

## Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não convencional

*Inorganic and organic geochemistry of the shales from Pimenteiras Formation: implications for an unconventional petroleum system*

Ana Clara Braga de Souza<sup>1</sup>, Melina Cristina Borges Esteves<sup>2</sup>, Daniel Rodrigues do Nascimento Junior<sup>3</sup>, Nathalia Olímpio de Lima<sup>2</sup>, André Renan Costa Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará - UFC, Campus do Pici, Bloco 912, CEP 60440-554, Fortaleza, CE, BR (anaclarageologia@alu.ufc.br)

<sup>2</sup>Graduação em Geologia, UFC (melina.cbe@gmail.com; andrerenan00@gmail.com; nathalia-olimpio@hotmail.com)

<sup>3</sup>Departamento de Geologia, UFC (daniel.rodrigues@ufc.br)

Recebido em 08 de maio de 2017; aceito em 21 de setembro de 2017

### Resumo

A Formação Pimenteiras registra a ingressão marinha Meso/Neodevoniano da Bacia do Parnaíba. Seus folhelhos representam o principal intervalo gerador para seu sistema petrolífero convencional. O objetivo deste trabalho é, baseando-se em amostragem de afloramento, integrar dados geológicos e geoquímicos para compreender e avaliar o potencial produtor de gás de folhelho da Formação Pimenteiras. Assim, nove fácies foram identificadas: folhelho com ostracodes (Fo), folhelho siltoso micáceo (Fm), folhelho tabular (F), arenito fino e muito fino maciço (Af), arenito com laminação *hummocky* (Ah), pares silte-argila com laminações heterolíticas *linsen* (Hl) e *wavy* (Hw), siltito escuro com níveis sulfetados (S) e brecha clasto sustentada (Bc), observada no topo dos afloramentos. Os argilominerais dominam a mineralogia, seguidos de quartzo. Os processos intempéricos pós-deposicionais são evidenciados pelos altos teores de ferro laterítico e presença de caulinita. A microscopia eletrônica de varredura permitiu classificar os poros como macroporos (> 50 µm). Foram imageadas, também, feições como agregados de matéria orgânica e argilominerais com diferentes hábitos, destacando-se o maciço e o vermicular. Os valores de carbono orgânico total (COT) variam entre 0,02 e 1,31%. Cristais de pirita ocorrem associados à rocha com maior valor de COT e refletem o caráter anóxico da fácies S. Os argilominerais são predominantemente esmectitas e argilominerais interestratificados. Os resultados indicam uma provável dificuldade para o faturamento hidráulico devido à grande presença de argilominerais. A porosidade primária possui dimensão favorável, mas geometria desfavorável. A baixa maturidade térmica e os valores de COT pouco expressivos apontam para um baixo potencial produtor. Assim, as rochas deste estudo possuem um potencial de produção de gás não convencional pouco favorável, diante das atuais condições exigidas pelo mercado.

**Palavras-chave:** Gás de folhelho; Faturamento hidráulico; Macroporos; Mineralogia; Argilominerais; Bacia do Parnaíba.

### Abstract

The Pimenteiras Formation records the marine ingression in the Meso/Neo-Devonian of the Parnaíba Basin, and its shales are the main source rock interval for its conventional petroleum system. The aim of this paper is to integrate geological and geochemical data in order to provide the potential on shale gas production of the Pimenteiras Formation, based on the outcrop sampling. Nine depositional facies were identified: shale with ostracods (Fo), micaceous silty-shale (Fm), tabular shale (F), massive fine or very fine sandstones (Af), sandstones with hummocky cross lamination (Ah), interbedded clay-silt couplets with linsen (Hl) and wavy (Hw) heterolitics, dark siltstone with sulfide levels (S) and clast-supported breccias (Bc), observed on top of the outcrops. Clay minerals dominate the mineralogy, followed by quartz. Weathering processes are evidenced by the high contents of lateritic iron and kaolinite. The scanning electron microscopy allowed to classify the pores into macropores (> 50 µm), and also clusters of organic matter and clay minerals with various habits were seen, highlighting the massive and the vermicular ones. The total organic carbon (TOC) values range from 0.02 to 1.31%. Pyrite crystals occur in the rock with the highest TOC value in response to the anoxic behaviour of the S facies. Additionally, the composition of the clay minerals is dominated by smectites and mixed-layer clay minerals. The preliminary results indicate a prospective difficulty for the hydraulic fracturing due to the major presence of clay minerals. The primary porosity has favourable dimension, but unfavourable geometry. The low thermal maturity and inexpressive TOC values points out to the low potential production. Thus, the rocks of this study are unfavourable for the shale gas production under the current conditions required by the economic market.

