresentam valores de índice de hidrogênio (IH) de 200 - 300 mg HC/g COT têm um bom potencial para a geração de gás e condensado (Coelho et al., 2014; Peters e Cassa, 1994).
- Rochas que apresentam valores de índice de hidrogênio (IH) > 300 mg HC/g COT têm um bom potencial para a geração de óleo (Coelho et al., 2014; Peters e Cassa, 1994).

3.3.4. Tipos de Querogênio

Os índices de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO) obtidos são plotados no diagrama do tipo “Van Krevelen” (Figura 21) que relaciona o IH e IO, possibilitando classificar o querogênio como dos tipos I, II, III e IV; definir o tipo de matéria orgânica de origem; o ambiente geral de deposição da matéria orgânica; a evolução térmica da matéria orgânica e o potencial de geração de hidrocarbonetos (Tabela 5).

Figura 21: Diagrama de Van Krevelen. Fonte: Modificado de McCarthy et al., 2011.

O diagrama de Van Krevelen modificado (Figura 21) mostra mudanças no querogênio provocado pelo aumento do calor durante o soterramento. A tendência geral na transformação térmica de querogênio em hidrocarbonetos é caracterizada pela geração de gases não-hidrocarbonados (CO_2 e H_2O); Ele então progride para petróleo, gás úmido e gás seco. Durante esta progressão, o querogênio perde oxigênio primariamente quando emite CO_2 e H_2O ; Mais tarde, o querogênio começa a perder mais hidrogênio à medida que os hidrocarbonetos evoluem (McCarthy et al., 2011).

Tabela 5 - Tipos de querogênio. Fonte: McCarthy et al. (2011); Petroleum Geoscience Technology (2010); Tissot e Welte (1984).

Tipo de querogênio	Matéria orgânica de origem	Ambiente geral de deposição	Potencial gerador
I	Principalmente algas	Ambiente lacustre	Óleo
II	Principalmente plâncton, alguma contribuição de algas	Ambiente marinho	Óleo e gás
III	Principalmente plantas superiores	Ambiente terrestre/marinho deltaico	Gás Carvão
IV	Matéria orgânica residual altamente oxidada e retrabalhada sem nenhum potencial para geração de Hidrocarbonetos	Configurações variadas	Não gera óleo ou gás

A proporção entre os três elementos mais abundantes no querogênio (C, H e O) varia muito em função da origem e evolução da matéria orgânica.

O tipo de querogênio depende do grupo de macerais que acompõe. Os macerais são, em parte, restos de matéria orgânica de origem (restos vegetais, plâncton, algas, etc) cuja forma e/ou estrutura está ainda preservada no estágio de carvão betuminoso, e em parte produtos de degradação cuja matéria orgânica de origem já não pode ser reconhecida. São, portanto, constituintes orgânicos, análogos aos minerais das rochas inorgânicas. A formação dos macerais depende dum número de factores, dos quais se destaca o tipo de matéria orgânica de origem. Assim, de acordo com PGT (2010) e Tissot e Welte (1984):

- **O querogênio do tipo I:** é proveniente da matéria orgânica do tipo algáica. Nas algas predominam macerais do grupo da liptinita. É constituído predominantemente por cadeias alifáticas, com poucos núcleos aromáticos. Por isso é rico em hidrogênio (alta razão H/C) e pobre em oxigênio. Normalmente é encontrado em rochas geradoras depositadas em ambiente lacustre e tem potencial para gerar óleo.

- **O querogênio do tipo II:** é proveniente de uma mistura entre diferentes tipos de matéria orgânica, principalmente plâncton e algas. Assim, predominam macerais do grupo da vitrinita e liptinita. Contém uma maior proporção de núcleos aromáticos, anéis naftênicos e grupos funcionais oxigenados. Consequentemente, é mais pobre em hidrogênio e mais rico em oxigênio do que o querogênio do tipo I. Geralmente é derivado de matéria orgânica de origem marinha (ambiente marinho) e tem potencial para gerar óleo e gás.
- **O querogênio do tipo III:** é proveniente da matéria orgânica do tipo plantas superiores. Nas plantas superiores predominam macerais do grupo da vitrinita. É constituído predominantemente por núcleos aromáticos e funções oxigenadas, com poucas cadeias alifáticas. Consequentemente é pobre em hidrogênio (baixos valores para a razão H/C) e rico em oxigênio (altos valores da razão O/C). Este tipo é frequentemente encontrado em rochas geradoras depositadas em ambiente terrestre/marinho deltaico e tem potencial para gerar gás. Todo o querogênio tipo III gera carvão, mas para tal deve ter pelo menos 50% de matéria orgânica.
- **O querogênio do tipo IV (ou querogênio residual):** é derivado de matéria orgânica residual altamente oxidada e retrabalhada (ex: matéria orgânica relacionada com um incêndio numa floresta ou queima de plantas superiores) sem nenhum potencial para geração de hidrocarbonetos. Predominam macerais do grupo da inertinita. É muito pobre em hidrogênio e muito rico em oxigênio. É derivado de configurações variadas e não gera nem óleo e nem gás.

A composição do petróleo gerado a partir de cada tipo de querogênio reflete sua composição. Assim, um óleo derivado de um querogênio do tipo I apresenta uma elevada abundância relativa de compostos alifáticos, enquanto um óleo proveniente de um querogênio do tipo II possui em geral um maior conteúdo de enxofre (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

O querogênio do tipo I possui o maior potencial para geração de óleo, seguido pelo tipo II, com um potencial moderado para a geração de óleo e gás, e pelo tipo III, que possui o maior potencial para a geração de gás ou carvão. O querogênio do tipo IV (querogênio residual ou inerte) não apresenta potencial para a geração de hidrocarbonetos (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

Para que os folhelhos sejam classificados como potenciais geradoras de: gás de folhelho, devem apresentar querogênio do tipo II ou III; e óleo de folhelho, devem apresentar querogênio do tipo I ou II.

- Ambiente Depositional:

Um critério importante a conhecer é o ambiente deposicional a que o folhelho esteve sujeito, particularmente se é marinho ou não marinho. Este critério foi determinado a partir da relação existente entre o tipo de querogênio (I, II, III ou IV) e o ambiente geral de deposição da matéria orgânica (Tabela 5). Folhelhos depositados no ambiente marinho tendem a ter baixo teor de argila e tendem a ser ricos em minerais quebradiços, tais como, o quartzo, o feldspato e carbonatos. Os folhelhos quebradiços respondem favoravelmente à fraturamento hidráulico. Folhelhos depositados em ambientes não marinhos (lacustres, fluviais) tendem a apresentar um elevado teor de argila, e conseqüentemente mais dúcteis e menos sensíveis à fraturamento hidráulico (EIA/ARI, 2013).

Por outro lado, formações de gás de folhelho e óleo de folhelho que apresentam um elevado teor de argila e/ou apresentam uma complexidade geológica muito elevada (por exemplo, zonas de elevado *stress*) são consideradas como áreas com um fator de risco elevado ou simplesmente são excluídas da avaliação de recursos. Avaliações de recursos subsequentes, mais intensivas e de menor escala (em vez de escala regional) podem adicionar informações muito úteis e identificar as áreas mais favoráveis de uma bacia, permitindo que áreas da bacia atualmente consideradas não prospectivas sejam adicionadas à avaliação dos recursos de gás de folhelho e óleo de folhelho. Da mesma forma, o avanço na tecnologia de completação de poços poderá permitir que formações de folhelho de alto teor de argila sejam eficientemente estimulados, permitindo que estas bacias e formações sejam adicionadas nos próximos anos, em futuras avaliações de recursos (EIA/ARI, 2013).

3.3.5. Estágios de Maturação da Matéria Orgânica

O petróleo se origina em duas etapas: na primeira etapa ocorre a deposição de matéria orgânica (principalmente algas) junto com sedimentos lacustres ou marinhos, em ambiente anóxico. Na segunda etapa, com o soterramento, iniciam-se os processos diagenéticos que

transformam a matéria orgânica, com a perda dos voláteis (CO_2 e H_2O) e concentração do carbono até a completa transformação em hidrocarbonetos.

Segundo PGT (2010), existem 4 estágios para a formação do petróleo: diagênese, catagênese, metagênese e metamorfismo.

- Diagênese:

A diagênese ocorre após a incorporação da matéria orgânica nos sedimentos, soterramento em pequenas profundidades e sob baixas temperaturas (até 1000 m e 50 °C), o que resulta na transformação da matéria orgânica original em querogênio. Durante a diagênese, o metano é o único hidrocarboneto gerado em quantidades significativas (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

O processo da diagênese inicia com a degradação bioquímica da matéria orgânica por ação de microorganismos (bactérias, fungos, etc) aeróbicos e anaeróbicos que vivem na porção superior da coluna sedimentar (principalmente no primeiro metro). Durante o processo, ocorre a transformação de proteínas e carboidratos em seus aminoácidos e açúcares individuais, os lipídios são transformados em glicerol e ácidos graxos e lignina, em fenóis e ácidos aromáticos. Enquanto as proteínas e carboidratos são mais instáveis à degradação, os lipídios e a lignina são mais resistentes. Essas transformações levam a formação de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e metano (CH_4) (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

Em seguida, o resíduo da degradação microbiana passa por mudanças químicas (perda de grupos funcionais e polimerização), que resultam numa progressiva condensação e insolubilização da matéria orgânica, denominada querogênio (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

Ao longo deste processo, ocorre a transformação de biopolímeros (compostos sintetizados pelos organismos) em geopolímeros encontrados nas rochas sedimentares. Nessas rochas, também são encontradas substâncias chamadas de fósseis geoquímicos ou moleculares, marcadores biológicos ou biomarcadores. Essas substâncias resultam da resistência de alguns lipídios e hidrocarbonetos sintetizados pelas plantas e animais à degradação microbiana,

sofrendo somente pequenas mudanças em sua composição e estrutura molecular (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

O querogênio é o produto final da diagênese e é definido como a fração insolúvel da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares. Além do querogênio, também há uma fração solúvel, composta por hidrocarbonetos e não - hidrocarbonetos derivados de biopolímeros pouco alterados, e denominada de betume (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

O querogênio é a forma mais importante de ocorrência de carbono orgânico na Terra, sendo 1000 vezes mais abundante do que o carvão e o petróleo somados (PGT, 2010).

- Catagênese:

Com o progressivo soterramento e consequente aumento da temperatura (da ordem de 50 a 150 °C) e pressão, ocorre a catagênese. Na Catagênese, o querogênio é transformado em óleo condensado e gás úmido. O final da catagênese é alcançado quando o querogênio completa a perda de suas cadeias alifáticas (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

- Metagênese:

Na sequência do aumento da temperatura (acima de 150-200 °C), o querogênio e os hidrocarbonetos gerados na fase anterior são transformados em gás seco (metano) e um resíduo carbonoso. Este estágio corresponde ao início do metamorfismo (fácies xisto-verde) (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

- Metamorfismo:

No metamorfismo, alcançado sob temperaturas muito elevadas (acima dos 210 °C), acontece a degradação dos hidrocarbonetos gerados nas fases anteriores, e seus produtos finais são grafite, gás carbônico e resíduos de gás metano. Este estágio corresponde a fácies xisto-verde (PGT, 2010; Tissot e Welte, 1984).

A Figura 22 resume os processos diagenéticos responsáveis pela transformação da matéria orgânica durante e depois da sedimentação.

Diagênese	Catagênese	Metagênese	Metamorfismo
Degradação bioquímica da matéria orgânica por ação de microorganismos (bactérias, fungos, etc) aeróbicos e anaeróbicos, que a transformam em CO ₂ , H ₂ O, metano biogênico (CH ₄) e querogênio (até 1000 m e 50 °C)	Transformação do querogênio em hidrocarbonetos líquidos (óleo condensado) e gás (gás úmido) por ação da temperatura (50 a 150 °C)	Formam-se gases (gás seco) na sequência do aumento da temperatura (acima de 150-200 °C)	Acima dos 210 °C, acontece a degradação dos hidrocarbonetos gerados nas fases anteriores

Figura 22: Fases da transformação da matéria orgânica (Modificado de PGT, 2010).

As fases da maturação da matéria orgânica estão relacionadas com o aumento da temperatura e profundidade. Com a profundidade (subsidência), variam as condições de pressão e temperatura durante a diagênese e se forma uma maior quantidade de petróleo ou de gás (Figuras 23, 24 e 25).

Figura 23: Estágios da maturação da matéria orgânica em função da temperatura. Fonte: Adaptado de Thomas, 2004.

Figura 24: Estágios da maturação da matéria orgânica em função da profundidade. Fonte: Modificado de Peters et al., 2005.

Figura 25: Representação esquemática da relação entre temperatura e profundidade de soterramento com tipo e quantidade estimada de petróleo gerado. Fonte: Modificado de Luczynski, 2015.

O gás seco é todo hidrocarboneto ou mistura dele que permanece integralmente na fase gasosa em quaisquer condições, tanto no reservatório quanto na superfície. O gás úmido, ou gás condensado, é todo hidrocarboneto que se encontra originalmente na forma gasosa, e que venha apresentar a formação líquida dependendo das condições do reservatório ou na superfície.

O gás pode ocorrer simultaneamente com o óleo. Quando ele se encontra dissolvido ou em contato com óleo subjacente saturado de gás, é denominado de gás associado ao óleo. Quando ele é produzido de jazida de gás seco ou de jazida de gás úmido ou condensado, é denominado gás não associado ao óleo.

Acumulações comerciais de gás natural quase exclusivamente resultam da degradação bacteriana ou térmica da matéria orgânica sedimentar. Essas acumulações de gás natural, podem ser de origem primária ou secundária (Ozgul, 2002).

A geração e ocorrência de gás natural do tipo primário, aquele que é gerado diretamente por uma rocha mãe, é principalmente dependente do tipo do querogênio, história de soterramento

(temperatura e tempo) e gradiente geotérmico (Ozgul, 2002). O gás natural do tipo primário inclui o metano biogênico e gás termogênico.

A geração de metano biogênico (biometano) ocorre na zona imatura, sob baixas temperaturas (até 50 °C), através da ação de microorganismos (bactérias, fungos, etc) aeróbicos e anaeróbicos (Ozgul, 2002).

O gás natural gerado termogenicamente na rocha geradora (gás termogênico) pode ser atribuído a três possíveis origens (Mello et al., 2000): (i) Gás úmido gerado do querogênio em associação com a gênese do óleo (janela do óleo ou petróleo, pico de geração de petróleo); (ii) Geração tardia de gás úmido a partir do querogênio, após a primeira geração de óleo (petróleo). O gás gerado é composto principalmente de metano (janela de gás úmido); (iii) Gás seco gerado pela degradação térmica (craqueamento térmico) do querogênio, óleo condensado (ou uma parte do óleo condensado, geralmente os compostos mais pesados, remanescentes na rocha fonte) e gás úmido. O gás gerado, também é composto principalmente de metano (janela de gás seco).

3.3.6. Maturidade Térmica da Matéria Orgânica

Maturação é o processo de mudança química na matéria orgânica sedimentar, induzida pelo soterramento, ou seja, a ação de aumentar a temperatura e a pressão ao longo do tempo geológico (Miles, 1989).

A maturidade térmica é uma medida através da reflectância da vitrinita (R_o) e é usada para identificar se a matéria orgânica foi sujeita a um nível de exposição, de temperaturas consideráveis à geração de hidrocarbonetos (EIA/ARI, 2013 e Basto, 2014).

A reflectância da vitrinita (R_o) é uma medida da quantidade de luz reflectida pela vitrinita presente na matéria orgânica das rochas, é usada como indicador de maturidade, mas dependente do tipo de querogênio (Peters e Moldowan, 1993). Este parâmetro é baseado na mudança da reflectância das partículas da vitrinita polida com o aumento do tempo e da temperatura. O aumento da reflectância é causado pela aromatização progressiva do querogênio, acompanhada de perda de hidrogênio na forma de gases de hidrocarbonetos; o produto final do processo é a grafite (Miles, 1989).

O Tmax juntamente com a reflectância da vitrinite (R_o) e índice de produção (IP), são usados como indicadores de maturação para construir os perfis de maturação na pesquisa de hidrocarbonetos. Os valores de Tmax, R_o e IP normalmente aumentam em função de profundidade. De modo geral, Tmax < 435 °C e R_o entre 0,2 a 0,6 % indicam matéria orgânica imatura e quando os valores de Tmax > 470 °C e R_o > 1,35 indicam a zona supermatura (janela de gás seco). Rochas termicamente imaturas apresentam valores de Tmax < 435 °C e de índice de produção (IP) < 0,1 enquanto aquelas que alcançaram o pico de geração apresentam valores de Tmax entre 445 – 450 °C e de índice de produção (IP) da ordem 0,4, conforme mostra a Tabela 6, os respectivos intervalos (Peters e Cassa, 1994).

Tabela 6 - Grau de maturação térmica da matéria orgânica em função do Tmax correlacionado com reflectância da vitrinite e índice de produção (Modificado na base do Peters e Cassa, 1994).

Estágio de maturidade térmica para Hidrocarbonetos		Parâmetros Geoquímicos de Maturação		
		R_o (%)	Tmax (°C)	IP [$S_1/(S_1+S_2)$]
Imaturo		0,2 – 0,6	< 435	< 0,10
Maturado	Inicial (janela de óleo)	0,6 – 0,65	435 - 445	0,10 – 0,15
	Pico (janela de óleo - pico de geração de óleo)	0,65 – 0,9	445 - 450	0,25 – 0,40
	Final (janela de gás úmido - condensado)	0,9 – 1,35	450 - 470	> 0,40
Supermatura (janela de gás seco)		> 1,35	> 470	—

3.3.6.1. IH versus Tmax

Nos estágios iniciais de maturação térmica: (1) o querogênio tipo I geralmente contém valores de IH > 600 mg HC/g de COT e valores de IO < 50 mg CO₂/g de COT; (2) o querogênio tipo II normalmente tem valores de IH entre 300 - 600 mg HC/g de COT e valores de IO < 50 mg CO₂/g de COT; (3) uma mistura do tipo II e tipo III possui um baixo índice de hidrogênio de 200 a 300 mg HC/g de COT; (4) o querogênio do tipo III geralmente contém valores de IH de 50 a 200 mg HC/g de COT e valores de IO de 5 a 100 mg CO₂/g de COT; e (5) o querogênio do tipo IV tem geralmente valores de IH < 50 mg HC/g de COT (Tissot e Welte, 1984; Peters e Cassa, 1994).