**Keywords:** Shale gas; Hydraulic fracturing; Macropores; Mineralogy; Clay minerals; Parnaíba Basin.

## INTRODUÇÃO

Os folhelhos são rochas compostas de grãos com dimensões inferiores a 63  $\mu\text{m}$ , finamente laminadas, muito porosas e pouco permeáveis (Schieber e Zimmerle, 1998). Em sistemas petrolíferos convencionais, essas rochas podem ser geradoras ou selantes. Contudo, em sistemas petrolíferos não convencionais, folhelhos e outras rochas finas (como siltitos e argilitos) com matéria orgânica podem conter teores de gás com potencial para produção (Chalmers e Bustin, 2012). Quando não existe a migração do óleo ou gás gerado, os folhelhos constituem sistemas nos quais rocha-fonte, reservatório, armadilha e selo estão presentes dentro de uma mesma formação (Chalmers e Bustin, 2007, 2012; Chalmers et al., 2012). Essas são as principais características de sistemas não convencionais de gás de folhelho.

A identificação de folhelhos com potencial para produção de hidrocarbonetos abrange tanto estudos geoquímicos como geofísicos (Alexander et al., 2011). Para a caracterização de folhelhos, podem-se destacar análises de carbono orgânico total (COT), mineralogia, teor dos gases contidos nas rochas, espectrometria de raios gama, porosidade e permeabilidade (Alexander et al., 2011). Os gases são aprisionados em folhelhos de duas formas: (i) como gás livre em poros e fraturas; e (ii) adsorvidos na superfície da matéria orgânica e dos argilominerais que compõem as rochas (Ross e Bustin, 2009).

A utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a Zou et al. (2016) a visualização e identificação dos tipos de poros encontrados nos folhelhos da Formação Pimenteiras, assim como a descrição de sua distribuição, tamanho, conectividade e geometria; e é uma das técnicas também utilizadas para descrever reservatórios desse tipo.

As características singenéticas controlam a sedimentação, composição e mineralogia original dos folhelhos, enquanto os processos diagenéticos ou pós-deposicionais alteram essas características (Dong et al., 2015). Com isso, faz-se necessária uma análise integrada desses processos. Particularmente, em sistemas não convencionais, uma investigação mineralógica permite inferir as propriedades mecânicas das rochas, incluindo fragilidade/ductibilidade dos folhelhos (Bai et al., 2013). Além disso, outras propriedades físicas, tais como compressibilidade, porosidade e permeabilidade também dependem da composição mineralógica (Jarvie et al., 2007). Essas propriedades são relevantes principalmente para o processo de extração de gás de folhelho, o qual envolve técnicas de faturamento hidráulico das rochas, que por sua vez aumentam a permeabilidade da rocha e permitem a expulsão do gás (Alexander et al., 2011).

Sabe-se que algumas características presentes em várias bacias paleozoicas as tornam potenciais alvos de pesquisas para *plays* de gás de folhelho (Zou et al., 2010). Algumas dessas características são: deposição de folhelhos com distribuição e espessamento estáveis; abundância em matéria orgânica; alta

maturidade térmica; elevada porosidade (presença de microfaturas naturais) e soterramento relativamente raso. Nesse âmbito, a Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba é formada principalmente por folhelhos cinza a negros e ricos em matéria orgânica (Góes e Feijó, 1994; Vaz et al., 2007). Por obedecer a pré-requisitos como boa continuidade e distribuição estratigráfica, assim como espessamento e enriquecimento em matéria orgânica, a Formação Pimenteiras tornou-se alvo desta pesquisa. O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades composicionais e o comportamento físico dos Folhelhos da Fm. Pimenteiras, no leste da Bacia do Parnaíba, contribuindo para a caracterização de um sistema petrolífero não convencional.

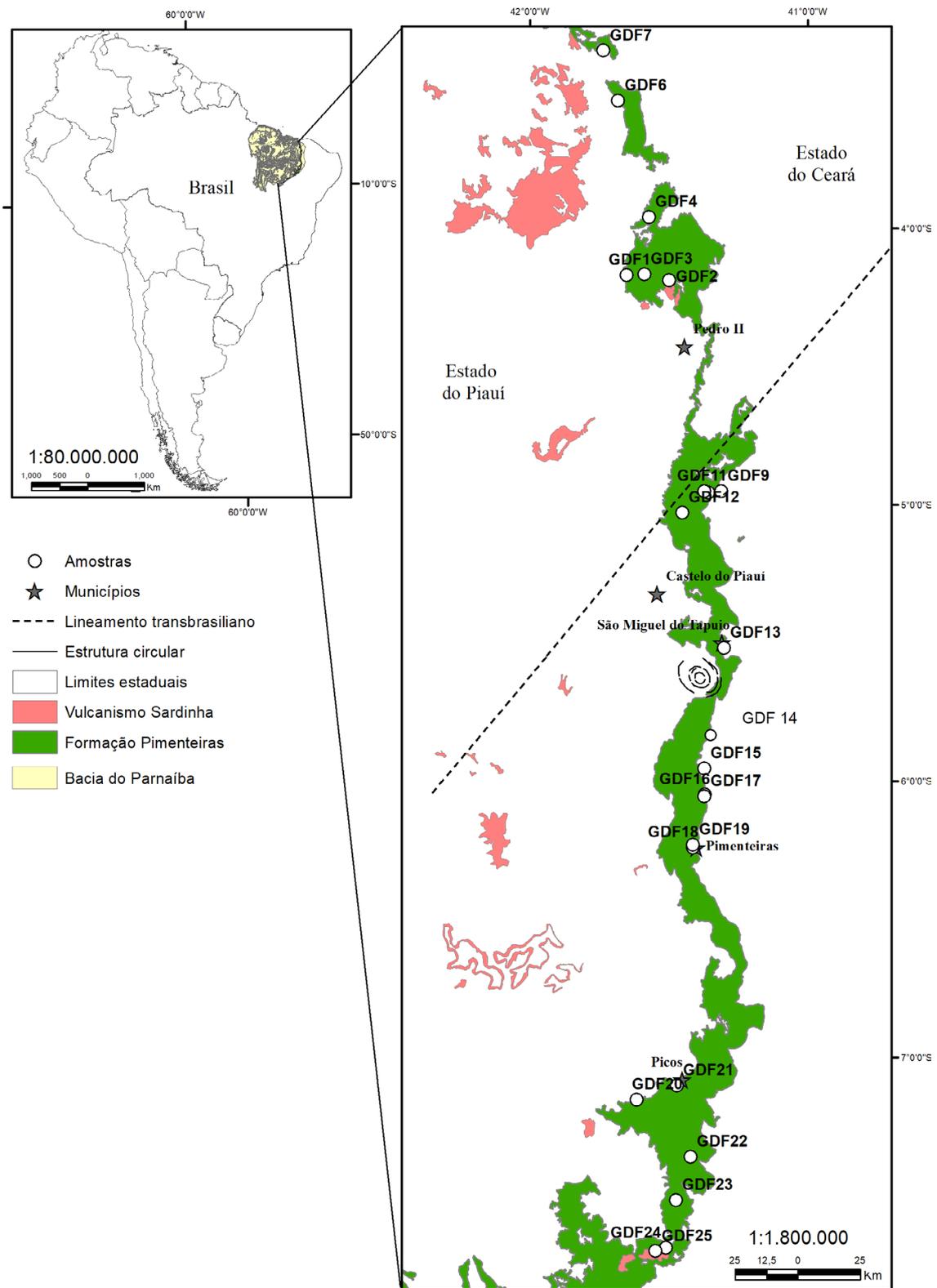
## MATERIAIS E MÉTODOS

### Descrição faciológica e amostragem

Neste estudo foi visitado um total de 23 afloramentos da Fm. Pimenteiras (Figura 1), no estado do Piauí. As observações de campo serviram na identificação das fácies sedimentares, de acordo com Selley (1970), Anderton (1985) e Walker (1992). A identificação das fácies aqui adotada usa um código de duas letras, sendo a primeira (maiúscula) relacionada à litologia/granulação, e a segunda (minúsculas), à estrutura sedimentar associada. As amostras foram selecionadas por uma expectativa de cor primária escura, dando-se preferência a folhelhos e outras rochas finas de colorações arroxeadas, cinzas e negras. Os dados faciológicos foram avaliados juntamente com características de composição e mineralogia (fluorescência de raios X – FRX, difração de raios X – DRX), morfologia dos poros (MEV), matéria orgânica (COT) e espectrometria de raios gama.