3.3.6.2. Tmax versus IP

A relação entre o parâmetro essencial gerado pela pirólise *Rock - Eval*, Tmax, e o parâmetro *Rock - Eval* calculado, IP, é um método valioso para determinar a maturidade térmica da matéria orgânica. De modo geral, as rochas termicamente imaturas, apresentam valores de Tmax < 435 °C e de índice de produção (IP) < 0,1 enquanto que rochas termicamente maduras, apresentam valores de Tmax entre 435 - 470 °C e de IP ~ 0,4, sendo que aquelas que alcançaram o pico de geração de óleo (petróleo) apresentam valores de Tmax entre 445 - 450 °C e de índice de produção (IP) entre 0,25 - 0,40; e aquelas que alcançaram a janela de gás úmido - condensado mostram valores de Tmax entre 450 - 470 °C e de IP > 0,40. A Tmax de 470°C é o limite entre o querogênio maduro e supermaturo (zona de produção de gás seco) (Peters e Cassa, 1994).

3.3.7. Parâmetros Necessários

De acordo com Basto (2014), para se obter sucesso na exploração de um *play* de gás não convencional (*shale gas*), é importante saber o que define o *play* de gás não convencional (*shale gas*), ou seja, é importante conhecer e determinar certos parâmetros, sendo que os mais importantes, encontram-se relacionados com a geologia, geomecânica, e a geoquímica da zona de exploração. A Tabela 7 apresenta os critérios que são essenciais e outros que são preferencialmente cenários desejáveis, tendo como base o vasto conhecimento adquirido em *plays* de gás não convencional (*shale gas*) nos EUA. No entanto, estes critérios podem divergir muito de *play* para *play*.

No âmbito da geoquímica, são três os parâmetros inicialmente avaliados, o teor de carbono orgânico total (COT), o tipo de querogênio (indicador da origem da matéria orgânica e a sua tendência em gerar petróleo e ou gás), e a maturidade térmica (indicador da janela de petróleo e da janela de gás).

Tabela 7 - Principais critérios usados para definir um *play* de gás de folhelho (Adaptado de: Sedláková, 2011; e Basto, 2014).

Critério	Intervalo de Valores e Definições	
Quantidade, tipo e maturidade da matéria orgânica nos folhelhos (TOC, reflectância da vitrinita, <i>Rock - Eval</i>)	COT	> 1% amostra; e > 2% testemunho (Sedláková, 2011).
	Ro	Um folhelho deve estar maduro capaz de gerar gás: Ro = 1,1 - 3,5 % é bastante aceitável como janela de gás (<i>gas window</i>). Charpentier & Cook (2011) usam um teor de corte de Ro > 1,1 %. Smith <i>et al.</i> (2010) utilizam como 1,1% referência para demarcar a área potencial em <i>Ford Worth Basin</i> ; Jarvie (2012) apresenta cotas maiores de teores de corte de Ro > 1,4%; 1,2 - 3,5% (BGR, 2012); < 3,3 (TNO, 2009). A sabedoria convencional está em 1,25 - 2%, no entanto a “sabedoria empírica” está 1,75 - 3% (Gilman & Robinson, 2011).
	Tmax	455 – 475 °C (Sedláková, 2011)
	Tipo de querogênio	O querogênio deve ser do tipo I, II ou III (Charpentier & Cook, 2011). Idealmente, do tipo II (Jarvie, 2012). Isto indica uma origem marinha planctônica.
	IH	Preferencialmente > 250 mg HC/g COT (TNO, 2009; Charpentier & Cook, 2011); 250 - 800 mg HC/g COT (Jarvie, 2012).
Gás (livre vs. adsorvido, seco vs. úmido, características minerais em relação à adsorção)	Minerais de argila	Ilita - maior capacidade de adsorção de gás (Sedláková, 2011).
	Teor de gás/ Saturação	O gás deve estar presente na sua forma de gás livre (na matriz e fraturas) e gás adsorvido. O teor de gás deve ser de 60 - 200 bcf/secção (Bent, 2012) ou > 100 bcf/secção (Jarvie 2012).
	Sobrepessão	Ligeiramente a altamente pressurizado (Charpentier & Cook 2011; Jarvie, 2012). O <i>Barnett Shale</i> nos EUA encontra-se ligeiramente pressurizado (Frantz <i>et al.</i> 2005).
Parâmetros petrofísicos dos folhelhos (porosidade, permeabilidade)	Porosidade do folhelho	Tipicamente 4 - 7%, no entanto deverá ser menor que 15% (Jarvie 2012). 6 % (Sedláková, 2011).
	Porosidade efetiva	> 2,5 % (Sedláková, 2011).
Composição mineralógica dos folhelhos (quartzo vs. argila)	Minerais de argila	O teor de argila deve ser baixo (< 35 %) para facilitar a fracturação (<i>fracking</i>) e assim extrair o gás; < 50% de argilas, sem argilas sensíveis à água (Sedláková, 2011); Jarvie (2012) salienta a necessidade significativa de teor de argila (> 30 %) com algum carbonato, e na presença de argila sem inchaço.
	Quartzo	30 - 80% causa fragilidade; o mineral é exigido para eficiência de fraturamento hidráulico (Sedláková, 2011).
Espessura e	Espessura	O mais ideal é que seja ≥ 330 ft (100 m). No entanto, é ideal que seja considerada uma

profundidade de camadas de folhelhos		espessura moderada de folhelho: > 50 ft (15m) (Charpentier & Cook, 2011); > 20 m (TNO, 2009); > 40 m (pelo menos 15 m) (Sedláková, 2011); > 150 ft (45 m) (Jarvie 2012).
	Profundidade mínima	1000 - 3000 m. Pressões mais baixas, geralmente registadas a pequenas profundidades originam caudais baixos.
Historial da bacia	Historial da tectónica e afundamento	De preferência em grandes bacias estáveis, sem tectónicas complexas (Charpentier & Cook, 2011). Os poços devem ser perfurados longe de falhas existentes sempre que possível.

Segundo Jarvie (2010), os minerais apresentam algumas características importantes em relação à adsorção. Minerais de argila (Illita > Montmorilonita > Caulinita) e matéria orgânica apresentam alta capacidade de adsorção de gás (Figura 26); enquanto que o Quartzo e Carbonato apresentam baixa capacidade de adsorção orgânica. A Figura 27 demonstra o impacto da distribuição mineralógica na porosidade.

Os aspectos da espessura da rocha geradora (folhelho) e abundância da matéria orgânica não devem ser ignorados, pois uma rocha com quantidade e qualidade da matéria orgânica adequadas pode gerar quantidades comerciais de gás de folhelho e óleo de folhelho. De modo geral, áreas com espessura da camada de folhelho maior ou igual a 100 m tem um bom potencial para a geração de gás de folhelho/óleo de folhelho, pois uma rocha com quantidade e qualidade da matéria orgânica adequadas pode gerar quantidades comerciais de gás de folhelho e óleo de folhelho.

Figura 26: Capacidade de adsorção de minerais de argila com o aumento da pressão (Schulz e Horsfield, 2010).

Figura 27: Impacto da distribuição mineralógica na porosidade (Modificado de Schulz e Horsfield, 2010).

Terminada a avaliação das propriedades do reservatório de gás de folhelho e óleo de folhelho e todos os seus componentes (parâmetros) definidos, dá-se início ao programa de perfurações e às operações de recuperação do gás natural.

4. CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1. Características Geológicas da Bacia do Paraná e das Formações de Interesse

A área de estudo está inserida no contexto geológico da Bacia intracratônica do Paraná, localizada na porção centro-leste da plataforma sul-americana. Esta bacia abrange porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai, totalizando uma área de aproximadamente 1.500.000 km², dos quais cerca de 1.000.000 km² se encontram em território brasileiro. Possui uma forma ovalada com semi-eixo maior N-S, sendo seu contorno atual definido por limites erosivos relacionados em grande parte à história geotectônica meso-cenozóica do continente. Na sua parte central, ao longo do Rio Paraná (rio que lhe empresta o nome), compreende um pacote sedimentar-magmático da ordem de 7.000 metros de espessura, incluindo alguns horizontes com características de rochas geradoras e outros com atributos de reservatório. O registro tectonoestratigráfico da bacia sugere a interação de fenômenos orogênicos nas bordas da placa Sul-Americana, com eventos epirogênicos marcados por épocas de subsidência, soerguimento e magmatismo no interior da placa. Suas unidades compreendem depósitos sedimentares e vulcânicos de idades entre o Neo-Ordoviciano (± 450 Ma) e o Neocretáceo (± 65 Ma), distribuídas em seis supersequências de segunda ordem (Figura 28): Rio Ivaí (Grupo Rio Ivaí de idade Ordoviciano - Siluriano), Paraná (Grupo Paraná, Devoniano), Gondwana I (Grupos Tubarão e Passa Dois, Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (unidades de Meso a Neotriássico), Gondwana III (Grupo São Bento, Neojurássico - Eocretáceo) e Supersequência Bauru (Neocretáceo). Enquanto as supersequências Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I documentam grandes ciclos transgressivos - regressivos paleozoicos de variação de nível de base, Gondwana II, Gondwana III e Bauru representam sucessões sedimentares continentais mesozoicas e rochas ígneas associadas (Pemaor et al., 2006; Santos et al., 2006; Milani, 1997; Milani et al., 2007).

Figura 28: Mapa de isopacas da Bacia do Paraná, com representação das superseqüências, principais estruturas geológicas da Bacia e Localização aproximada da área de estudo (Modificado de Milani et al., 2006).

A formação da Bacia do Paraná durante o Paleozóico se deu é um ambiente de golfo aberto para o Oceano Panthalassa e seu progressivo fechamento às incursões marinhas provenientes de oeste do oceano Pantalassa foi devido a um movimento convergente entre o paleocontinente Gondwana e a crosta oceânica do Pantalassa. Os diversos ciclos de sedimentação e erosão estiveram relacionados a ciclos orogenéticos e subsidências relacionadas que modificaram fortemente o cenário da sedimentação e da tectônica da bacia (Milani, 1997; Milani et al., 2007).

A implantação da Bacia do Paraná deu-se na forma de depressões alongadas com mergulho na direção NE-SW, segundo a trama do substrato pré-cambriano (Milani, 1997). Sob o campo compressional originado na borda do continente pela Orogenia Oclóyica, foram reativadas as zonas de fraqueza do embasamento, do Neo-Ordoviciano, correspondentes ao arcabouço brasileiro impresso nessa região (Ramos et al., 1986), originando, assim, espaço à acomodação da primeira unidade cratônica da bacia: a Supersequência Rio Ivaí. Esta supersequência inclui os arenitos basais da Formação Alto Garças, camadas de diamictitos da Formação Iapó que registram a glaciação Ordovício-Siluriana do Gondwana, compreende também folhelhosossilíferos e siltitos da Formação Vila Maria. A exposição subárea desse pacote resultou em significativa remoção erosiva, marcando uma discordância neossiluriana, e o estabelecimento de um vasto e regular peneplano (Milani, 1997; Milani et al., 2007).

No devoniano, com a retomada da subsidência, acumulou-se a Supersequência Paraná, um pacote caracterizado por uma notável uniformidade faciológica em toda sua grande área de ocorrência. Esta supersequência compreende um ciclo transgressivo regressivo completo de oscilação do nível do Panthalassa, iniciando com sedimentos arenosos continentais a transicionais eodevonianos da Formação Furnas, passando gradualmente para sedimentos marinhos da Formação Ponta Grossa, que é composta por folhelhos, folhelhos sílticos, siltitos e arenitos. Sua espessura é variável, uma vez que a porção superior foi severamente esculpida por sucessivos eventos erosivos superpostos, ocorridos entre o final do Neodevoniano e o Carbonífero Médio, resultando na discordância neodevoniana (Milani, 1997; Milani et al., 2007). Nesta fase da sua evolução, a Bacia do Paraná correspondia a um imenso golfo com ligação ao Pantalassa a SW (Milani, 2004).

Após um longo período de ausência de deposição no mississípiano, associado à paleoposição em altas latitudes da placa gondwânica durante o Devoniano terminal e Eocarbonífero (Caputo e Crowell, 1985; Caputo et al. 2008), com o desenvolvimento intermitente de calotas de gelo em áreas próximas e também sobre parte da Bacia do Paraná, além do grande rebaixamento do nível do mar que deve ter acompanhado o ápice dessas glaciações (Milani et al., 2007), a acumulação sedimentar na Bacia do Paraná foi retomada com a migração do Gondwana para norte, na parte terminal do Moscoviano (Daemon e França, 1993). Assim, a sedimentação carbonífera sucedeu um tempo de profundas alterações tanto tectônicas quanto climáticas. O pacote sedimentar da Supersequência Gondwana I, que sucede à discordância neodevoniana, materializa um ciclo transgressivo-regressivo completo, fruto da invasão e posterior saída do Panthalassa sobre o interior do Gondwana. Esta supersequência alcança espessuras de até 2.500 m, comportando uma porção basal transgressiva, correspondente ao grupo Itararé, constituído por depósitos sedimentares glacio-marinhos, e ao Grupo Guatá, formado por rochas de ambiente deltaico, marinho e litorâneo da Formação Rio Bonito e marinho da Formação Palermo. Acima, uma seção regressiva acomoda-se por um ciclo de subsidência correspondendo ao Grupo Passa Dois, constituído pelas Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto. A acumulação da Supersequência Gondwana I foi acompanhada de um progressivo fechamento da Bacia do Paraná às incursões marinhas provenientes de oeste, isto é, finaliza com a progressiva continentalização dos sistemas deposicionais registrada na Formação Rio do Rasto. O ciclo sedimentar alcança condições de máxima inundação no Artinskiano e termina com sistemas deposicionais continentais à entrada do Triássico. O caráter de bacia intracratônica vai então paulatinamente sendo assumido, e a bacia acaba sendo aprisionada no árido interior continental do Gondwana mesozóico (Milani, 1997; Milani et al., 2007).

Com a chegada do Triássico assistiu-se a uma distensão generalizada na porção sul do paleocontinente Gondwana (Uliana e Biddle, 1988). Foi neste contexto regional que se inseriu a Supersequência Gondwana II da Bacia do Paraná, de ocorrência restrita às porções do Rio Grande do Sul e Uruguai, e parece representar uma sedimentação acumulada em bacia do tipo gráben. É constituída pelas rochas da Fm. Santa Maria, e se caracteriza por arenitos e pelitos avermelhados, provenientes de depósitos fluviais e lacustres. Com o continuar do Mesozóico, prosseguiriam as condições de erosão em ampla escala ligadas à abrasão eólica do substrato no

interior do Gondwana, refletindo-se na mais pronunciada lacuna de seu registro estratigráfico na Bacia do Paraná (Milani, 1997; Milani et al., 2007).

Sobre a superfície erosiva assim estabelecida, acumulou-se a Supersequência Gondwana III, composta pela Fm. Botucatu, que são arenitos quartzosos de finos a médios provenientes de dunas eólicas a partir do final do Jurássico, e a Fm. Serra Geral, composta pelas rochas magmáticas eocretácicas relacionadas aos momentos iniciais de ruptura do paleocontinente Gondwana. Essa formação corresponde ao maior vulcanismo fissural em região continental, que resultou no empilhamento de até 2.000 m de basaltos sobre os sedimentos da Bacia do Paraná, além de intrudir-se por entre os mesmos, sob a forma de diques e soleiras. Foi neste evento que se rompeu o megacontinente Gondwana e deu-se início à evolução do oceano Atlântico Sul (Milani e Thomaz Filho, 2000; Milani et al., 2007).

O fim de eventos de sedimentação extensiva na grande área interior do megacontinente Gondwana foi marcado pelo magmatismo Serra Geral do eocretáceo. Cessadas as atividades vulcânicas e promovidos os ajustes isostáticos, definiu-se uma depressão sobre o pacote basáltico onde, no Neocretáceo, viria a se acumular a derradeira supersequência Bauru na área ocupada pela Bacia do Paraná. A sedimentação da supersequência Bauru ocorreu em condições semi-áridas, mais úmidas nas margens e desérticas em seu interior. Esta supersequência é caracterizada por rochas sedimentares de sistemas eólicos, fluviais e aluviais, finalizando a história deposicional da Bacia do Paraná (Milani et al., 2007).

A Tabela 8 ilustra os principais acontecimentos geológicos da Bacia do Paraná em combinação com os principais acontecimentos biológicos que caracterizaram as unidades cronológicas ao longo do tempo geológico. Das Eras, Períodos e Sistemas referidos na Tabela 8, todos eles estão representados na carta estratigráfica generalizada da Bacia do Paraná (Figura 29).

Tabela 8 - Geologia da Bacia do Paraná (Milani et al, 2007).