### Técnicas laboratoriais

A fim de caracterizar a mineralogia e determinar a composição química dos elementos maiores e traços foram feitas análises, respectivamente, de DRX e FRX. A análise de FRX foi feita em um espectrômetro de raios X sequencial da Rigaku, modelo ZSX Mini II, do Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O equipamento utilizado para difração foi um difratômetro XPert Pro MPD (PANalytical) que pertence ao laboratório. Em ambas as análises, as rochas foram pulverizadas e a fração utilizada foi a que passou na peneira de 200 mesh. Para DRX, foram feitas leituras com posição  $2\theta$  variando de 3 a  $80^\circ$  para a fração selecionada. Os resultados foram processados no programa X'Pert HighScore Plus. Para estimativas mineralógicas semiquantitativas, os dados de DRX foram processados pelo método Rietveld (Rietveld, 1967). Nesse método, para determinação dos valores minerais em percentagem, são usados os padrões de razão das intensidades de referência (RIR) para cada fase identificada.



Fonte: adaptado de CPRM, 2003.

**Figura 1.** Localização da área de estudo a nordeste da Bacia do Parnaíba à esquerda. Em destaque, à direita, Formação Pimenteiras e os locais de coletas de amostras.

Fragmentos de amostras foram analisados por microscópio eletrônico de varredura que permitiu, por meio de elétrons secundários, o imageamento com aspecto tridimensional, apropriado ao estudo de feições de interesse como poros, aglomerados minerais, de matéria orgânica e argilo-minerais. O equipamento utilizado foi de bancada da marca HITACHI, modelo TM3000, que pertence ao Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará (LME-CC-UFC). O preparo das amostras contou com a colocação das mesmas em uma estufa a 60°C por 24 horas para que fosse retirado todo o conteúdo de água possivelmente presente nas amostras. Associados à análise morfológica, utilizou-se o analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EED) da marca X-Stream, modelo SwiftED3000, que permitiu uma análise pontual gerando mapeamentos elementares de porções selecionadas da amostra para identificação mineral.

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

Para espectrometria de raios gama, 16 das amostras foram moídas em moinho de ágata e acondicionadas em recipientes lacrados, por 28 dias, para atingir reequilíbrio do radônio. As análises gama foram feitas com detector HPGe blindado para obtenção de teor de fundo ultrabaixo no Laboratório de Espectrometria Gama e Luminescência do Instituto de Geociências – Legal da Universidade de São Paulo.

## GEOLOGIA REGIONAL

A Bacia do Parnaíba estende-se por cerca de 670 mil km<sup>2</sup>, é uma das 3 maiores bacias sedimentares fanerozoicas do Brasil e abrange parte dos estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia. A Bacia do Parnaíba pode ser classificada como uma Sinéclise Interior Continental (Figueiredo e Raja-Gabaglia, 1986). Essa bacia foi implantada sobre os riftes cambro-ordovicianos (Brito Neves, 1998). Sua subdivisão litoestratigráfica compreende cinco superseqüências deposicionais conjuntamente com rochas ígneas de composição básica (Vaz et al., 2007). As três primeiras seqüências são separadas por ciclos transgressivos-regressivos dos períodos Siluriano (Grupo Serra Grande), Devoniano (Grupo Canindé) e Carbonífero-Triássico (Grupo Balsas) (Góes e Feijó, 1994). As duas últimas seqüências são do Jurássico (Formação Pastos Bons) e do Cretáceo (Formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru) e resultam de processos relacionados à abertura do Oceano Atlântico setentrional brasileiro (Góes e Feijó,

1994). A Fm. Pimenteiras, alvo deste estudo, pertence ao Grupo Canindé (Rodrigues, 1967), o qual apresenta idade Devoniano-Carbonífera e é composto por cinco formações: Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti (Figura 2).

### Formação Pimenteiras: arcabouço estrutural, sistema deposicional e matéria orgânica

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

Adicionalmente, a Fm. Pimenteiras é intrudida por uma série de diques de diabásio e pequenas soleiras, sobretudo em sua porção leste. Essas rochas intrusivas pertencem à Fm. Sardinha, a qual é crono-correlata aos derrames da Fm. Serra Geral da Bacia do Paraná (Zalán, 2004). A Figura 1 mostra a localização da área estudada da Fm. Pimenteiras.

Geocronologia			Litoestratigrafia			
Era	Período	Época	Espessura máxima	Formação	Grupo	
Paleozoico	Carbonífero	Mississipiano	.....		Canindé	
			220	Poti		
			320	Longá		
			350	Pimenteiras Cabeças		
	320					
	Devoniano	Neo		260		Itaim
			Meso			
				Eo		
			.....			

Fonte: simplificado de Vaz et al., 2007.

Figura 2. Tabela estratigráfica do Grupo Canindé.

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

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

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Fácies deposicionais

A análise de fácies permitiu o reconhecimento de nove fácies deposicionais: folhelho com ostracodes (Fo), folhelho siltoso micáceo (Fm), folhelho tabular (F), arenito fino a muito fino maciço (Af), arenito com laminação *hummocky* (Ah), pares silte grosso-argila com laminações heterolíticas *linsen* (Hl) e *wavy* (Hw), siltito escuro grosso com níveis sulfetados (S) e brecha clasto sustentada (Bc).

#### *Folhelho com ostracodes (Fo)*

Folhelhos de coloração cinzenta a arroxeadada ou esbranquiçada, em camadas de 5 a 60 m de espessura. São geralmente tabulares, com textura argilosa ou siltosa e ligeiramente fisséis (Figura 3A). Podem ocorrer sobrepostos por uma camada métrica de arenito muito fino que, por vezes, encontra-se desmantelado na superfície do terreno. Na ausência de arenito, o topo da fácies Fo é marcado por presença de um solo de alteração alaranjado. A presença de ostracodes se restringe aos intervalos médios e basais dos afloramentos, onde as rochas podem apresentar coloração mais arroxeadada.

#### *Folhelho siltoso micáceo (Fm)*

Fácies formada por camadas de folhelhos siltosos predominantemente cinzentos (cores entre cinza escuro e cinza claro

e, por vezes, com níveis de coloração arroxeadada). A espessura das camadas varia de centimétrica (30 a 40 cm) até métrica (1,5 a 2 m) (Figura 3B). Seus aspectos diagnósticos incluem grande quantidade de mica e elevada fissilidade, que o torna muitas vezes pulverulento. Os folhelhos dessa fácies podem ocorrer associados a intercalações milimétricas laminadas com granocrescência e estratocrescência muito graduais, até arenito muito fino. Esses arenitos muito finos a siltosos podem apresentar horizontes laterizados em intervalos decimétricos a métricos.

#### *Folhelho tabulares (F)*

Essa fácies consiste em folhelhos com geometria externa tabular, internamente possui textura ligeiramente fissil a muito fissil, aspecto siltoso, de cor cinza a preta e ligeiramente laterizado (Figura 3C). Por vezes, esses folhelhos ocorrem intercalados com níveis de calcrete e caulim, relacionados a processos de intemperismo.

#### *Arenitos finos (Af) portadores de laminação hummocky (Ah) e heterolíticas (Hl, Hw)*

A fácies Af é formada por arenitos, laminados ou não, que ocorrem geralmente associados aos folhelhos anteriormente descritos (fácies F). Essas intercalações de siltitos e arenitos finos apresentam espessuras métricas até centimétricas. Geralmente, o aumento de espessura dessas camadas areníticas é acompanhado pelo aumento da granulação. As intercalações de folhelhos e arenitos podem se repetir em intervalos de frequência decimétrica a métrica (Figura 3D).

Por vezes, a passagem dos folhelhos para os siltitos ocorre de maneira gradacional, chegando até arenitos. Em outros casos, há ainda a presença de lamito cinza claro de espessura métrica na base da camada de folhelho seguido por arenitos finos a siltitos com laminações *hummocky* (micro-*hummockys*) de comprimento de onda centimétrico a decimétrico (Ah; Figura 3E). Alguns arenitos ocorrem com cores amarela até avermelhada, atribuídas à alteração superficial telodiagenética.

Outras estruturas associadas com arenitos foram identificadas como laminações milimétricas intercaladas de folhelhos e arenitos em camadas pouco contínuas. Essas foram interpretadas como laminações heterolíticas. A proporção entre essas duas litologias é variável e resulta em estruturas do tipo *linsen* (Hl) e *wavy* (Hw). Tais feições ocorreram em apenas três dos afloramentos estudados (GDF 12, 21 e 25) (Figura 3F).