ERAS	PERÍODOS	SISTEMAS	PRINCIPAIS EVENTOS GEOLÓGICOS E BIOLÓGICOS	IDADE
MESOZÓICO	CRETÁCICO		Neocretáceo: Fim do vulcanismo e promoção de ajustes isostáticos; depressão sobre o pacote basáltico e deposição da supersequência Bauru. Eocretáceo: magmatismo Serra Geral do eocretáceo; rompimento do megacontinente Gondwana e início à evolução do oceano Atlântico Sul. Extinção dos dinossáurios e amonites; aparecem as primeiras flores.	-66 M.a
	JURÁSSICO		Jurássico superior: Supersequência Gondwana III; Fragmentação da Pangeia (Há cerca de 200 M.a.), dando origem a 2 mega-continentes: Gondwana e Laurasia; rochas magmáticas relacionadas aos momentos iniciais de ruptura do paleocontinente Gondwana. Abundantes dinossáurios e amonites; aparecem os primeiros mamíferos e aves.	-144 M.a
	TRIÁSSICO		Distensão generalizada na porção sul do paleocontinente Gondwana. Supersequência Gondwana II, que ocorre apenas na porção Sul da bacia de Paraná. Aparecem os répteis voadores; primeiros corais modernos.	-208 M.a
PALEOZÓICO	PALEOZÓICO SUPERIOR	Pérmico	Fim da Supersequência Gondwana I; Fechamento da Bacia do Paraná às incursões marinhas provenientes de oeste do oceano Pantalassa. Desenvolvimento dos répteis; coníferas e escaravelhos.	-245 M.a
		Carbonífero	Carbonífero Médio: Fim da erosão da Supersequência Paraná; Profundas alterações tanto tectônicas quanto climáticas; Supersequência Gondwana I. Desenvolvimento de grandes florestas; primeiros répteis e insectos voadores.	-286 M.a
		Devónico	Neodevoniano: discordância neodevoniana. Devoniano: Supersequência Paraná. Primeiros anfíbios e amonites; desenvolvimento dos peixes; primeiras árvores e aranhas.	-360 M.a
	PALEOZÓICO INFERIOR	Silúrico	Neossiluriano: discordância e o estabelecimento de um vasto e regular peneplano. Primeiras plantas terrestres; primeiros corais.	-408 M.a
		Ordovícico	Neo-Ordoviciano: implantação da Bacia do Paraná; primeira unidade cratônica da bacia: a Supersequência Rio Ivai. Primeiros vertebrados pisciformes; abundantes trilobites e graptolites.	-438 M.a
		Câmbrico	Formação da Pangeia (Há cerca de 540 M.a.); A Pangeia era cercada por um único oceano Pantalassa. Trilobites, graptolites, braquiópodes, moluscos, crinóides, radiolários, foraminíferos.	-505 M.a -570 M.a

4.2. Geologia Regional

A Supersequência Gondwana I (Grupos Tubarão e Passa Dois) aflora num cinturão quase contínuo ao longo do perímetro da sinéclise, abarcando o maior volume sedimentar da Bacia do Paraná, que corresponde em subsuperfície, a uma espessura total máxima da ordem de 2.500 m (Milani, 1997). De acordo com Santos et. al. (2009), o preenchimento sedimentar da Supersequência Gondwana I iniciou no Carbonífero Tardio (305 Ma), tendo terminado no Permiano Superior (244 Ma) (Figura 30).

Em condições transgressivas como consequência direta da subida do nível relativo do mar devido à deglaciação, primeiro depositaram-se na porção basal da Supersequência Gondwana I, o Subgrupo Itararé (ao centro-sul) e a Formação Aquidauana (ao norte) sob influência de mudanças climáticas cíclicas dentro do regime glacial (glacio-continental a glacio-marinho), sobrepostos pela Formação Rio Bonito.

O Subgrupo Itararé e a Formação Aquidauana são constituídos por pacotes arenosos que gradam para cima a seções argilosas e depósitos glaciogênicos tais como diamictitos (lamitos) maciços ou estratificados, com seixos e blocos de múltiplas litologias que evidenciam o trabalho das geleiras carreando imenso volume sedimentar para a bacia. Para França e Potter (1988), a Formação Aquidauana equivale estratigraficamente ao Grupo Itararé, porém diferencia-se deste último basicamente por sua generalizada oxidação e cor vermelha, e pela sua ocorrência que se restringe ao domínio setentrional da sinéclise.

A Formação Rio Bonito é composta por alternância de pacotes ora predominantemente arenosos e ora pelíticos como resultado de uma notável ciclicidade sedimentar, traduzindo oscilações do nível de base na bacia de acumulação sob influência de ambiente flúvio-deltaico, lagunar e *shoreface*. Em seguida, depositaram-se em ambiente marinho raso, siltitos, siltitos arenosos cinza-amarelados e arenitos finos da Formação Palermo, compondo um horizonte de correlação regional relacionado à máxima inundação da Supersequência Gondwana I. Lateralmente à Formação Rio Bonito e Palermo, depositaram-se os arenitos da Formação Dourados (ao norte) sob influência de ambiente continental a marinho (Milani, 1997; Milani et al., 2007 e Santos et al., 2009).

Figura 30: Coluna estratigráfica da Supersequência Gondwana I (carbonífero tardio- permiano superior) da bacia do Paraná ilustrando as principais unidades geológicas. Fonte: Adaptado de Santos et al., 2006; e Santos et al., 2009.

De seguida, em um ambiente de efetiva restrição à circulação de águas entre a sinéclise e o oceano Panthalassa (ambiente de golfo ou marinho restrito), culminando por desenvolver um contexto ambiental hipersalino na bacia interior, depositou-se a Formação Irati na base do Grupo Passa Dois, que representa a fase regressiva dentro do grande ciclo regressivo-transgressivo do Paleozoico Superior da Supersequência Gondwana I (Milani et al., 2007; Santos et al., 2009). Esta formação é caracterizada por folhelhos negros, carbonatos e, localmente, evaporitos, e por margas e folhelhos negros betuminosos na porção sul (Milani et al., 1998; Milani et al., 2007). Esta formação encontra-se dividida nos membros Taquaral (pacote inferior) e Assistência (pacote superior). O contato inferior da Formação Irati ocorre entre o membro Taquaral e as Formações Palermo (ao sul e centro) e Dourados (ao norte) e o contato superior ocorre entre o membro Assistência e as Formações Serra Alta (ao sul), Teresina (ao centro) e Corumbatai (ao norte). Os dois contatos são concordantes (Pretto, 2012; Santos et al., 2009).

Sobre a Formação Irati, depositaram-se em ambiente marinho raso de baixa energia, os folhelhos cinza-escuros finamente laminados da Formação Serra Alta (ao sul), como produtos de decantação de argila em um contexto marinho de baixa energia e interpretados como os depósitos relativos ao “afogamento” do “golfo Irati”; os depósitos pelíticos (argilitos e siltitos cinza-claro) da Formação Teresina (ao centro), sob influência de ondas e marés em ambiente shoreface a marinho raso; e os arenitos com intercalações de pelitos (siltitos/folhelhos cinza - escuros) com contribuição carbonática e coloração cinza a avermelhada da Formação Corumbatai (ao norte) sob um ambiente de planície de maré. Na sucessão sedimentar, segue sob influência de ambiente deltaico, eólico, lagunar, fluvial e *shoreface*, a deposição de *redbeds* incluindo lobos deltaicos, arenitos eólicos, pelitos (siltitos e folhelhos) lacustres e depósitos fluviais da Formação Rio do Rastro, que se desenvolveram no sentido geral de noroeste para sudeste (Milani et al., 2007; Anjos, 2008 e Santos et al., 2009).

A sedimentação no Grupo Passa Dois “pós-Serra Alta” foi acompanhada por uma definitiva tendência regressiva em grande escala. Sistemas continentais passaram a dominar a bacia de acumulação, representando o assoreamento da bacia remanescente (Milani et al., 2007).

O Grupo Passa Dois termina com a deposição dos depósitos fluviais e eólicos da Formação Sanga do Cabral e da Formação Piramboia durante o Guadalupiano Permiano - Eotriássico. Enquanto a Formação Sanga do Cabral é um equivalente lateral da Formação Rio do

Rasto, que representa o avanço para norte de sistemas continentais sobre os remanescentes lacustres da “Bacia Passa Dois”; a Formação Piramboia tende para sudoeste no sentido da porção paranaense da bacia (Milani et al., 2007 e Santos et al., 2009).

Durante o Mesozóico (Eocretáceo), um intenso magmatismo, denominado Formação Serra Geral, ocorreu na bacia (138-127 Ma). Este fenómeno traduziu-se na bacia por espessas coberturas de lavas, redes de diques e vários níveis de soleiras de diabásio, e influenciou fortemente nos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná.

Assim, ao longo da Bacia do Paraná, as rochas da Formação Irati são cortadas por intrusões básicas do Cretáceo, relacionadas ao Magmatismo Serra Geral. Essas intrusões, em forma de diques ou soleiras que penetram através de fraturas pré-existentes, representaram uma importante fonte de calor e influenciaram a maturação da matéria orgânica nos folhelhos. Nesta unidade, estima-se que aproximadamente 70% da área seja intrudida por soleiras de diabásio, que variam de 1 a 230 metros de espessura (Araújo et al., 1996; Vieira et al., 1991 e Santos et al., 2009). O efeito térmico das intrusões formou zonas de metamorfismo de contato, com efeitos geoquímicos nas rochas encaixantes, carbonatos e folhelhos negros, o que tornou pertinente o reconhecimento da extensão dessa influência térmica, possibilitando a distinção de rochas livres de alteração.

Em síntese, a Supersequência Gondwana I representa um ciclo transgressivo-regressivo completo no arcabouço aloestratigráfico da Bacia do Paraná, que inicia na base do pacote glacial pensilvaniano, atinge condições de máxima profundidade marinha na Formação Palermo no Artinskiano, e encerra em depósitos continentais que colmatariam a sinéclise já no início do Mesozóico (Milani et al., 2007).

4.3. Geologia da Formação Irati

4.3.1. Profundidade da Formação Irati

O Mapa da seção geológica esquemática da Bacia do Paraná (Figura 31) mostra que os folhelhos negros da Formação Irati na região norte da Bacia do Paraná encontram - se a uma profundidade menor ou igual a 3000 m.

Figura 31: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná com destaque para os folhelhos negros da Fm. Irati dentro do pacote sedimentar do Gr. Passa Dois, e diques e soleiras da Fm. Serra Geral (Modificado de Milani e Zalán, 1998).

Áreas com maior potencial são aquelas que se encontram a profundidades maiores de 1000 metros, mas inferiores a 5000 metros (3.300 ft – 16.500 ft). As áreas com profundidades menores que 1000 metros apresentam menos pressão no reservatório, o que influencia, de forma negativa, a recuperação do gás. Além disso, são áreas que têm o risco de apresentar um elevado componente de água nas suas fraturas naturais. Áreas com profundidade superiores a 5000 metros apresentam riscos de permeabilidade reduzida e custos de perfuração, fraturação hidráulica e desenvolvimento muito maiores (EIA/ARI, 2013).

4.3.2. Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná

O potencial petrolífero da Bacia do Paraná é definido por dois principais sistemas petrolíferos: Ponta Grossa - Itararé (PG-It) e Irati - Rio Bonito/Pirambóia (I-RB/P). O sistema petrolífero PG-It combina geração nos folhelhos devonianos da Formação Ponta Grossa e acumulação nos arenitos carboníferos do Grupo Itararé. O sistema petrolífero I-RB/P combina

geração nos folhelhos permianos da Formação Irati com acumulação nos arenitos da Formação Rio Bonito e/ou Pirambóia. Nestes sistemas estão incluídos mecanismos de maturação da matéria orgânica, migração de fluidos e trapeamento influenciados pela intrusão dos corpos ígneos (diques e soleiras) de Jurássico - Cretáceo (ANP, 2017).

De acordo com Artur e Soares (2002), no primeiro sistema petrolífero, Ponta Grossa-Itararé, ocorre a Geração (G) de gás a partir dos folhelhos devonianianos da Formação Ponta Grossa que possivelmente foram maturados devido à intrusão ígnea, migração principalmente vertical ao longo de falhas transcorrentes aos reservatórios arenosos (R) do Grupo Itararé, acumulação em trapas estruturais condicionadas às diversas fases de reativação de paleoestruturas e retenção por camadas selantes de diabásio. Já no Segundo sistema petrolífero, Irati- Rio Bonito/Pirambóia, ocorre a Geração (G) de gás a partir dos folhelhos permianos betuminosos da Formação Irati, migração principalmente vertical ao longo de falhas transcorrentes e acumulação em arenitos das Formações Rio Bonito e Pirambóia (Figura 32).

Figura 32: Modelo conceitual de estrutura e acumulação para o sistema petrolífero Ponta Grossa-Itararé e Irati- Rio Bonito/Pirambóia (Artur e Soares, 2002).

A Figura 33 apresenta uma seção sísmica interpretada da Bacia do Paraná. Nesta seção, foram identificados os seguintes sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná: Ponta Grossa - Itararé e Irati - Rio Bonito. O primeiro sistema (Ponta Grossa-Itararé) tem sua geradora no topo da Jaguariáiva e reservatório no topo do Campo Mourão, já o segundo sistema petrolífero (Irati- Rio Bonito) tem a geradora no topo do Irati e reservatório no topo do Rio Bonito. A Figura 34 relaciona o tempo geológico com os elementos e processos essenciais dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná.

Figura 33: Seção sísmica interpretada da Bacia do Paraná com o topo de unidades litoestratigráficas relacionadas aos elementos dos sistemas petrolíferos (Catto, 2008 apud ANP). Estruturas do tipo flor e strike-slips confirmam o domínio transpressivo da Bacia.

Figura 34: Carta de eventos dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná (Modificado de Milani e Zalán, 1999).

4.3.2.1. Potenciais Elementos dos Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná

4.3.2.1.1. Ponta Grossa/Itararé

Muitos estudos geológicos e geoquímicos realizados na Bacia do Paraná com a finalidade de definir o potencial de ocorrência de hidrocarbonetos apontam os folhelhos devonianos da Formação Ponta Grossa (Devoniano) como responsáveis pela geração de hidrocarbonetos leves para os reservatórios arenosos do Grupo Itararé (Figura 32 e 35), que correspondem a arenitos glaciogênicos do Permo-carbonífero (Campos *et al.* 1998).

A Formação Ponta Grossa ultrapassa os 600 m de espessura em subsuperfície, com 300 m remanescentes em afloramentos (Milani et al., 2007). Esta formação foi descrita inicialmente no Estado do Paraná, onde é representada por três membros: Jaguariaíva, Tibagi e São Domingos (Lange e Petri, 1967). O Membro Jaguariaíva (inferior), que materializa o afogamento dos sistemas transicionais da porção superior da Formação Furnas, é composto por folhelhos com cerca de 100 m de espessura, contendo lentes de arenito fino com estratificações retrabalhadas por ondas. Os 20 m superiores desse pacote, caracterizam-se pela ocorrência de um folhelho preto laminado, carbonoso, que configura um importante marco de correlação estratigráfica em subsuperfície, além de constituir potencial gerador de hidrocarbonetos gasosos em toda sua área

de ocorrência, no domínio central da Bacia do Paraná. A porção média da Formação Ponta Grossa é representada pelo Membro Tibagi, areno-siltico, refletindo um contexto regressivo de progradação de sistemas deltaicos provenientes da borda nordeste, onde é bastante expressivo o aporte dos termos arenosos (Andrade e Camarço, 1982). Já o Membro São Domingos (superior), composto predominantemente de rochas pelíticas, documenta nova inundação em ampla escala, que fecha o registro devoniano pré-"struniano" da sinéclise (Milani et al., 2007).

Os folhelhos devonianos da Formação Ponta Grossa abrangem quase 2/3 da bacia e estão senis em quase toda essa área. Estudos de geoquímica orgânica revelam que estes folhelhos devonianos são de qualidade média a razoável. Apresentam COT variando entre 1,5 e 2,5%, com picos de 4,6%, sendo a matéria orgânica do tipo II com potencial para geração de gás e condensado. Esses folhelhos exibem níveis supermaturos em grande parte da Bacia devido ao stress térmico causado pelos corpos intrusivos do Mesozóico. Diversas ocorrências de gás e condensado foram identificadas, como o caso da acumulação de Barra Bonita (ANP, 2017).

Os folhelhos da Formação Ponta Grossa caracterizam-se pela predominância de matéria orgânica de origem marinha e/ou mista na porção oeste da bacia, e de origem continental na parte leste. O potencial de geração de hidrocarbonetos (S₂), alcança um máximo de 6,6 mg HC/g de rocha, e o índice de hidrogênio (IH) apresenta baixos valores decorrentes do elevado nível de evolução térmica, que foi confirmado através do uso de reflectância de vitrinitas e técnicas de alteração térmica (geotermômetros) (Silva, 2007).

De acordo com as modelagens geoquímicas, os folhelhos da Formação Ponta Grossa alcançaram a janela de óleo no Eojurássico, com intervalo de maior geração entre o Eocretáceo e o Recente, e entraram na janela de gás entre o Eoterciário e o Recente (ANP, 2017).

O sistema Ponta Grossa/Itararé é caracterizado por apresentar uma trapa estrutural com evidências de estruturas transpressivas de direção NE e seu selo é predominantemente composto por soleiras de diabásio do Magmatismo Serra Geral de Jurássico/Cretáceo (138-127 Ma) (Figura 32), que também forneceu caminhos de migração para o óleo a partir de diques e fraturas relacionadas (Rostirolla et al. 2008; Bereicôa, 2016).

Assim, a migração dos hidrocarbonetos pode ter se dado ao longo dos planos de falhas ou diques de diabásio, ou por movimentos de fluidos em camadas permeáveis, planos de

acamamento e superfícies de discordância. No Campo de Barra Bonita a migração ocorre por contato direto pela erosão por canais glaciais, preenchidos por 14 reservatórios carboníferos, que atingiram os geradores devonianos subjacentes (Figura 35) (ANP, 2017).

Figura 35: Modelo esquemático de acumulação do Campo de Barra Bonita com ilustração das rotas de migração entre geradora e reservatório (Milani e Catto, 1998).

Os arenitos do Grupo Itararé (Neocarbonífero/Eopermiano) e Fm. Aquidauana são os principais reservatórios (ANP, 2017), e suas maiores espessuras preservadas encontram-se na porção centro-norte da bacia, onde atingem mais de 1.300 m (Milani et al., 2007).

Unidades transgressivas recobrendo unidades regressivas constituem bons selos da bacia. Assim, folhelhos intraformacionais constituem selantes, especialmente para reservatórios do Grupo Itararé. Selos não convencionais podem ser formados por vulcânicas da Fm. Serra Geral em alguns segmentos da Bacia do Paraná (ANP, 2017).

De acordo com a ANP (2017), as trapas podem ser estruturas arqueadas, associadas ou não a falhamentos, e que são bem visíveis nas linhas sísmicas mais recentes e de melhor qualidade. Destacam-se também grandes estruturas em flor associadas ao Lineamento Transbrasiliano. Investiga-se, também, trapeamentos estratigráficos ou combinados, associados à paleocanais, comuns na sequência devoniana.