#### *Siltito escuro com níveis sulfetados (S)*

São formados por camadas tabulares de espessuras decamétricas compostas por siltito que, por vezes, podem apresentar granulação um pouco mais grossa chegando a areia fina (Figura 3G). Associado a essas rochas há a ocorrência abundante de manchas amareladas e pulverulentas, identificadas como enxofre.

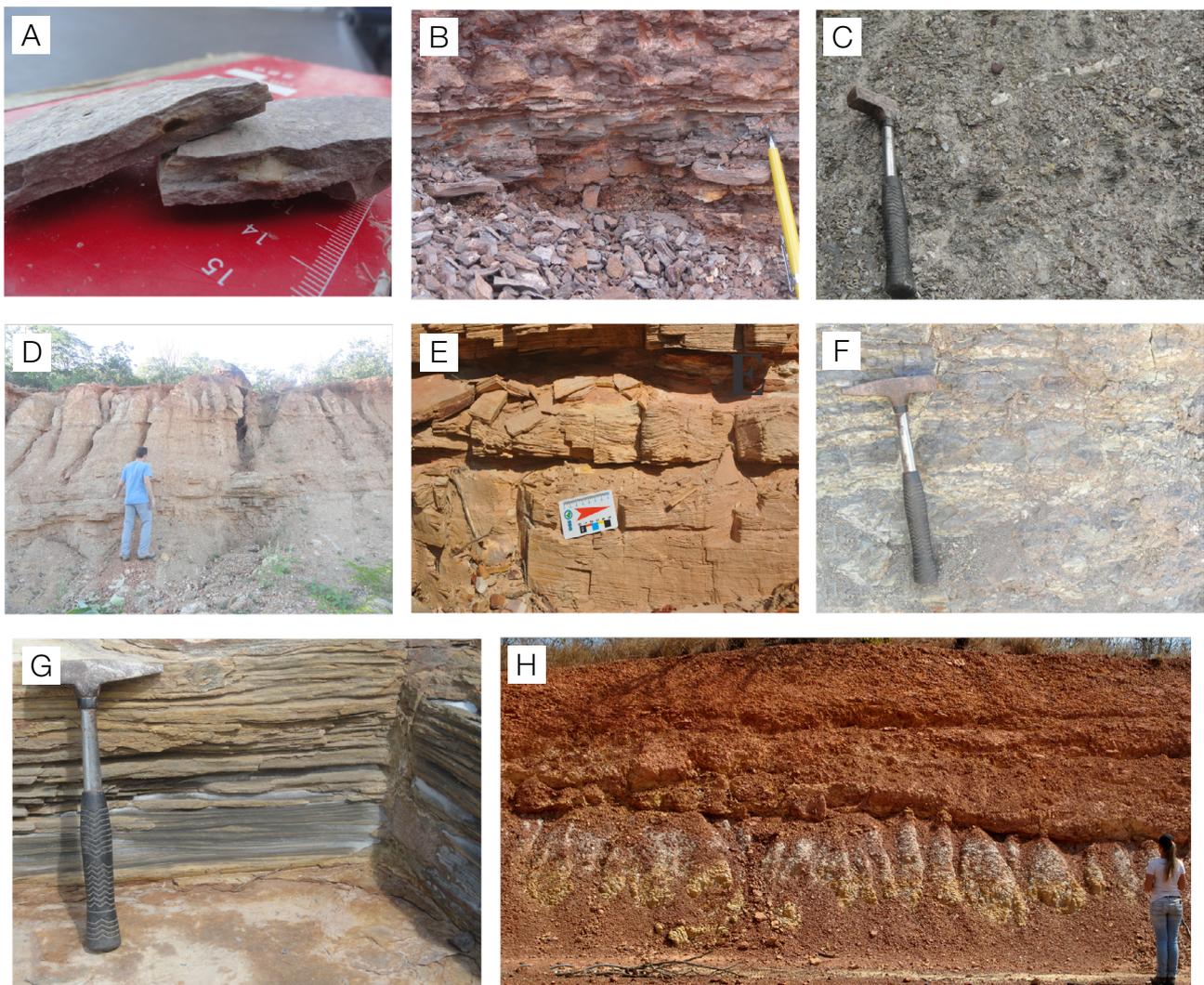
Outra característica dos siltitos é a presença de cristais de pirita que apresentam tamanho milimétrico (Figura 4A). Essa pirita ocorre em maiores concentrações próximo às manchas escuras (Figura 4B), também de tamanho milimétrico.

#### *Brecha clasto sustentada (Bc)*

Essa fácies é constituída por brechas de espessuras métricas, com matriz arenosa e com arcabouço formado principalmente por fragmentos angulosos de arenitos e siltitos. A fácies brechosa (Bc) ocorre em contato abrupto e irregular, sobreposta à fácies de folhelho com camadas de arenito (Fh), o que sugere discordância erosiva (Figura 3H). Eventualmente, há presença de camadas de calcrete e caulim em meio a essa fácies, assim como blocos soltos de cascalho e matriz grossa com cimento laterítico.

#### Sistemas deposicionais

Segundo o exposto para a Fm. Pimenteiras, interpretam-se as fácies de folhelhos (F, Fm e Fo) como representativos de sistemas plataformais de profundidade variável, com influência de tempestades no fundo (Ah, S, Hl e Hw) e provavelmente nas proximidades do contato transicional com a Fm. Cabeças. Isso sugere tanto contemporaneidade entre as formações como regressão do mar epicontinental paleozoico da bacia, o que teria facilitado o registro de tempestades frequentes no topo da Fm. Pimenteiras. No caso específico da fácies S, a textura relativamente grossa de seu arcabouço com aumento de porosidade, somada a maior espessura contínua do mesmo, teria proporcionado um contexto favorável à acumulação de hidrocarbonetos produzidos a partir da diagênese da matéria orgânica da mesma



**Figura 3.** Fácies sedimentares descritas na área de estudo. (A) Folhelho com ostracodes; (B) folhelho siltoso micáceo; (C) folhelho tabulares; (D) intercalações folhelhos e arenitos; (E) siltitos com laminações *hummocky* (*micro-hummockys*); (F) laminações heterolíticas *linsen*; (G) siltito escuro com níveis sulfetados; (H) brecha clasto sustentada com nível de calcrete.

unidade. O aparecimento de pirita pode ser um indicativo de anoxia quanto à deposição dessas rochas, e sua composição mineralógica indica menor atuação dos processos intempéricos nessa fácies.

Na fácies brechosa (Bc), a composição arenosa a siltosa do arcabouço indica retrabalhamento intraclástico das unidades localmente sotopostas. Esse fato, aliado à angulosidade do arcabouço, baixo teor de matriz lamosa e presença eventual de calcrete (Figura 3H) permitem interpretar a brecha como pedimento provavelmente de idade cenozoica. Esse pedimento seria correlato àquele observado sobre unidades silurianas da mesma bacia (Grupo Serra Grande), onde há ainda evidências de cimentação telodiagenética por oxi-hidróxidos de ferro (ferricretes e cimentação autigênica com cores vermelhas e amarelas). Os calcretes mencionados seriam todos relacionados a fenômenos cenozoicos de laterização reconhecidos em outros trabalhos na região nordeste (por exemplo, Morais Neto et al., 2006; Assine, 2007), sem relação genética com intervalos específicos da bacia, onde o surgimento de calcrete seria indicio de mudança climática para as condições vigentes (semiárido).

### Composição mineralógica

A identificação das fases minerais de 23 amostras da Fm. Pimenteiras foi feita por DRX (Figura 5). Essa análise revelou a existência de alguns minerais que estão presentes em praticamente todas as rochas analisadas: quartzo, argilominerais (ilita, caulinita, esmectita), muscovita, hematita, goethita, feldspatos e rutilo. No geral, os argilominerais (incluindo as micas) constituem as fases dominantes, com ampla variação, de 10 a 89%. O quartzo é a segunda fase mais abundante, e varia de 6 a 59%; adicionalmente, os óxidos e hidróxidos de ferro variam de 0 a 32% e também constituem importantes fases minerais (Figura 5).