4.3.2.1.2. Irati - Rio Bonito/Pirambóia

O sistema petrolífero Irati - Rio Bonito/Pirambóia (Figura 32) combina geração a partir dos folhelhos permianos betuminosos da Formação Irati e acumulação em arenitos da Formação Rio Bonito/Pirambóia (Campos et al., 1998; Mateus et al., 2014). A Formação Rio Bonito apresenta espessura máxima de cerca de 270m (Milani et al., 2007). Já a Formação Pirambóia tem espessura máxima medida em superfície de cerca de 270 m, observada nas regiões de Anhembí e São Pedro, no Estado de São Paulo. Em subsuperfície apresenta espessura máxima de aproximadamente 350 m (Schneider et al. 1974).

A Formação Irati litoestratigraficamente, encontra-se dividida nos membros Taquaral (pacote inferior) e Assistência (pacote superior). O Membro Taquaral é uma unidade composta por camadas de siltitos e folhelhos cinzento-claro, não betuminosos, por vezes intercalados com lentes de carbonato e nódulos de sílex. Apresenta espessuras de 5 a 10m nas áreas marginais da bacia, podendo atingir 30m nas porções centrais (Hachiro, 1997). A sua deposição possivelmente ocorreu em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas. A laminação paralela é o único tipo de estrutura sedimentar observada (Schneider et al. 1974).

O membro Assistência, que ocupa a metade superior da Formação, inclui intercalações rítmicas de calcário e folhelhos cinza-escuros betuminosos e não betuminosos, que representam notável marco estratigráfico, com extensão ao longo de toda a borda leste da bacia (Hachiro, 1997; Milani et al., 2007; Santos et al., 2009). Apresenta ocorrência generalizada na bacia, com espessuras entre 10 e 20m em afloramentos, podendo atingir 40m nas regiões centrais da mesma. A laminação paralela é a principal estrutura sedimentar observada nos folhelhos. Na porção sul da bacia predominam folhelhos, observando-se para norte um incremento dos níveis carbonáticos, originando ritmitos. Esta alternância rítmica de folhelhos e calcários esteve relacionada com variações climáticas, tendo-se depositado os folhelhos em períodos mais

húmidos e de menor salinidade, e níveis de carbonatos em períodos de maior salinidade e evaporação em consequência de um ambiente mais seco e águas mais rasas (Hachiro 1997).

A Formação Irati apresenta folhelhos muito ricos em matéria orgânica amorfa, propiciando o fenômeno de geração de hidrocarbonetos líquidos. Estudos geoquímicos revelam que nesta Formação, o teor de carbono orgânico total varia de 0,1 a 23%, com média de cerca de 2% (Zalán et al, 1990; Silva, 2007; Milani et al., 2007). Os teores mais altos de carbono orgânico total estão associados aos folhelhos negros betuminosos do Membro Assistência, os quais apresentam predominância de matéria orgânica do tipo I, algal, com tendência a gerar óleo (Zalan et al. 1990; Araújo, 2001; Silva, 2007). O potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) alcança valores de 100 – 200 mg HC/g de rocha. Esta formação apresenta de modo geral, baixo grau de evolução térmica, com exceção do depocentro da bacia, onde pode ter alcançado o início da janela de geração, e das regiões onde sofreram o feito térmico devido à presença de intrusões ígneas (Milani et al., 2007; Silva, 2007). Esta formação foi previamente estimada como Permiano Tardio (Daemon e Quadros, 1970; Schneider *et al.*, 1974; Milani et al., 1994). No entanto, a recente datação de camadas de cinzas vulcânicas indicou uma idade de 278 M.a para esta unidade, colocando-a no *Artinskian* (Permiano Inferior) (Santos et al., 2006). Em geral, estudos mineralógicos revelam que a unidade pelito carbonatada da Formação Irati compõe-se de argilominerais, quartzo, dolomita, calcita, pirita e feldspato (Vieira, et al., 1991; Santos et. al., 2006; Anjos, 2008; Santos et. al., 2009).

A Formação Irati possui um conteúdo fóssil rico e diversificado, incluindo vegetais, vertebrados, invertebrados (por exemplo, insetos, crustáceos, foraminíferos), palinomorfos (principalmente grãos de pólen e esporos) e icnofósseis (Mussa et al., 1980; Oelofsen e Araújo 1983; Pinto e Adami-Rodrigues, 1996 e Premaor et al., 2006). Entre esses fósseis, os mesossaurídeos (Progranosauria) são os mais característicos (sendo representados pelos gêneros *Mesosaurus*, *Stereosternum* e *Brazilosaurus*) e têm sido amplamente utilizados para correlações estratigráficas (Oelofsen e Araújo, 1983). Eles ocorrem em sedimentos da Bacia do Paraná, no Brasil, bem como no Sistema Karoo, na África. É no membro Assistência que são encontrados os abundantes fósseis de mesossaurídeos (Araújo, 2001 e Premaor et al., 2006).

As armadilhas deste sistema podem ser estruturais ou estratigráficas. As rochas selantes possuem origens distintas, acredita-se que em zonas deformadas, soleiras de diabásio atuam

como bons selos, enquanto que, nas regiões mais estáveis, seriam os arenitos argilosos intercalados na sedimentação. Falhas, fraturas e paredes de diques forneceram caminhos de migração para este sistema (Artur e Soares, 2002; Bereicôa, 2016).

Contudo, importa ressaltar que os dados de COT e pirólise revelam que a Formação Irati apresenta altos teores orgânicos e bons potenciais geradores. No entanto, nos pontos de coleta onde há influência térmica de intrusões ígneas, as amostras apresentam baixos valores de COT e baixo potencial gerador. Já a Formação Ponta Grossa apresenta mais baixos teores orgânicos e baixo potencial gerador. Os parâmetros moleculares de maturação revelam que a maioria das amostras da Formação Irati tem baixo grau de evolução térmica (são imaturos) ao passo que as amostras da Formação Ponta Grossa apresentam o mais alto grau de evolução térmica (são supermaturos) (Silva, 2007). A seguir (Tabela 9) são apresentados os Potenciais elementos do sistema petrolífero da Bacia do Paraná.

Tabela 9 - Potenciais elementos dos sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná.

Sistema petrolífero	Formação Geológica (ou Grupo)	Rocha Geradora	Rocha Reservatório	Rocha Selante (ou Capeadora).	Trapas
Ponta Grossa/Itararé	Ponta Grossa	✓			
	Grupo Itararé e Fm. Aquidauana		✓		
	Pelitos das sequências transgressivas associadas			✓	
	Soleiras de diabásio do Magmatismo Serra Geral			✓	
	Trapas estruturais (anticlinal, falhas, ou em flor associados ao lineamento transbrasiliiano)				✓
	Trapas estratigráficas ou mistas (combinadas)				✓ ?
	Itararé	✓			
Itararé - Rio Bonito/Pirambóia	Rio Bonito/Pirambóia		✓		
	Arenitos argilosos intercalados na sedimentação			✓	
	Soleiras de diabásio do Magmatismo Serra Geral			✓	
	Trapas estruturais (anticlinal ou falhas)				✓
	Trapas estratigráficas				✓

4.4. Geologia Local

Na região de Goiás e Mato Grosso, a Formação Irati tem uma espessura média de 40 m (Vieira et al., 1991 e Mendes et al., 1996) e o teor de carbono orgânico total varia de 0,04 a 3,31 % (Silva, 2007). Esta unidade aflora entre os municípios de Montividiu - Estado de Goiás, a leste, e de Alto Garças - Estado de Mato Grosso, a oeste. Nesta região, ocorre a exploração das rochas carbonáticas da Formação Irati, que são usadas na agricultura como corretivo de solo. Localmente, esta formação tem um contato inferior discordante sobre a Formação Aquidauana ou Palermo.

O Membro Taquaral (Inferior), com cerca de 10 a 15 m, exhibe contato com a Formação Aquidauana tanto em afloramentos, em Portelândia, como em testemunhos de sondagem, em Portelândia e Montividiu (Anjos, 2008). Descrito nos testemunhos de sondagem de Montividiu (Rodrigues, 2001), esse membro é caracterizado por apresentar um argilito de cor branca, rósea a vermelha com intercalações de calcita e chert. Na região de Portelândia, tem a base constituída por um conglomerado fino polimítico e, para o topo, grada para arenito fino cinza esverdeado, seguido de siltito cinza esverdeado. O contato inferior do Membro Taquaral com a Formação Aquidauana é marcado por uma inconformidade erosional.

No presente estudo, três pedreiras foram identificadas no Estado de Goiás, nomeadamente: Pedreira Elba Calcário, em Montividiu; Rio Verde, em Caiapônia; e Pedreira Sugal, em Perolândia. Já em Mato Grosso, o trabalho incluiu apenas a Pedreira Mentel, situada no Município de Alto Garças. Nessas pedreiras, as frentes de lavra atingem cerca de 30m do pacote sedimentar Irati, que inclui por vezes intercalações de soleiras de diabásio, que contribuíram na maturação da matéria orgânica nos folhelhos. O trabalho realizado nessas pedreiras consistiu na descrição das formações geológicas expostas nas diferentes frentes de lavra/afloramentos e na coleta de amostras de folhelhos negros betuminosos do membro assistência da Formação Irati.

Nas frentes de lavra da região, o Membro Assistência, apresenta uma espessura máxima de cerca de 30m. Este Membro inclui intercalações rítmicas de calcário dolomítico creme a cinza escuro ou rosado e folhelhos cinza a preto betuminosos e não betuminosos, com predomínio de rochas carbonáticas na base e pelitos no topo, com uma maior variedade de fácies. A cor cinzenta

escura deve-se a matéria orgânica e baixa taxa de oxidação que ocorreu em um ambiente de efetiva restrição à circulação de águas (Milani et al., 2007, Anjos, 2008 e Santos et. al., 2009).

Na parte superior, o Membro Assistência tem um contato concordante ou erosivo com o pacote sedimentar da Formação Corumbatai, que é composto de arenitos com intercalações de pelitos (siltitos/folhelhos cinza - escuros) com contribuição carbonática e coloração cinza a avermelhada (Milani et al., 2007; Anjos, 2008 e Santos et. al., 2009).

Pedreira Elba Calcário (Município de Montevidiu)

Nesta pedreira, o corte da frente de lavra expõe uma sequência sedimentar do Membro Assistência com cerca de 28 m de espessura. Nesta sequência, três fácies foram descritas: fácies carbonática dolomítica (na base) com cerca de 7 m de espessura, fácies pelítica superior com cerca de 16 m de espessura e fácies carbonática rosada (no topo) com cerca de 5 m de espessura. Essas fácies apresentam camadas de rochas carbonáticas e folhelhos cinza - escuro com estratificação plano-paralela, alto teor de matéria orgânica e algumas fraturas. Localmente as rochas carbonáticas apresentam pirita.

A fácies carbonática dolomítica (na base) é caracterizada por apresentar interestratificação de bancadas de calcário dolomítico creme de 50 a 100 cm de espessura com lâminas e camadas de até 2 cm de folhelhos cinza escuro e argilito preto (Figura 36). Esta fácies é sobreposta pela fácies pelítica superior (Figura 37), composta por intercalações de folhelhos negros com dolomito creme. A fácies pelítica superior apresenta camadas de até 40 cm de espessura de folhelhos negros, separados por bancadas de até 20 cm de espessura de dolomito creme. Esta fácies inclui intercalações de duas soleiras de diabásio de Jurássico/Cretáceo (Fm. Serra Geral), que cortam paralelamente as camadas de folhelhos, tendo influenciado significativamente na maturação da matéria orgânica. As duas soleiras apresentam possança fortemente variável ao longo de toda a extensão do afloramento, atingindo um máximo de cerca de 40 cm (Figura 37). Na zona de contato, a instalação destas soleiras de diabásio contribuiu fortemente na recristalização e/ou silicificação dos níveis carbonáticos, assim como em perda de laminação dos níveis de folhelho mais próximos às mesmas. Localmente, ocorre a

interestratificação de bancada de arenito amarelo acastanhado de cerca de 30 cm de espessura com pelito cinza escuro de cerca de 20 cm, marcando o limite da fácies pelítica superior.

O ambiente deposicional é golfo/marinho (Santos et al., 2006; Santos et al., 2009), onde em períodos de calmaria depositou-se silte/argila e matéria orgânica, e em períodos de turbulência depositou-se calcário/areia. Assim, o ambiente de deposição era calmo, mas com algumas perturbações. A fácies carbonática rosada (Figura 37) constitui o topo do Membro Assistência e caracteriza-se por apresentar interestratificação de camadas de rochas carbonáticas rosadas com níveis de folhelhos de cor avermelhada. As bancadas de dolomito rosado de 20 a 50 cm de espessura são intercalados por lâminas e camadas de folhelho avermelhado de até 2 cm de espessura.

Figura 36: Ilustra fácies carbonática dolomítica (na base do Membro Assistência) na Pedreira Elba calcário, em Montividiu. Coordenadas: Latitude S17o19'38,7"/ Longitude W051o12'58,8"; Elevação: 744m; Azimute: SW.

Figura 37: Fácies Pelítica Superior e Carbonática Rosada (no topo) do Membro Assistência em Montividiu (Pedreira Elba calcário). Localmente, observam-se as soleiras de diabásio de Jurássico/Cretáceo que cortam a sequência sedimentar Irati. Coordenadas: Latitude S17°19'38,7"/ Longitude W051°12'58,8"; Elevação: 744m; Azimute: SW.

Nesta pedreira, as Figuras 38 e 39 abaixo evidenciam intrusões de soleiras de diabásio com aproximadamente 8 e 70 cm de espessura, respectivamente. As soleiras encontram-se entre as intercalações de camadas de calcário contendo pirita e camadas de folhelhos cinza escuro.

Figura 38: Ilustra camadas de calcário com pirita, intercaladas com camadas de folhelhos cinza escuro e intrudidas por soleira básica, em Montividiu (Pedreira Elba calcário). Coordenadas: Latitude S17°19'38,7''/ Longitude W051°12'58,8''; Elevação: 744m; Azimute: SW.

Figura 39: Ilustra soleira de diabásio de Jurássico/Cretáceo que corta a sequência sedimentar de Fácies Pelítica Superior, em Montividiu (Pedreira Elba calcário). Coordenadas: Latitude S17°19'38,7''/ Longitude W051°12'58,8''; Elevação: 744m; Azimute: SW.

Pedreira Rio Verde (Município de Caiapônia)

Nesta pedreira, a frente de lavra expõe uma parede com cerca de 27,5 m de altura (Figura 40). Esta parede apresenta duas fácies distintas do Membro Assistência da Formação Irati. A primeira fácies, carbonática dolomítica, tem cerca de 7,5 m de espessura e é composta por calcário dolomítico creme. A segunda fácies (Figura 40 e 41), pelítica superior, tem cerca de 7 m de espessura e apresenta intercalações rítmicas de calcário dolomítico creme e folhelhos cinza escuro. A espessura do folhelho varia de 8 a 40 cm e a de calcário varia de 8 a 30 cm. Localmente, no topo desta fácies (Figura 40), ocorrem rochas pelíticas esverdeadas (argilito verde) com cerca de 3m de espessura e que são intrudidas por uma soleira básica de cerca de 10 m de espessura que imprime efeitos térmicos nas rochas sedimentares hospedeiras. As camadas de rochas carbonáticas e folhelhos cinza escuro apresentam estratificação plano-paralela e sem fraturamento. Os folhelhos apresentam estruturas laminares paralelas e alto teor de matéria orgânica. Localmente, camadas de calcário contém pirita.

Figura 40: Sequência sedimentar em Caiapônia (Pedreira Rio Verde). A parede tem cerca de 27,5 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°14'35,2''/ Longitude W051°29'31,5''; Elevação: 850m; Azimute: NW.

Figura 41: Parede expondo a Fácies Pelítica Superior do Membro Assistência da Formação Irati em Caiapônia (Pedreira Rio Verde). Os folhelhos cinza esuro exibem estruturas laminares paralelas. Neste ponto a parede tem cerca de 3m de altura. Coordenadas: Latitude S17°14'35,2''/ Longitude W051°29'31,5''; Elevação: 850m; Azimute: NW.

Pedreira Socal (Município de Perolândia)

A pedreira de calcário expõe uma sequência sedimentar de cerca de 14 m de altura (Figura 42). Nesta sequência, duas fácies principais do membro Assistência foram identificadas: uma fácies carbonática dolomítica de cerca de 7 m de espessura (na base) e outra pelítica superior de cerca de 3 m de espessura (no topo).

A fácies carbonática dolomítica é caracterizada por apresentar intercalações de camadas de 30 a 60 cm de calcário dolomítico creme com lâminas e camadas de 2 a 10 cm de folhelho cinza escuro (Figura 43).

A fácies pelítica superior sobrepõe-se à anterior e é caracterizada pelo predomínio de folhelhos cinza escuro de 6 a 12 cm de espessura, intercalados com calcário dolomítico creme de cerca de 10 a 20 cm de espessura (Figura 42). As camadas apresentam estratificação plano-paralela e do tipo *hummocky*, alto teor de matéria orgânica, muitas fraturas verticais e localmente contém pirita. Os folhelhos exibem estruturas laminares paralelas e localmente contém sílex. Da base para o topo, o corte da frente de lavra evidencia uma diminuição na espessura das rochas carbonáticas e um aumento na espessura dos folhelhos.

No topo, a fácies pelítica superior tem um contato erosivo com pacote sedimentar da Formação Corumbatai. O pacote tem cerca de 4 m de altura e é constituído por intercalações de arenitos e pelitos com contribuição carbonática e coloração cinza a avermelhada (Figura 42).

Figura 42: Fácies Carbonática Dolomítica (na base) e pelítica superior (no topo) do Membro Assistência e Formação Corumbatai em Perolândia (Pedreira Socal). A parede tem cerca de 14 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°28'37,6''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 747 m; Azimute: NE.

Figura 43: Fácies Carbonática Dolomítica (na base) do Membro Assistência em Perolândia (Pedreira Socal). A parede tem cerca de 7 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°28'37,6''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 747 m; Azimute: NE.

Numa outra frente da pedreira, foi possível observar uma parede com cerca 7,4 m de altura (Figura 44). A parede é composta por cerca de 5,0 m da fácies pelítica superior, que também é caracterizada por intercalações de folhelhos cinza escuro de 6 a 12 cm de espessura com calcário dolomítico creme de cerca de 10 a 20 cm de espessura (Figura 44 e 45). No topo, a fácies pelítica superior tem um contato erosivo com o pacote sedimentar da Formação Corumbatai de cerca de 2,4 m de altura, constituído por intercalações de arenitos e pelitos com contribuição carbonática e coloração cinza a avermelhada, conforme ilustra a Figura 44.

Figura 44: Parede expondo a Fácies pelítica superior (no topo) do Membro Assistência e Formação Corumbataí em Perolândia (Pedreira Sucal). Neste ponto a parede tem cerca de 7,4 m de altura. Coordenadas: Latitude S17°28'32,3''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 748 m; Azimute: NE.

Figura 45: Fácies pelítica superior (no topo) do Membro Assistência em Perolândia (Pedreira Socal). Ilustra intercalações de folhelhos cinza esuro com dolomito creme e localmente contém pirita. Coordenadas: Latitude S17°28'32,3''/ Longitude W052°03'33,7''; Elevação: 748 m; Azimute: NE.

Pedreira Mentel (Município de Alto Garças)

Nesta pedreira, a frente de lavra expõe uma parede de fácies carbonática rosada (Figura 46). A parede tem cerca de 20 m de altura e é composta por ritmitos com predominância de bancos de calcário dolomítico rosado intercalados com níveis de folhelhos não betuminosos, de cor avermelhada a cinza. As camadas sedimentares apresentam estratificação plano-paralela, sem fraturamento e sem pirita. Os folhelhos exibem estruturas laminares paralelas.

A parede apresenta duas camadas distintas pertencentes ao Membro Assistência da Formação Irati. A primeira camada tem cerca de 14 m de espessura e consiste em intercalações centimétricas de bancos de calcário dolomítico rosado de cerca de 30 cm de espessura com camadas de folhelhos não betuminosos de cor avermelhada a cinza de até 5 cm de espessura.

A segunda camada (no topo) tem cerca de 6 m de espessura e é composta por intercalações de bancos de calcário dolomítico rosado de até 3 m de espessura com rochas pelíticas de cor avermelhada a cinza de 15 a 30 cm de espessura.

Figura 46: Fácies Carbonática Rosada em Alto Garças (Pedreira Mentel). Coordenadas: Latitude S16o55'59,9''/ Longitude W053o30'39,6''; Elevação: 816 m; Azimute: SE.

5. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

5.1. Análise de COT e Pirólise *Rock-Eval*

5.1.1. Preparação das Amostras para COT e Pirólise *Rock-Eval*

O fluxograma apresentado na Figura 47 abaixo mostra as etapas seguidas na preparação das amostras para análises de carbono orgânico total (COT) e pirólise *Rock - Eval*. Com exceção do procedimento prévio de pulverização das amostras, que teve lugar no Laboratório de Caracterização de Rochas de Sistemas Petrolíferos (LABPETRO) do IEE/USP, esta etapa de trabalho foi realizada no laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ).

Figura 47: Fluxograma das etapas de preparação de amostras para carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval.

Para a determinação da porcentagem de COT e dados da pirólise *Rock - Eval*, foram separadas, em cada amostra (Figura 10), aproximadamente 12 gramas de folhelho (Figura 48), seguindo para o processo de secagem numa estufa por 12h a 43 °C. Após a secagem, as amostras foram submetidas a uma preparação que consistiu na britagem para fragmentação e pulverização, utilizando o moinho FRITSCH Pulverisette 2 (Figura 49). Após esta etapa, o material foi submetido a uma peneira de 115 mesh com abertura de 0,125 mm, que possibilitou a obtenção de partículas de aproximadamente 131 μm . O pó obtido do processo foi armazenado em frascos identificados de acordo com o ponto de coleta da amostra (Figura 50).

Figura 48: Pesagem e separação de amostra para análises de COT e Rock-Eval.

Figura 49: Fragmentação e pulverização das amostras com base no moinho FRITSCH Pulverisette 2 e uma peneira de 115 mesh, com abertura de 0,125 mm.

Figura 50: Frascos de amostras fragmentadas e pulverizadas (FS-02; FS-03; FS-04; FR-02; FR-05; FR-06; FE-03; FE-04; E FE-05) para análises de COT e pirólise *Rock - Eval*.

5.1.2. Análise de COT (%)

Para a análise de COT, 250 mg em cada amostra pulverizada (Figura 50) foram acondicionadas em barquinhas de cerâmica porosa de massa conhecida e colocadas numa bandeja (Figura 51), seguindo posteriormente para a capela, onde por um período de 24h ficaram sob ataque de 200 ml de ácido clorídrico ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 1:1) a fim de se liberar o carbono inorgânico (na forma de carbonato) (Figura 52); sobre as amostras adicionou-se 2 a 3 gotas de etanol, que é utilizado para diminuir a velocidade da reação. Após esta etapa, as amostras foram submetidas a processos de lavagem, secagem, pesagem do resíduo insolúvel (RI) e análise do carbono orgânico total (COT). A lavagem foi feita primeiramente com água destilada quente ($\approx 100^\circ\text{C}$), para remoção de dolomita persistente e eliminação de cloretos potencialmente formados aquando do ataque com HCl, e depois com água destilada à temperatura ambiente até se atingir a neutralidade da solução, verificada com papel indicador universal a cada lavagem (Figura 53). A secagem das amostras foi realizada numa estufa a uma temperatura de aproximadamente 70 a 80 $^\circ\text{C}$ (Figura 54). Depois da secagem, seguiu-se a pesagem do resíduo insolúvel (RI) (Figura 55) de forma a obter o peso da amostra descarbonatada. O RI corresponde à fração da amostra não eliminada pelo ataque ácido, admitindo eliminação total dos carbonatos durante a acidificação; este parâmetro foi determinado pela seguinte fórmula: $\text{RI} = (\text{MRI} / \text{Mi}) \times 100$, onde MRI corresponde à massa do resíduo insolúvel (massa da amostra descarbonatada) e Mi à massa inicial da amostra.

Figura 51: Pesagens e acondicionamento das amostras em barquinhas de cerâmica de fundo poroso.

Figura 52: Acidificação das amostras (HCl 1:1).

Figura 53: Lavagem do resíduo insolúvel (RI) e carbonatos com água destilada.

Figura 54: Secagem do resíduo insolúvel (RI).

Figura 55: Pesagem do resíduo insolúvel (RI).

A determinação da porcentagem de COT foi realizada no aparelho LECO SC - 632 de carbono/enxofre (Figura 56), no qual em atmosfera inerte a 1350 °C houve a combustão total do resíduo insolúvel (RI) de cada amostra e a medida das quantidades de CO_2 e SO_2 liberados por meio de um detector de célula de infravermelhos, que expressa, em porcentagem de peso relativo à amostra original, os teores de carbono orgânico e enxofre. A realização de análises duplicadas e de padrões internacionais, foi a medida adoptada para o controle de qualidade dos resultados analíticos.

Figura 56: Equipamento para determinação de COT e teor de enxofre (aparelho LECO SC – 632).

5.1.3. Análise de Pirólise *Rock - Eval*

A partir dos resultados obtidos acima de 1% de COT, foram selecionadas 6 amostras pertencentes às pedreiras de Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05) para análise da pirólise *Rock - Eval*. A técnica de pirólise *Rock - Eval* foi utilizada para determinar o tipo de matéria orgânica nas rochas e o nível de maturação, bem como o potencial de geração de hidrocarbonetos das mesmas. Para tal, foi utilizado o pirolisador *Rock Eval 6* (Figura 57). O aparelho é constituído por dois fornos, um de pirólise e outro de combustão (oxidação). O forno de combustão não foi utilizado no presente estudo, uma vez que é geralmente usado para estudar carbonatos. A combustão ocorre a uma temperatura de 1200 °C e permite determinar os voláteis de carbonato (CO e CO₂), que são detetados pelas células de infravermelho.

Figura 57: Equipamento de Pirólise Rock – Eval 6.

A técnica de pirólise *Rock - Eval*, desenvolvida pelo Instituto Francês de Petróleo, permite determinar os parâmetros para a correlação das razões H/C e O/C, provenientes da

análise elementar com os parâmetros IH e IO provenientes das análises de pirólise *Rock - Eval* (Espitalié et al. 1977). A pirólise continua com um programa de temperatura isotérmica de 300 °C a 650 °C em uma atmosfera inerte de Hélio com um aumento de 25 °C/min até 650 °C.

Neste contexto, em cada amostra pulverizada, 60 a 70 mg foram pesadas e submetidas ao aparelho para a obtenção dos dados de pirólise *Rock - Eval*. As amostras foram aquecidas na ausência de oxigênio, em atmosfera de Hélio inerte. Os hidrocarbonetos e o CO₂ liberados foram quantificados por detectores de infravermelho. A libertação dos voláteis ocorreu em três faixas de temperaturas diferentes e crescentes, que permitiram a obtenção dos seguintes parâmetros da pirólise *Rock - Eval*: o pico S1 (abaixo de 300 °C), que representa os hidrocarbonetos livres gerados na rocha e que encontram-se presentes na rocha geradora; o S2 (300 a 650 °C), que representa os hidrocarbonetos derivados pelo craqueamento térmico primário da matéria orgânica, isto é, corresponde a quantidade de hidrocarbonetos ainda não liberados da rocha geradora por processos naturais (representa o potencial residual de hidrocarbonetos); o S3 (acima de 650 °C), o qual relaciona o dióxido de carbono (CO₂) liberado durante a pirólise *Rock - Eval*, representando a quantidade de oxigênio presente no querogênio; a temperatura mais alta (T_{máx} - temperatura máxima) para gerar uma quantidade máxima de hidrocarbonetos durante a pirólise, que corresponde àquela em que ocorre o pico S2. O valor de T_{max} é um parâmetro de maturidade e corresponde à temperatura à qual a quantidade máxima de hidrocarbonetos é libertada da degradação térmica do querogênio, ou seja, representa a temperatura na qual ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos durante a maturação ou evolução térmica da matéria orgânica. É usado como um indicador da maturidade térmica da rocha.

Os processos de geração e maturação de hidrocarbonetos são altamente controlados pelo tempo, temperatura, pressão e profundidade de soterramento. Portanto, as temperaturas experimentais foram fixadas acima das condições normais de subsuperfície, de modo que uma reação apreciável para a geração de hidrocarbonetos ocorresse em um tempo razoavelmente curto e a quantidade de hidrocarbonetos gerados em relação ao potencial total da rocha geradora fosse estimado.

5.2. Difração de Raios-X (DRX)

O procedimento analítico consistiu na preparação de amostra total e posterior análise via difração de raios-X (DRX). Para tal, as amostras já moídas, no total de nove (Figura 50), foram entregues e renumeradas pelo Laboratório de Caracterização de Rochas de Sistemas Petrolíferos (LABPETRO) do IEE/USP, conforme indicado na Tabela 10. O pó de cada amostra foi homogeneizado manualmente com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e uma alíquota dele foi prensada sobre porta amostra pela técnica da prensagem de pó (Moore & Reynolds, 1997). Cada porta amostra com o pó prensado foi identificado com a numeração dada pelo laboratório e essa numeração aparece no difratograma de raios - X.

Tabela 10 - Renumeração das amostras.

Nome da amostra	Numeração da amostra no laboratório
FE-03	682
FE-04	683
FE-05	684
FR-02	685
FR-05	686
FR-06	687
FS-03	688
FS-04	689
FS-05	690

Para análise via difração de raios-X (DRX) foi utilizado um Difrátômetro Bruker D8 Advance com detector LYNXEYE XE e sistema theta-theta.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Pontos de Amostragem

Figura 58: Mapa geológico da área de estudo ilustrando a localização dos pontos onde foram coletadas as amostras deste trabalho e a localização aproximada dos pontos onde foram coletadas as amostras de Silva (2007). Fonte: Modificado de CPRM (2018).

A Tabela 11 apresenta a descrição completa da localização de todos os pontos de coleta de amostras da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso.

Tabela 11 - Localização de todos os pontos de amostragem da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso.

Ponto	Amostra	Estado	Município	Local de amostragem	Fonte
1	FE-03	GO	Montevidiu	Pedreira Elba Calcário no Município de Montevidiu (GO)	Neste Trabalho
	FE-04	GO	Montevidiu	Pedreira Elba Calcário no Município de Montevidiu (GO)	Idem
	FE-05	GO	Montevidiu	Pedreira Elba Calcário no Município de Montevidiu (GO)	Idem
2	FR-02	GO	Caiapônia	Pedreira Rio Verde no Município de Caiapônia (GO)	Idem
	FR-05	GO	Caiapônia	Pedreira Rio Verde no Município de Caiapônia (GO)	Idem
	FR-06	GO	Caiapônia	Pedreira Rio Verde no Município de Caiapônia (GO)	Idem
3	FS-03	GO	Perolândia	Pedreira Sucal em Perolândia (GO)	Idem
	FS-04	GO	Perolândia	Pedreira Sucal em Perolândia (GO)	Idem
	FS-05	GO	Perolândia	Pedreira Sucal em Perolândia (GO)	Idem
4	05-064	GO	Perolândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (GO)	Silva (2007)
5	05-065	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
	05-066	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
	05-067	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
	05-068	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
6	05-069	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
7	05-070A	MT	Araguainha	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)	Idem
	05-070B	MT	Araguainha	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)	Idem
	05-071	MT	Araguainha	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)	Idem
8	05-073	MT	Alto Garças	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Alto Garças (MT)	Idem
9	05-079A	MT	Guiratinga	Cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (MT)	Idem
	05-079B	MT	Guiratinga	Cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (MT)	Idem
	05-079C	MT	Guiratinga	Cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (MT)	idem

6.2. Análises Mineralógicas

As interpretações dos difratogramas de raios-X de rocha total das amostras selecionadas revelaram que carbonatos (calcita e dolomita), silicatos (quartzo, feldspato plagioclásio, esmectita, argilomineral interestratificado do tipo illita/esmectita, mica e clorita) e sulfetos (pirita) estão presentes nas amostras analisadas, distribuindo-se geralmente de forma heterogênea entre elas (Figura 59, Tabela 12), conforme a seguir descrito.

Figura 59: Difratogramas de raios-X de rocha total das amostras analisadas [FE-03 (682), FE-04 (683), FE-05 (684), FR-02 (685), FR-05 (686), FR-06 (687), FS-03 (688), FS-04 (689) e FS-05 (690)]. Os minerais foram identificados pelos seguintes picos: 3,03 Å para a calcita; 2,89 Å para a dolomita; 3,34

e 4,25 A° para o quartzo; 3,15 A° para feldspato plagioclásio (provavelmente albita); 15,4 A° para a esmectita; 9,5 A° para argilomineral interestratificado do tipo illita/esmectita; 9,98 A° para a mica; 14 e 7 A° para clorita; e 2,71 A° para a pirita. Legenda: Ca – calcita, Do – dolomita, Q – quartzo, Pl – feldspatos plagioclásio (provavelmente albita), Es – esmectita, Cl – clorita, I/Es – interestratificado de illita/esmectita, M – mica, Pi – Pirita.

Tabela 12 - Composição mineralógica dos folhelhos. As colunas destacadas em cinza com a mesma tonalidade assinalam folhelhos com composição mineralógica similar. Legenda: Ca – calcita, Do – dolomita, Q – quartzo, Pl – feldspatos plagioclásio (provavelmente albita), Es – esmectita, Cl – clorita, I/Es – interestratificado de illita/esmectita, M – mica, Pi – Pirita. Classificação semi-quantitativa: pouco abundante (+), abundante (++), muito abundante (+++).

Nome da amostra	Numeração no Laboratório	Carbonatos		Silicatos						Sulfetos
		Ca	Do	Q	Feldspato	Es	Cl	I/Es	M	Pi
					Pl (Ab)					
FE-03	682		X (+)	X (+++)	X (+)	X (+++)			X (+)	X (+)
FE-04	683	X (+)	X (+)	X (+++)		X (+++)			X (+)	X (+)
FE-05	684		X (+)	X (+++)	X (+)	X (++)			X (+)	X (+)
FR-02	685			X (++)	X (+)	X (++)		X (+)		
FR-05	686	X (+)			X (+)	X (+++)			X (+)	
FR-06	687	X (+)			X (+)	X (+++)			X (+)	
FS-03	688		X (+)	X (+++)	X (+)	X (+++)	X (+)			X (+)
FS-04	689		X (+)	X (+++)	X (+)	X (+++)	X (+)			X (+)
FS-05	690	X (+)	X (+)	X (+++)	X (+)	X (+++)	X (+)		X (+)	X (+)

De modo geral, as análises de difratometria de raios-X (DRX) de rocha total indicam que, o quartzo (ausente apenas nas amostras FR-05 e FR-06) e a esmectita (presente em todas as amostras) são os minerais mais abundantes na área de estudo, seguidos pela mica (ausente nas amostras FR-02, FS-03 e FS-04), albita (ausente apenas na amostra FE-04), pirita (ausente nas amostras FR-02, FR-05 e FR-06) e dolomita (ausente nas amostras FR-06, FR-05 e FR-02), por vezes calcita (ausente nas amostras FE-03, FE-05, FR-02, FS-03 e FS-04) e clorita (ausente nas amostras FE-03, FE-04, FE-05, FR-02, FR-05 e FR-06), e raramente o argilomineral interestratificado do tipo illita/esmectita (presente apenas na amostra FR-02).

6.3.1. Análise do Carbono Orgânico Total e Resíduo Insolúvel

A cor cinza escuro a preto das amostras de folhelho da Formação Irati estudadas indica alto conteúdo de matéria orgânica. Os resultados obtidos pela análise do COT (Figura 60) apresentam valor máximo de 3,52%, permitindo caracterizar um bom potencial de geração dos hidrocarbonetos para as amostras analisadas.

Figura 60: Distribuição dos valores de Carbono Orgânico Total (COT%) para as amostras coletadas e dados adquiridos de amostras de folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso (vide Tabela 13 para fonte das amostras).

Os teores de COT nas amostras analisadas (Figura 60) variam de 0,04 a 3,52%. Amostras submetidas à pirólise *Rock - Eval* (com COT > 1%) apresentam valores no intervalo entre 1,61 a 3,52%, revelando um bom potencial de geração dos hidrocarbonetos para as amostras analisadas.

Geralmente, a variação no conteúdo de COT é causada devido a variações climáticas durante a deposição dos sedimentos, decomposição, efeito de intemperismo e/ou maturação térmica com o soterramento.

Assim, os valores de COT consideravelmente baixos podem estar relacionados a processos de diagênese pós-deposicionais, que com o aumento da pressão e temperatura com profundidade de soterramento, causaram alteração térmica da matéria orgânica que pode ter levado à variação (diminuição) do COT, ou seja, a perda de carbono orgânico pode ter sido devido à maturação, geração de hidrocarbonetos e expulsão. Estudos anteriores sugeriram fortemente que tais diferenças se devem à conversão de matéria orgânica em hidrocarbonetos no subsolo. Por exemplo, os valores da reflectância da vitrinite (R_o) de 0,75% e 0,81% para as amostras 05-068 e 05-073 (Tabela 13), revelam um querogênio maduro, ou seja, esses folhelhos alcançaram o pico de geração de óleo. Isso pode justificar o fato dessas amostras apresentarem valores de COT consideravelmente baixos, 0,49% e 0,69%, respectivamente.

Além disso, na área de estudo, os valores de COT consideravelmente baixos também podem ser explicados em função do intenso magmatismo ocorrido durante o Mesozóico (Jurássico/Cretáceo), que se traduziu na bacia por espessas coberturas de lavas, redes de diques e vários níveis de soleiras de diabásio, que promoveram o craqueamento da matéria orgânica diminuindo seus valores em relação às quantidades originais.

Os dados obtidos na análise do resíduo insolúvel, RI (%), apresentam valores acima de 60%, representando folhelhos (Figura 61).

Figura 61: Distribuição dos valores do RI (%) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas.

6.3.2. Análise da Pirólise *Rock - Eval* e COT (%)

6.3.2.1. Avaliação do Grau de Preservação da Matéria Orgânica

O ambiente empobrecido em oxigênio ou anóxico, e de baixa energia é o melhor meio de preservação da matéria orgânica. Da análise do teor de enxofre (Figura 62), observa-se que os valores mais baixos de enxofre (S%) da ordem de 0,05 % correspondem aos de COT mais baixos, entre 0,48 a 0,56%, sugerindo amostras que possivelmente estiveram expostas a oxidações, sendo mais provável que tenham sofrido craqueamento térmico devido à aproximação de corpos intrusivos de Jurássico/Cretáceo.

Figura 62: Distribuição dos valores de S (%) e COT (%) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas.

A Figura 63 demonstra o gráfico gerado, relacionando os índices de hidrogênio (IH) com os teores de carbono orgânico total (COT%). O gráfico permitiu avaliar o estado de preservação da matéria orgânica relacionando os teores de carbono orgânico total com potencial de geração de hidrocarbonetos.

Figura 63: Relação entre os teores de carbono orgânico total (COT%) e os valores de índice de hidrogênio (IH) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas.

Amostras de folhelhos negros com boas condições de preservação da matéria orgânica, ou seja, amostras com matéria orgânica como tendo sido depositada em ambiente redutor (ambiente anóxico) tendem a apresentar valores de índice de hidrogênio superiores conforme crescem os teores de carbono orgânico total (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B). Nessas amostras os valores mais altos de COT tendem a coincidir com valores mais altos de IH. Por outro lado, observa-se uma relação inversa: amostras que a matéria orgânica esteve possivelmente exposta a oxidações por craqueamento térmico (FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069), influenciadas termicamente por intrusões de diabásio de Jurássico/Cretáceo, apresentam valores muito baixos de IH (valores iguais ou próximos a zero) embora tenham valores altos de teores de carbono orgânico total, indicando más condições de preservação da matéria orgânica, e consequentemente não tem nenhum potencial para geração de óleo ou gás. Além disso, valores iguais à zero de IH dessas amostras (FS-03, FS-04 e FS-05), indicam um estágio avançado de

maturação da matéria orgânica, especificamente a supermaturação, caracterizada por degradação dos hidrocarbonetos gerados nas fases anteriores (fácies xisto-verde).

6.3.2.2. Avaliação do Potencial Genético (PG)

Valores de potencial genético e avaliação da rocha geradora do Irati são mostrados na Tabela 14. O PG médio das amostras estudadas é de 11,59 mg HC/g de rocha variando de zero a 71,54 mg HC/g de rocha. De modo geral, a maioria das amostras estudadas neste trabalho (FE-03, FE-04 e FE-05) e por Silva (2007) (05-064 e 05-079B) apresentam um bom e excelente potencial genético $[(S1+S2) > 6 \text{ mg HC/g de rocha}]$, isto é, são rochas geradoras com bom a excelente potencial de geração de hidrocarbonetos. O potencial genético máximo de 71,54 mg HC/g de rocha foi observado na amostra 05-064 pertencente a cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia, e representa um excelente potencial genético. As amostras da Pedreira Sugal (FS-03, FS-04 e FS-05) e da cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069) apresentam um mau potencial genético $[(S1+S2) \sim 0,00 \text{ mg HC/g de rocha}]$, e conseqüentemente não podem gerar nem óleo e nem gás. O gráfico entre PG e COT ilustra que as amostras têm um potencial de geração de hidrocarbonetos mau, bom a excelente (Figura 64).

Tabela 14 - Potencial de geração das amostras estudadas.

Amostras	PG (mg HC/g de rocha)			Avaliação
	mínimo	máximo	média	
Folhos negros da Formação Irati	0,00	71,54	11,59	Bom

Figura 64: Gráfico do Potencial Genético (PG) versus COT(%).

6.3.2.3. Avaliação do Potencial Residual (S2)

O parâmetro S2 (mg HC/g de rocha) da pirólise *Rock - Eval*, é utilizado como estimativa do potencial de geração de hidrocarbonetos a partir do craqueamento do querogênio. Esse parâmetro apresenta valores que variam de 0,00 a 63,13 mg HC/g de rocha. As amostras FE-03, FE-04, FE-05 e 05-079B mostram valores que variam de 5,13 a 10,11 mg HC/g de rocha, indicando um bom potencial petrolífero. A amostra 05-064 apresenta um excelente potencial petrolífero, com o maior valor de S2 encontrado, 63,13 mg HC/g de rocha. Nas amostras FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069 foram encontrados valores de S2 que variam de 0,00 a 0,05 mg HC/g de rocha, sendo considerado como um mau potencial petrolífero (Tabela 13).

O gráfico entre os teores de carbono orgânico total (COT%) e os valores do potencial gerador residual (S2) da pirólise *Rock - Eval* foi interpretado para determinar o potencial residual de geração de hidrocarbonetos das amostras analisadas (Figura 65). Em geral, como reflexo de

boa preservação da matéria orgânica no sistema, quanto maior é o teor de COT, maior é a quantidade de hidrocarbonetos (óleo ou gás) que a rocha analisada teria condição de produzir através da diagênese caso fosse submetida às condições de temperatura e soterramento adequadas para a maturação da matéria orgânica (S_2). Neste contexto, a maioria das amostras estudadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) mostram essa tendência de proporcionalidade direta e linear, onde a quantidade de hidrocarbonetos (óleo ou gás) gerados (S_2) aumenta com o aumento do teor de COT, e consequentemente apresentam bom (FE-03, FE-04, FE-05 e 05-079B) a excelente (05-064) potencial residual de geração de hidrocarbonetos. No entanto, amostras cuja matéria orgânica esteve possivelmente exposta a oxidações (FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069) por influência térmica das intrusões de diabásio de Jurássico/Cretáceo, não apresentam nenhum potencial residual para geração de óleo ou gás ($S_2 \sim 0,00$ mg HC/g de rocha) devido ao provável craqueamento térmico da matéria orgânica em consequência do calor proveniente destas intrusões ígneas.

Figura 65: Relação entre COT (%) e S_2 para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas. O gráfico reflete mau, bom a excelente potencial residual de geração de hidrocarbonetos.

6.3.2.4. Tipo de Matéria Orgânica (Qualidade da Matéria Orgânica)

A partir dos dados das análises obtidas nas amostras de folhelhos negros da Formação Irati nas Pedreiras de Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05), Socal (FS-03, FS-04 e FS-05), e nas cavas de mineração localizadas próximas aos Municípios de Perolândia (05-064), Portelândia (05-069) e Guiratinga (05-079B), foi possível identificar a existência do querogênio do tipo I, II e IV, e destacar o predomínio do querogênio do tipo II e IV (Figura 66).

Os folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e da cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (05-079B), exibem querogênio do tipo II, caracterizando um bom potencial para a geração de óleo e gás, ao passo que os folhelhos negros coletados na Pedreira Socal (FS-03, FS-04 e FS-05) e pertencentes a cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069), mostram um querogênio do tipo IV, que é caracterizado por matéria orgânica residual altamente oxidada e retrabalhada, muito pobre em hidrogênio e muito rico em oxigênio, e sem nenhum potencial para geração de óleo ou gás.

Os valores nulos de IH dos folhelhos negros da Formação Irati das amostras FS-03, FS-04 e FS-05 (exceto a amostra 05-069) mostram que o tipo de MO presente (Tipo IV) não pode gerar hidrocarbonetos.

Apenas uma amostra pertencente a cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (05-064) mostrou um querogênio do tipo I, composto por folhelhos ricos em matéria orgânica, com um teor maior de hidrogênio em relação ao II, e pobre em oxigênio, revelando um bom potencial para óleo.

Figura 66: Diagrama de Van Krevelen modificado, indicando o tipo de querogênio para as amostras de folhelhos negros da formação Irati analisadas (*05-064, 05-069 e 05-079B amostras de Silva, 2007). A presença do querogênio do tipo I, II e IV foi identificada.

A presença do querogênio do tipo I e II com predominância do querogênio do tipo II indica uma origem marinha planctônica com alguma contribuição de algas, ou seja, confirma que a matéria orgânica da Formação Irati foi depositada em ambiente de mar restrito-evaporítico ou ambiente de golfo.

O predomínio do querogênio do tipo IV, caracterizado por apresentar valores de IH inferiores em relação aos de IO, é uma evidência de que parte da matéria orgânica da Formação Irati esteve provavelmente exposta a oxidações/retrabalhamentos por craqueamento térmico, muito tempo após a deposição da matéria orgânica, mas durante a sua maturação, em consequência da proximidade dos corpos intrusivos de Jurássico/cretáceo.

6.3.2.5. Determinação da Maturidade Térmica da Matéria Orgânica (Análise da Evolução Térmica da Matéria Orgânica)

A determinação da maturidade térmica da matéria orgânica (querogênio) foi possível integrando e relacionando valores de Tmax (temperatura máxima de pirólise em que ocorre a taxa máxima de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio), índice de hidrogênio (IH), índice de produção (IP) e valores da reflectância da vitrinite (Ro%).

6.3.2.5.1. IH versus Tmax

A Figura 67 relaciona os valores de Tmax e índice de hidrogênio (IH) combinado com os valores da reflectância da vitrinite (Ro%), possibilitando definir o grau de maturação da matéria orgânica e tipos de querogênio.

Figura 67: Relação entre IH e Tmax combinado com os valores de Ro. O gráfico mostra o tipo de querogênio e faixa de maturidade das amostras da Formação Irati analisadas. Graus de maturação baseados em Boruah e Ganapathi (2015) e limites de temperaturas de janelas de óleo e gás baseados em Peters e Cassa (1994).

Para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e das cavas de mineração localizadas próximas aos Municípios de Perolândia (05-064), Portelândia (05-069) e Guiratinga (05-079B), o estado de evolução térmica do querogênio apresenta-se no grau de maturação imaturo, que corresponde à temperatura máxima inferior a 435 °C; enquanto que as amostras da Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05) apresentam valores de $T_{\text{máx}}$ acima de 470 °C, que corresponde ao intervalo da fase supermatura para a geração de hidrocarbonetos.

As amostras de folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e da cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (05-079B) exibem querogênio do tipo II imaturo, o que significa que estes folhelhos não alcançaram a geração de óleo e gás (não alcançaram a “janela de óleo e gás”), ao passo que, os folhelhos negros coletados na Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05) e pertencentes a cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069), mostram um querogênio do tipo IV supermaturo e imaturo, respectivamente, mas sem nenhum potencial para geração de óleo ou gás. Por sua vez, a amostra de folhelhos negros da Formação Irati pertencente à cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (05-064) exhibe querogênio do tipo I imaturo, o que significa que estes folhelhos também não alcançaram a geração de óleo (não alcançaram a “janela de óleo”).

Tal estado de maturação das amostras é corroborado pelos valores da reflectância da vitrinite ($R_o\%$) medidos. Os resultados obtidos de 0,45% da reflectância da vitrinite para amostra 05-064 e 0,56% para amostra 05-079B, correspondem ao intervalo da fase imatura da geração de hidrocarbonetos. Tais resultados vêm corroborar com aqueles da análise da temperatura máxima, que apresentou valores de 337 °C e 388 °C, respectivamente, mostrando que se encontram predominantemente na fase imatura de geração.

6.3.2.5.2. T_{max} versus IP

Os valores encontrados de IP para as amostras FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B variam de 0,12 a 0,14, denotando grau maturo (início da janela de geração de óleo), no entanto apresentam valores de $T_{\text{max}} < 435$ °C, o que lhes confere o grau imaturo. Por sua vez, a amostra 05-069 apresenta valor de IP de 0,89, que lhe coloca no final do grau maturo (janela de gás

úmido - condensado) ou supermaturo (janela de gás seco), no entanto apresenta Tmax de 262 °C, o que lhe confere o grau imaturo. Esta relação pode ser devido a presença de betumen impregnado nas amostras, que interfere no valor real da maturação térmica das rochas, alterando o valor do IP, e colocando-as no início da janela de geração de óleo, na janela de gás úmido - condensado ou janela de gás seco, respectivamente.

Por outro lado, observa-se que as amostras FS-03, FS-04 e FS-05 apresentam valores de IP igual a zero denotando grau imaturo para essas amostras, no entanto essas amostras apresentam os maiores valores de Tmax (Tmax > 470 °C), colocando - as no grau supermaturo (janela de gás seco). Esta relação revela que as amostras alcançaram temperaturas favoráveis à geração de gás seco (Tmax > 470 °C), mas que o tipo de querogênio (Tipo IV) não permitiu a geração de hidrocarbonetos (IP = 0).

Desta forma, a relação entre o parâmetro *Rock - Eval* essencial, Tmax e o parâmetro *Rock - Eval* calculado, IP, contribuiu na avaliação da maturidade térmica da matéria orgânica nos folhelhos (Figura 68).

Figura 68: Maturidade do querogênio baseada em Tmax e IP. Limites de temperaturas de janelas de óleo e gás baseados em Peters e Cassa (1994).

Esta figura corrobora com a Figura 67, e mostra que o estado de evolução térmica da matéria orgânica (querogênio) dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso apresenta-se no grau de maturação imaturo e supermaturo, sendo que a maioria das amostras analisadas pela pirólise *Rock - Eval* (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064, 05-069 e 05-079B) apresentam querogênio imaturo com baixo nível de conversão, ou seja, não alcançaram a geração de óleo e/ou gás (exceto a amostra 05-069 (Silva, 2007) que apresenta querogênio do tipo IV, sem nenhum potencial para geração nem de óleo e nem de gás). As restantes amostras (FS-03, FS-04, FS-05) apresentam querogênio do tipo IV supermaturo, mas sem nenhum potencial para geração de gás seco.

Desta análise, nota-se que os folhelhos negros coletados na Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05), são os únicos que alcançaram condições de temperatura favorável à geração de gás seco (zona supermatura), no entanto a matéria orgânica residual contida nesses folhelhos, possivelmente, foi altamente craqueada termicamente em consequência da proximidade dos corpos intrusivos de Jurássico/Cretáceo. Por essa razão, esses folhelhos exibem querogênio do tipo IV, que não gera nem óleo e nem gás.

6.3.3. Síntese dos Principais Critérios para a Avaliação do Potencial para Gás de Folhelho e Óleo de Folhelho (*Shale Gas* e *Shale Oil*)

Tabela 15 - Síntese dos principais critérios para a avaliação do Potencial para gás e óleo não convencional dos folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo.

Critério		Intervalo de Valores e Definições	Avaliação
Quantidade, tipo e maturidade da matéria orgânica nos folhelhos (TOC, reflectância da vitrinita, Rock-Eval)	COT	0,04 a 3,52% (média de 1,31%)	Bom potencial para geração de hidrocarbonetos
	Ro	% Ro < 0,6; 0,6 < % Ro < 1,35; Ro > 1,35; sendo que as amostras analisadas pela pirólise Rock - Eval (com COT > 1%) tem: % Ro < 0,6; Ro > 1,35.	Rochas que variam de imaturas à supermaturas. Predominantemente imaturo e supermaturo - mau potencial para exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho.
	Tmax	Tmax < 435 °C; e Tmax > 475 °C	Imaturo e supermaturo - mau potencial para

			exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho.
	Tipo de querogênio	Tipo I, II e IV (tipo II e IV predominante)	Bom potencial para óleo de folhelho (Tipo I); e gás de folhelho e óleo de folhelho (Tipo II). Sem nenhum potencial para gás de folhelho e óleo de folhelho (Tipo IV).
	IH	< 250 mg HC/g COT e > 250 mg HC/g COT, sendo que a maioria das amostras apresentam IH entre 250-800 mg HC/g COT.	Bom potencial para a geração de gás de folhelho (IH < 200 mg HC/g COT) e óleo de folhelho (IH > 300 mg HC/g COT).
Composição mineralógica dos folhelhos (quartzo vs. argila)		Elevado teor de quartzo e argila.	Elevado teor de quartzo causa fragilidade, favorecendo a eficiência de fraturamento hidráulico.
Espessura e profundidade de camadas de folhelhos	Espessura	40 m	Mau potencial para exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho.
	Profundidade	≤ 3000 m	Entre 1000 a 3000 m - bom potencial para exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho.
Historial da bacia	Historial da tectónica e afundamento	Bacia estável	Bom potencial para exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

7.1. Espessura e Profundidade e Área de Ocorrência

Os folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo caracterizam-se por apresentar espessura média de cerca de 40 m. Apesar de ter uma coluna não muito espessa nem muito porosa, a sua imensa área de ocorrência faz com que tenham um bom potencial para exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho (*shale gas e shale oil*) na área de estudo.

As áreas com maior potencial para a exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho são aquelas onde a Formação Irati se encontra a profundidades entre 1000 a 3000 metros, pois essas áreas apresentam maior pressão no reservatório, o que influencia, de forma positiva, a recuperação do gás, e não têm o risco de apresentar um elevado componente de água nas suas fraturas naturais. Além disso, são áreas que não apresentam riscos de permeabilidade reduzida e custos de perfuração, fraturação hidráulica e desenvolvimento muito maior.

Neste contexto, as áreas onde a Formação Irati se encontra a profundidades menores que 1000 metros não são favoráveis à exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho, uma vez que apresentam menos pressão no reservatório, o que influencia, de forma negativa, a recuperação do gás. Além disso, são áreas que têm o risco de apresentar um elevado componente de água nas suas fraturas naturais e poder produzir eventuais impactos ambientais.

7.2. Mineralogia

As análises mineralógicas indicam que os folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo são ricos em esmectita e quartzo. Para além do quartzo, esses folhelhos caracterizam-se também por apresentar quantidades consideráveis de outros minerais favoráveis ao fraturamento hidráulico tais como, o feldspato plagioclásio (albita), mica e carbonatos (calcita e dolomita).

Assim, os folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo tendem a ser rúpteis e quebradiços, podendo responder favoravelmente à fraturamento hidráulico. Esses folhelhos tendem a se quebrar com facilidade quando a pressão hidráulica e energia são injetadas na matriz de folhelho, levando a uma vasta variedade de fraturas múltiplas induzidas de pequena escala

que fornecem inúmeros caminhos possíveis de fluxo de gás ou óleo da matriz de folhelho até ao poço de perfuração.

A abundância de argilas esmectíticas revela uma boa capacidade de adsorção de gás ou óleo nos folhelhos. As argilas esmectíticas, principalmente a montmorilonita (argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas), são de natureza hidrofílica (apresentam forças polares relativamente fracas e forças de Van der Waals) e isso proporciona boa acumulação do gás ou óleo (compostos apolares) na superfície dessas argilas.

7.3. Geoquímica Orgânica (COT e Pirólise *Rock - Eval*)

A avaliação da quantidade da matéria orgânica na área de estudo indica que os teores de COT dos folhelhos negros da Formação Irati variam de 0,04 a 3,52% com média de 1,31%, revelando um bom potencial de geração de hidrocarbonetos na área de estudo.

Duas hipóteses são colocadas para explicar os valores de COT consideravelmente baixos: (1) podem estar relacionados com a perda do carbono orgânico devido à maturação, geração de hidrocarbonetos e expulsão; e/ou (2) eliminação do carbono orgânico sob influência do calor proveniente dos corpos intrusivos de Jurássico/Cretáceo (Mesozóico), que permitiram o craqueamento térmico da matéria orgânica nos folhelhos reduzindo seus valores em relação às quantidades iniciais.

Com exceção das amostras FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069 cuja matéria orgânica esteve possivelmente exposta a oxidações por influência térmica das intrusões de diabásio de Jurássico/Cretáceo, a maioria das amostras estudadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) apresentam bom a excelente potencial petrolífero, conforme o parâmetro S2 (mg HC/g de rocha), obtido pela pirólise *Rock - Eval*.

A qualidade da matéria orgânica dos folhelhos da Formação Irati na área de estudo indica predominância do querogênio do tipo II e IV, e alguma matéria orgânica do tipo I, característica do meio deposicional lacustre. O querogênio do tipo II confirma que a matéria orgânica da Formação Irati foi depositada em ambiente marinho restrito ou ambiente de golfo, e principalmente teve origem em *plâncton* com alguma contribuição de algas, ao passo que o querogênio do tipo IV, evidencia que a matéria orgânica residual contida nos folhelhos esteve

exposta a oxidações/retrabalhamentos, provavelmente por craqueamento térmico em consequência da proximidade dos corpos intrusivos resultantes do intenso magmatismo da Formação Serra Geral, ocorrido durante o Jurássico/Cretáceo (Mesozóico).

Os folhelhos negros da Formação Irati da cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (05-064) são associados à querogênio do tipo I, com origem lacustre e potencial de geração de óleo. Os folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e da cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (05-079B), são constituídos de querogênio do tipo II, com proveniência de sistemas com influência marinha e potencial de geração de óleo e gás. Já os folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Socal (FS-03, FS-04 e FS-05) e da cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069), são compostas de querogênio do tipo IV, caracterizado por matéria orgânica residual altamente oxidada e retrabalhada, muito pobre em hidrogênio e muito rico em oxigênio, o que não lhes confere potencial de geração de óleo ou gás.

Os valores obtidos de temperatura máxima variam de $T_{max} < 435^{\circ}\text{C}$ e $T_{max} > 470^{\circ}\text{C}$, o que permite classificar o estado de maturação dos folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo como imaturo a supermaturo, conforme a classificação de Peters & Cassa (1994).

As amostras de folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e da cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (05-079B) exibem querogênio do tipo II (propenso a óleo e gás) imaturo, ao passo que os folhelhos negros da Formação Irati pertencentes a cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (05-064) exibem querogênio do tipo I (propenso a óleo) imaturo. A abundância da matéria orgânica e o tipo de querogênio nessas amostras, revela um bom potencial para geração de gás de folhelho e/ou óleo de folhelho na área de estudo, no entanto as condições de temperatura e pressão durante a diagênese não foram suficientes para a maturação da matéria orgânica.

Thomaz Filho et al. (2008) já descreveram a influência do magmatismo na geologia do petróleo nas Bacias Sedimentares brasileiras. Neste trabalho, nas áreas onde a Formação Irati não foi influenciada termicamente por corpos intrusivos de Jurássico/Cretáceo, apresenta querogênio do tipo I ou II, no entanto as condições de maturação da matéria orgânica (temperatura e pressão)

durante a diagênese não foram suficientes para a conversão do querogênio em óleo de folhelho, gás de folhelho e óleo de folhelho, respectivamente.

Os folhelhos negros pertencentes a cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069) e coletados na Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05), apresentam querogênio do tipo IV imaturo e senil (supermaturo), respectivamente, sem nenhum potencial para geração de gás de folhelho ou óleo de folhelho, pois a matéria orgânica residual contida nesses folhelhos, possivelmente foi altamente craqueada termicamente em consequência da proximidade dos corpos intrusivos (espessas coberturas de lavas, redes de diques e vários níveis de soleiras de diabásio) resultantes do intenso magmatismo da Formação Serra Geral, ocorrido durante o Jurássico/Cretáceo (Mesozóico).

Desta forma, nas áreas onde a Formação Irati sofreu influência térmica das rochas ígneas intrusivas de Jurássico/Cretáceo, não apresenta nenhum potencial para geração de gás de folhelho ou óleo de folhelho devido ao craqueamento térmico da matéria orgânica proporcionado pelo calor proveniente destes corpos intrusivos.

7.4. Analogia

A tabela 16 apresenta o valor da estimativa de reservas recuperáveis de gás não convencional (*shale gas*) na área de estudo fazendo analogia com *Barnett shale* dos Estados Unidos, a exemplo do que foi feito pela ANP (2013) para estimar o potencial das bacias sedimentares brasileiras para produção de gás não convencional.

Tabela 16 - Estimativa de reserva de gás não convencional (*shale gas*) na área de estudo.

Parâmetros	Barnett	Irati
Área (km ²)	13.000	22.536 km ²
Espessura (m)	100 a 500 pés (30 m a 150 m); 92 m (0,092 km) de espessura média.	40 m (0,04 km)
Volume de folhelho	1.196 km ³	901,440 km ³
Estimativa de Reserva	30 Tcf	23 Tcf

Estimativa do volume total de folhelho da Formação Irati na área de estudo:

$$V_{\text{Total}} = \text{Espessura média} \times A_{\text{Total}} = 0,04 \text{ km} \times 22.536 \text{ km}^2 = 901,440 \text{ km}^3$$

Estimativa de reserva de gás não convencional (*shale gas*) *Unproved technically recoverable*:

1.196 km³ de Barnett _____ 30 Tcf

901,440 km³ de Irati (área de estudo) _____ x Tcf

x = 23 Tcf.

Assim, a área de estudo poderia ter um potencial para cerca de 23 Tcf de reservas de gás natural não comprovadas tecnicamente recuperáveis.

7.5. Conclusões

As análises de geoquímica orgânica, petrografia, mineralogia, incluindo dados da espessura e profundidade de ocorrência, e estimativa de reservas dos folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo, permitem-nos concluir que:

- Os folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo possuem uma coluna não muito espessa, de cerca de 40 m, porém a sua imensa área de ocorrência faz com que tenham um bom potencial para exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho (*shale gas e shale oil*).
- Os folhelhos encontram-se a uma profundidade ≤ 3000 m.
- As áreas favoráveis à exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho (*shale gas e shale oil*) são aquelas onde a Formação Irati se encontra a profundidades entre 1000 a 3000 metros (Figura 69), uma vez que apresentam maior pressão no reservatório, o que influencia, de forma positiva, a recuperação do gás. Além disso, são áreas que não têm o risco de apresentar um elevado componente de água nas suas fraturas naturais, e não apresentam riscos de permeabilidade reduzida e custos de perfuração, fraturação hidráulica e desenvolvimento muito maior.

Figura 69: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná com destaque para as áreas favoráveis à exploração de gás de folhelho e óleo de folhelho (*shale gas* e *shale oil*) (Modificado de Milani e Zalán, 1998).

- Os folhelhos possuem altos teores de quartzo e quantidades significativas de outros minerais tais como, o feldspato plagioclásio (albite), mica e carbonatos (calcita e dolomita), o que lhes confere boa sensibilidade à fraturamento hidráulico.
- Os folhelhos apresentam valores de COT que variam de 0,04 a 3,52% com média de 1,31%, o que lhes confere um bom potencial gerador de hidrocarbonetos na área de estudo.
- Conforme o parâmetro S2 (mg HC/g de rocha) da pirólise *Rock - Eval*, a maioria das amostras estudadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) apresentam bom a excelente potencial petrolífero, exceptuando as amostras FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069 cuja matéria orgânica esteve possivelmente exposta a oxidações por influência térmica das intrusões de diabásio de Jurássico/Cretáceo.
- Os folhelhos caracterizam-se por apresentar querogênio do tipo I, II e IV, com predomínio do querogênio do tipo II e IV.

- Estudos de maturidade térmica da matéria orgânica (querogênio) com base nos valores de Tmax, IH, IP e Ro%, indicam que as amostras de folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo apresentam o seu grau como imaturo (com baixo nível de conversão em hidrocarbonetos) a supermaturo (zona de gás seco).
- Amostras de folhelhos que alcançaram a janela de geração de gás seco (FS-03, FS-04, FS-05) não possuem potencial para geração de hidrocarbonetos, uma vez que apresentam querogênio do tipo IV, resultante do baixo poder de preservação da matéria orgânica durante o intenso magmatismo ocorrido no Mesozóico (Jurássico/Cretáceo).
- A maioria das amostras analisadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) apresentam bom potencial para gás de folhelho e/ou óleo de folhelho (*shale gas* e/ou *shale oil*), porém o grau de maturação térmica é imaturo.
- A área de estudo poderia ter um potencial para cerca de 23 Trilhões de Pés Cúbicos de reservas de gás natural não comprovadas tecnicamente recuperáveis.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELHA, M. **Potencial exploratório brasileiro para gás de folhelho**. Rio de Janeiro: ANP, 2016. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/pdf/apresentacao_Marina_out16.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round10/arquivos/seminarios/STA_4_Bacia_do_Parana_ingles.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

_____. **BACIA DO PARANÁ**. Sumário Geológico e Setores em Oferta. Rodrigo Morelatto. Superintendência de Definição de Blocos – SDB. 2017.

ANDRADE, S. M.; CAMARÇO, P. E. N. Sequências sedimentares pré-carboníferas dos flancos nordeste da Bacia do Paraná e sudoeste da Bacia do Parnaíba e suas possibilidades uraníferas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32. Salvador. **Anais ...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v. 5, p. 2132-2144.

ANJOS, C.W.D.D. **Factores Condicionantes na Gênese dos Argilominerais dos Folhelhos negros e Pelitos Associados da Formação Irati no Norte da Bacia do Paraná**. 2008. 101 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências. Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

ARAÚJO, L.M., TRIGÜIS, J.A., CERQUEIRA, J.R. **Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas nas rochas geradoras da Formação Irati/ Membro Assistência**. Curitiba: PETROBRAS/E&P/NEXPAR, 1996. Relatório Interno, 139 p.

ARAÚJO, L.M. **Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Depositionais do Irati**. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. 307 p.

ARTUR, P. C., SOARES, P. C. Paleoestruturas e Petróleo na Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v.32, n.4, p. 433-448, 2002.

BARKER, C. Origem, Composition and Properties of Petroleum. **Developments in Petroleum Science**, v.17, Part. A, p.11-45, Chapter 2. 1985.

BASTO, J. M. P. **Problemática do Shale Gas**: da estimação de reservas aos métodos de desenvolvimento e produção. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geológica e Minas). Instituto Superior Técnico Lisboa.

BEREICÔA, E. L. **Roteiro geológico**: sistemas petrolíferos da bacia do paraná. Universidade federal fluminense. Instituto de geociências. Departamento de geologia e geofísica marinha. Curso de graduação em geofísica. 2016. Trabalho apresentado ao curso de graduação em Geofísica da Universidade Federal Fluminense como parte da disciplina de Projeto Final II e requisito para obtenção do título de Bacharel em Geofísica. NITERÓI-RJ.

BORUAH, A.; GANAPATHI, S. Organic richness and gas generation potential of Permian Barren Measures from Raniganj field, West Bengal, India. Department of Geology, The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Vadodara 390 002, India. **J. Earth Syst. Sci.**, v. 124, n.5, p. 1063–1074, 2015.

BRIZI, F. et al. Energetic and economic analysis of a Brazilian compact cogeneration system: Comparison between natural gas and biogas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 38, 193–211, 2014.

CAMPOS, L. D. et al. **Barra Bonita**: a primeira acumulação comercial de hidrocarboneto da Bacia do Paraná. Brazilian Petroleum Institute, Rio Oil & Gas Conference, Rio de Janeiro, Brazil, IBP17198, 1998. Atas. 7p.

CAPUTO, M. V.; CROWELL, J. C. Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. **Geological Society of America Bulletin**, Boulder, 96, p. 1020-1036, 1985.

_____.et al. Late Devonian and Early Carboniferous glacial records of South America. In: FIELDING, C. R.; FRANK, T. D.; ISBELL, J. L. (Ed.). Resolving the Late Paleozoic ice age in time and space. Boulder: **Geological Society of America**, p. 161-173, 2008. Special Paper, 441.

CARDOTT B.J. **Data Relevant to Oklahoma Gas Shales**. SWS/EMD Shale Gas Workshop, 2006.

CHAMLEY, H. **Clay Sedimentology**. Verlag Berlin: Ed. Springer, 1989. 623pp.

CHARPENTIER, R., COOK, T. A. **USGS Methodology for Assessing Continuous Petroleum Resources**. U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1167. 2011.

COELHO, A.C.M.Q. et al. Avaliação do potencial gerador de petróleo da seção Aptiana-Albiana da Bacia de Sergipe, integrando análises palinofaciológicas e dados de geoquímica orgânica. **Brazilian Journal of Geology**, São Paulo, vol.44, no.4, 2014.

CRAIN, E.R. **Crain's petrophysical handbook**. 2010. Disponível em: <http://www.spec2000.net/>. Acesso em: 10 jan. 2017.

CRIVELLANI, K. **Análise de parâmetros geoquímicos de rochas, óleos e betumes em afloramentos das Formações Irati e Pirambóia na borda Leste da Bacia do Paraná**. São Paulo: Universidade Federal da Bahia, 2016.

DAEMON, R. F.; FRANÇA, A. B. Sedimentos do Westfaliano (Carbonífero Médio) na Formação Lagoa Azul, Grupo Itararé. In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1., 1993, Rio Claro. **Resumos**. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, 1993. p. 36.

_____. et al. Biopaleogeografia da Bacia do Paraná. Simpósio sobre o Siluro – Devoniano da Bacia do Paraná (Ponta Grossa). **Boletim de Resumos Expandidos**, v. 55, n. 71, 1996.

_____. et al. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24, 1970. Brasília. **Anais**. p. 359–412.

DA COLLINA, É.K. **A contribuição dos biomarcadores na geoquímica marinha**. Monografia, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2011.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Review of Emerging Resources: U.S. Shale Gas and Shale Oil Plays**. Washington: EIA, 2011. Disponível em: <https://www.eia.gov/analysis/studies/usshalegas/pdf/usshaleplays.pdf>. Acesso em: 04 set. 2017.

_____. **World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment Methodology**. U.S. Energy Information Administration. U.S. Department of Energy. Advanced Resources International, Inc., 2013. Disponível em: https://www.adv-res.com/pdf/A_EIA_ARI_2013%20World%20Shale%20Gas%20and%20Shale%20Oil%20Resource%20Assessment.pdf. Acesso em: 04 set. 2017.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **World shale resource assessments**. EIA, 2015. Disponível em: <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/>. Acesso em: 27 jun. 2018.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Natural Gas Explained. Natural Gas Imports and Exports**. EIA, 2018. Disponível em: https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=natural_gas_imports. Acesso em: 26 Jun. 2018.

ESPITALIE, J. Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter, comparison with vitrinite reflectance. In: Burruss, J. (Ed.). **Thermal Modeling in Sedimentary Basins**. Editions Technip, Paris, 1986. p. 475-496.

ESPITALIÉ J. et al. Methode rapide de caracterisation des roches mères, de leur potential petrolier et de leur degré d'évolution. **Revue de l'Institut Français du petrole**, v. 32, p.32 – 42, 1977.

_____. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. **Revue de l' Institute Français du Pétrole**, v. 40, p.563-579, 1985.

FERREIRA, E.J.E.C.B. **Caracterização de fluídos hidrotermais e suas fontes em bacias sedimentares com potencial petrolífero**: aplicação inovadora de análises isotópicas na exploração de petróleo e gás. Universidade de São Paulo, 2017.

FILHO, J.V. de L. et al. **Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goiás e Distrito Federal**. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Escala 1:500.000. Unb - Universidade de Brasília Instituto de Geociências, 1999.

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). **Boletim de Geociências da PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v. 2, n.24, p. 147-191, 1988.

FRANTZ, J.H., et al., 2005. **Operators re-discover shale gas value**. Relatório: E&P Management. Schlumberger.

GILMAN, J. & ROBINSON, C., 2011. **Success and failure in shale gas exploration and development**: attributes that make the difference. Adaptado de uma apresentação oral de uma conferência da AAPG International em Calgary, Alberta, 12-15 de Setembro.

GLASER et al. Seeking the Sweet Spot: reservoir and completion quality in organic shales. **Oilfield Review Winter** 2013/2014: 25, no. 4, 2014. Disponível em: http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors13/win13/02_sweet_spot.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

GRADSTEIN, F. M.; OGG, J. G.; SMITH, A. G. **A geologic time scale**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 610 p.

HACHIRO, J. **O subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná**. Universidade de São Paulo, 1997.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Outlook Energy**, 2015. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2018.

_____. **World Outlook Energy**, 2017. Disponível em: <https://www.iea.org/weo2017/>. Acesso em: 04 ago. 2018.

JACOMO, J.C.P. **Os Hidrocarbonetos não Convencionais: Uma Análise da Exploração do Gás de Folhelho na Argentina á luz da Experiência Norte-Americana**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

JARVIE, D.M. Total Organic Carbon (TOC) analysis. In: Merrill R.K. (ed.) **Source, migration processes, and evaluation techniques**. Treatise of Petroleum Geology, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 1991. p. 113-118.

_____. **Geochemical characteristics of the devonian Woodford Shale**. 2008. Oklahoma Shale Gas Conference 22 October.

_____. **Shale resource systems for oil and gas: Part 1—Shale-gas resource systems**. AAPG Memoir 97. The American Association of Petroleum Geologists, 2012.

LANGE, F. W., PETRI, S. The Devonian of the Paraná Basin. In: BIGARELLA, J. J. (Ed.). **Problems in Brazilian Devonian geology**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 1967. p. 5-55. (Boletim Paranaense de Geociências, 21/22).

LUCZYNSKI, E. **Petróleo e Gás Natural**. São Paulo, Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de, 2015. Módulo I.

MAGOON, L. B., and DOW, W. G. **The Petroleum System**: Chapter 1: Part I. Introduction. 1994. p. 3-24.

MARTÍN, V.P. DRXWin & CreaFit 2.0: graphical and analytical tools for powder xrd patterns. **Powder Diffraction**, 14, p.70-73, 1999.

MATEUS, A., RICCOMINI, C., FERREIRA, E.J.E.C.B., TASSINARI, C.C.G. Maturação permotriássica e os vários estágios de migração de hidrocarbonetos na Formação Assistência (Subgrupo Irati), Bacia do Paraná: implicações para os modelos exploratórios. **Brazilian Journal of Geology**, v.44, n.3, p. 355-360, Sept. 2014.

MCCARTHY et al. Basic Petroleum Geochemistry for source rock evaluation. **Oilfield Review** 23, n. 2, p. 32-43, 2011.

MELLO, M. R. Characterization of natural gas: a physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimate. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, V. 84, n. 8, Aug., p. 1152–1172, 2000.

MENDES, J.C., FÚLFARO, V.J., AMARAL, S.E., LANDIN, P.M.B. A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas. **Rev. Bras. Geocienc.** V.15, p. 13–43, 1996.

MEYERS, P.A., PRATT, L.M., NAGY, B. Introduction to geochemistry of metalliferous black shales. **Chemical Geology**, 99: vii-xi. 1992.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J.; CATTO, E. Petroleum Geology of the Paraná Basin, Brazil. In: AAPG, INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION, 1998. Rio de Janeiro. **Abstracts**. p. 442-443.

MILANI, E. J., ZALÁN P. V. The Geology of Paleozoic Cratonic Basins and Mesozoic Interior Rifts of Brazil. In: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION, 1998. Rio de Janeiro, Brazil. **Proceedings**.

_____. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. **Episodes**, v.22, n.3, p. 199-205, 1999.

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

MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A. Sedimentary Basins of South América. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. **Tectonic Evolution of South America**. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial. p.389-449, 2000.

MILANI, E.J. **Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flavio Marques de Almeida**. Beca, p. 265–279, 2004.

_____et al. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras** v.15, n.1, p. 135-162, 2006.

_____et al. Bacia do Paraná. B. Geoci. **Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILES, J.A. **Illustrated glossary of petroleum geochemistry**. Oxford Science Publication, Oxford University Press, New York, 1989. 137p.

MILLOT, G. **Géologie des Argiles**: Altération, Sédimentologie, Géochimie. Ed. Masson et Cie, Paris, 1964. 499pp.

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural**. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Gás Natural. 2017. Ed. n.º 122.

MONTEIRO, J.V.F.; SILVA, J.R.N.M. **Gás natural aplicado à indústria e ao grande comércio**. São Paulo: Edgar Blucher, 2010.

MONTEIRO, P. Petróleo e Gás. **Geologia do Petróleo**. Aula 4. 2011. Disponível em: <http://pt.slideshare.net/Pe-drujr/aula-4-petrleo-prof-pedro-ibrapeq-7966464>. Acesso em: 20 Jan. 2017.

MOORE, D.M., REYNOLDS Jr., R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York, Oxford University, 1997. 377 p.

MOULIN, D.S. **Análise do potencial de desenvolvimento de shale gas no Brasil a partir da experiência dos EUA nesta atividade**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

MUSSA, D., CARVALHO, R.G., SANTOS, P.R. Estudo estratigráfico em ocorrências fossilíferas da Formação Irati de São Paulo, Brasil. **Bol. Inst. Geocienc.** USP 11, 142–149, 1980.

OELOFSEN, B., ARAÚJO, D.C. Paleoecological implications of the distribution of mesosaurid reptiles in the Permian Irati sea (Paraná Basin), South America. **Rev. Bras. Geocienc.** 13, p. 1–6, 1983.

OLIVEIRA, V.A.A. **Caracterização de Reservatórios Não Convencionais/Tight Gas**. Universidade Federal Fluminense, 2014.

OZGUL, E. **Geochemical assessment of gaseous hydrocarbons**: mixing of bacterial and thermogenic methane in the deep subsurface petroleum system, Gulf of Mexico continental slope. Master (Thesis) Middle East Technical University, 2002.

PADULA, V.T. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v.11, n.3, p. 407 – 430, 1968.

PETERS, K.E., CASSA, M.R. Applied source rock geochemistry. In: L. B. Magoon and W. G. Dow (Eds.), The petroleum system -from source to trap. **AAPG Memoir**, v.60, p.93-120, 1994.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker guide**: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. 1. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1993. 363p.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker guide**: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. 2.ed. v.1, New Jersey: Cambridge University, 2005.

PETROLEUM GEOSCIENCE TECHNOLOGY. **Geologia do Petróleo**. 2010. Disponível em https://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf. Acesso em 09 jul. 2017.

PINTO, I.D., ADAMI-RODRIGUES, K. pygocephalomorph crustacean. New data and interpretations with emphasis on Brazilian and South African forms. **Pesquisas** 23, p.41–50, 1996.

PREMAOR, E. et al. **Palinologia da Formação Irati (Permiano Inferior da Bacia do Paraná), em Montividiu, Goiás, Brasil**. 2006. Laboratório de Palinologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia; Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP 91.540-000. Porto Alegre, RS, Brasil.

PRETTO, F.A. **Estudo da osteologia craniana e de aspectos microestruturais da dentição de *stereosternum tumidum* cope 1886, um mesossaurídeo da formação Irati (Artinskiano), Bacia do Paraná. Porto Alegre**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2012.

RAMOS, V. A.; JORDAN, T. E.; Allmendinger, R. W.; Mpodozis, C.; Kay, J. M.; Cortés, J. M.; Palma, M. Paleozoic terranes of the central ArgentineChilean Andes. **Tectonics**, Washington, v. 5, n. 6, p. 855-880, 1986.

RIBEIRO, W.C. Gás “de xisto” no Brasil: uma necessidade? Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, Brasil. **Estudos avançados**, v. 28 n.82, 2014.

ROCHA, H.V. **Estudo geológico do potencial de exploração e produção de gás natural não convencional na bacia do Paraná**: avaliação da viabilidade no abastecimento da usina termelétrica de Uruguaiana (RS). Universidade de São Paulo, 2016.

ROSTIROLLA, S. P. et al. Reativação de paleo-lineamentos durante a evolução da Bacia do Paraná-o exemplo do alto estrutural de Quatiguá. **Bra-zilian Journal of Geology**, v.30, n. 4, p. 639-648, 2008.

SANTOS, R.V. et al. **Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Bain, Brasil**. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, 70910-900 Brasília, DF, Brazil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia. CP 15.001, 91.509-900, Porto Alegre, RS, Brazil. PETROBRAS/EP-EXP/ST/MSP.Av.Chile, 65-sala 1301, 20031-912, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2006.

_____. **Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation**. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70910-900 Brasília, 2009.

SCHULZ, H.M. & HORSFIELD, B. **Rock matrix as reservoir: mineralogy & diagenesis**. AEON, Cape Town South Africa. 2010.1 March.

SCHLUMBERGER Oilfield glossary, 2011. Disponível em: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/>. Acesso em: 10 ago. 2017.

SEDLÁKOVÁ, I. **Shale gas mikulov marl potential**. Masaryk University. Faculty of Science. Department of Geology, 2011.

SCHNEIDER, R.L. et al. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, SBG. **Anais**, pp. 41–65, 1974.

_____. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: XXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. Porto Alegre. **Anais**, vol.1: 41 – 66, 1976.

SILVA, C.G.A. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, 2007.

SILVA, E.A.N. **Rochas Geradoras e seus Biomarcadores: uma revisão bibliográfica com ênfase nas bacias da costa leste Brasileira**. 2011. Monografia apresentada ao curso de Geologia,

do Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

SMITH, N. et al. **UK data and analysis for shale gas prospectivity**. 2010. UK Shale Gas - British Geological Survey.

SPEIGHT, J. **Shale Gas Production Processes**. UK, USA. Gulf Professional e ELSEVIER 2013.

SWANI, A. **The Role of Technology in Managing Uncertainty in Shale Gas**. 2010. Schlumberger presentation 26 November.

TAIOLI, F. Gás de Folhelho no Brasil – Perspectivas e Dúvidas. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 65, 2013, RECIFE, PE. **Anais**. Recife, 2013.

TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra**. São Paulo, 1. Ed. Oficina de Textos, 2000.

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

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2.ed. Editora Interciência, 2004.

THOMAZ FILHO, A., MIZUSAKI, A.M.P. & ANTONIOLI, L. Magmatismo nas bacias sedimentares brasileiras e sua influência na geologia do petróleo. **Revista Brasileira de Geociências**. V.38, p. 128-137, 2008. Supplement 2

TRIGUIS, J.A.; SOUZA, E.S. **Aplicação da geoquímica na indústria do petróleo e no meio ambiente impactado**. UFPE, 2009.

TYSON, R.V. **Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies**. London, Chapman & Hall, London, 1995. 615 p.

ULIANA, M. A.; BIDDLE, K. Mesozoic-Cenozoic paleogeographic and geodynamic evolution of southern South America. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 18, p. 172-190, 1988.

VIEIRA, P.C., MEZZALIRA, S. & FERREIRA, F.J.F. Mesossaurídeo (*Stereosternum tumidum*) e crustáceo (*Liocaris huenei*) no Membro Assistência da Formação Irati (P) nos municípios de Jataí e Montividiu, Estado de Goiás. **Rev. Bras. Geoc.** 21, p. 224 – 235, 1991.

WEAVER, C.E. **Clays, Muds, and Shales**. Ed. Elsevier, New York, 1989. 819pp.

ZALÁN, V. et al. Bacia do Paraná. In: G.P.Raja & E.Milani (cords.). **Origem e evolução de bacias sedimentares**. Petrobrás. P.135-168, 1990.

_____ et al. The Paraná Basin, Brazil. In: LEIGHTON, M. W.; KOLATA, D. R.; OLTZ, D. F.; EIDEL, J. J. (Ed.). **Interior cratonic basins**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists. p. 681-708, 1990. (AAPG. Memoir, 51).

Apêndice 1: Cenários de Demanda Mundial de Energia Primária (World Energy Outlook 2015, da IEA).

Tabela 1 - Demanda de energia primária mundial por combustível e cenário (Mtep) (World Energy Outlook 2015, da IEA).

			Current Policies Scenario		New Policies Scenario		450 Scenario	
	2000	2013	2020	2040	2020	2040	2020	2040
Coal	2 343	3 929	4 228	5 618	4 033	4 414	3 752	2 495
Oil	3 669	4 219	4 539	5 348	4 461	4 735	4 356	3 351
Gas	2 067	2 901	3 233	4 610	3 178	4 239	3 112	3 335
Nuclear	676	646	827	1 036	831	1 201	839	1 627
Hydro	225	326	380	507	383	531	384	588
Bioenergy*	1 023	1 376	1 537	1 830	1 541	1 878	1 532	2 331
Other renewables	60	161	296	693	316	937	332	1 470
Total	10 063	13 559	15 041	19 643	14 743	17 934	14 308	15 197
<i>Fossil-fuel share</i>	80%	81%	80%	79%	79%	75%	78%	60%
<i>Non-OECD share**</i>	46%	60%	63%	70%	63%	70%	63%	69%
CO ₂ emissions (Gt)	23.2	31.6	34.2	44.1	33.1	36.7	31.5	18.8

* Inclui o uso tradicional de biomassa sólida e uso moderno de bioenergia. ** Exclui *bunkers* internacionais.

Tabela 2 - Demanda mundial de energia primária em porcentagem por fonte de energia em 2000 (World Energy Outlook 2015, da IEA).

2000		
Fonte	Mtoe	%
Carvão	2343	23,3
Óleo	3669	36,5
Gás	2067	20,5
Nuclear	676	6,7
Hídrica	225	2,2
Bioenergia	1023	10,2
Outras Renováveis	60	0,6
Total	10063	100
Participação de combustíveis fósseis		80
Parte não-OCDE		46
Emissões de CO ₂ (Gt)	23,2

Figura 1: Demanda mundial de energia primária em porcentagem por fonte de energia em 2000 (World Energy Outlook 2015, da IEA).

Tabela 3 - Demanda mundial de energia primária em porcentagem por fonte de energia em 2013 (World Energy Outlook 2015, da IEA).

2013		
Fonte	Mtoe	%
Carvão	3929	29
Óleo	4219	31,1
Gás	2901	21,4
Nuclear	646	4,8
Hídrica	326	2,4
Bioenergia	1376	10,1
Outras Renováveis	161	1,2
Total	13559	100
Participação de combustíveis fósseis		81
Parte não-OCDE		60
Emissões de CO2 (Gt)	31,6	

Tabela 4 - Previsão da demanda mundial de energia primária em porcentagem para 2040 (World Energy Outlook 2015, da IEA).

2040		
<i>New Policies Scenario</i>		
Fonte	Mtoe	%
Carvão	4414	24,6
Óleo	4735	26,4
Gás	4239	23,6
Nuclear	1201	6,7
Hídrica	531	3
Bioenergia	1878	10,5
Outras Renováveis	937	5,2
Total	17934	100
Participação de combustíveis fósseis		75
Parte não-OCDE		70
Emissões de CO2 (Gt)	36,7	

Apêndice 2: Difração de Raios-X

Figura 1: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FE - 03 (682). Os minerais identificados foram: dolomita, quartzo, feldspato plagioclásio (provavelmente albite), esmectita, mica e pirita.

Figura 2: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FE - 04 (683). Foram identificados calcita, dolomita, quartzo, esmectita, mica e pirita.

Figura 3: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FE - 05 (684). Foram identificados os seguintes minerais: dolomita, quartzo, feldspato plagioclásio (provavelmente albite), esmectita, mica e pirita.

Figura 4: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FR - 02 (685). Os minerais identificados foram: quartzo, feldspato plagioclásio (provavelmente albite), esmectita, argilomineral interestratificado do tipo illita/esmectita.

Figura 5: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FR - 05 (686). Foram identificados calcita e feldspato plagioclásio (provavelmente albite), esmectita e mica.

Figura 6: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FR - 06 (687). Foram identificados calcita e feldspato plagioclásio (provavelmente albite), esmectita e mica.

Figura 7: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FS-03 (688). Identificou-se dolomita, quartzo, feldspato plagioclásio (provavelmente albite), clorita, esmectita, e pirita.

Figura 8: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FS-04 (689). Identificou-se dolomita, quartzo, feldspato plagioclásio (provavelmente albite), clorita, esmectita, e pirita.

Figura 9: Difratoograma de raios – x de rocha total da amostra FS - 05 (690). Os minerais identificados foram calcita, dolomita, quartzo, feldspato plagioclásio (provavelmente albite), esmectita, mica, clorita, e pirita.