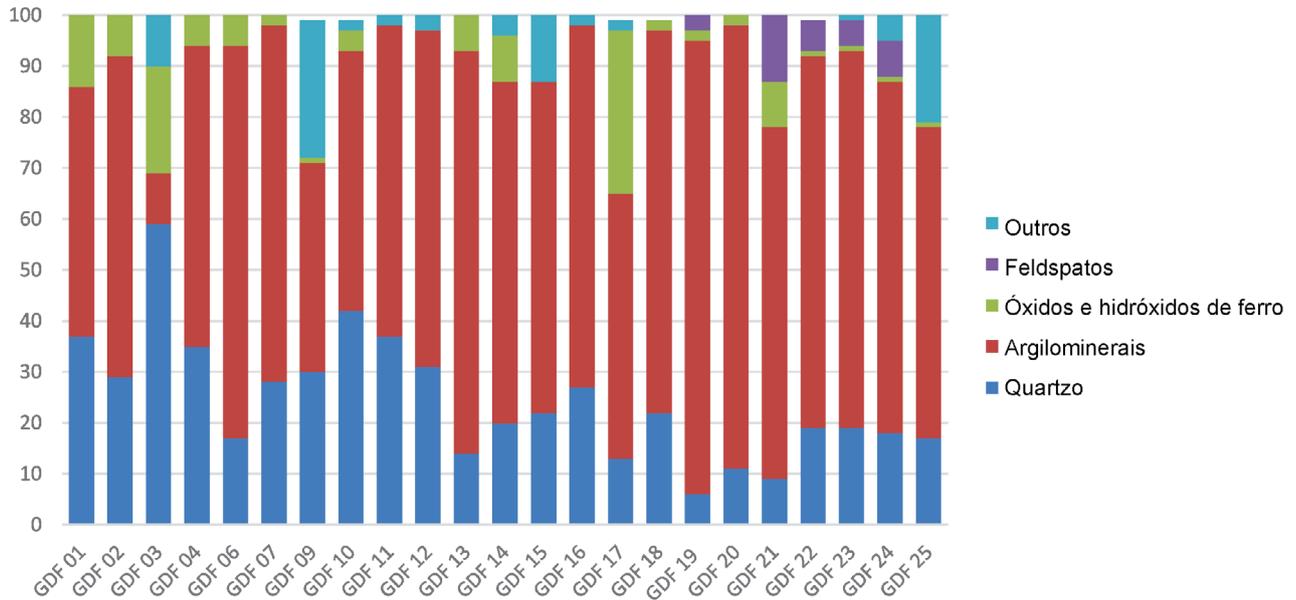
Aqui, os argilominerais (tais como muscovita, ilita, caulinita, esmectita, halloisita, nontronita e nacrita) ocorrem em proporções variáveis. O único feldspato presente identificado foi o ortoclásio. No que diz respeito aos óxidos e hidróxidos de ferro, hematita, magnetita e goethita predominam. Dentre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

As análises semiquantitativas indicaram que os argilominerais são os principais constituintes dessas rochas, seguidos por quartzo (Figura 5). Minerais do grupo dos carbonatos e do grupo dos feldspatos sódicos (albita-anortita) não foram identificados, o que pode ter reflexo nos baixos teores de CaO e  $Na_2O$  apresentados nos dados de fluorescência de raios X (Tabela 1). Assim, em conformidade com os dados de DRX, as análises por FRX revelaram que  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $K_2O$  são os principais componentes constituintes da composição elementar das fases minerais. Concentrações de CaO não foram detectadas para a grande maioria das rochas analisadas. Nos afloramentos que contêm níveis de calcrete (como por exemplo, GDF 20, GDF 21 e GDF 25), os valores de CaO variam de 1,33 a 5,09. Essa associação entre os maiores valores detectados de CaO e os afloramentos com níveis de calcrete sugere uma origem autigênica para os calcretes (Tabela 1).

Adicionalmente,  $TiO_2$  também forma um importante componente e com valores relativamente altos (em todas as amostras), que chegam até a 6,6% (Tabela 1). Isso pode ser explicado pela presença primária de minerais detríticos portadores de titânio e alumínio depositados em meio aos folhelhos, sob a forma primária, como biotita, piroxênio, anfibólio etc. (Morad e Aldahan, 1982; Totten e



**Figura 4.** (A) Agregados de pirita interestatal identificada na amostra GDF 19; (B) fotografada à lupa binocular.



**Figura 5.** Mineralogia das 23 amostras nomeadas como GDF e identificadas sequencialmente da Formação Pimenteiras de acordo com os dados de difração de raios X.

**Tabela 1.** Valores dos principais óxidos obtidos por fluorescência de raios X em porcentagem por peso (wt%).

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

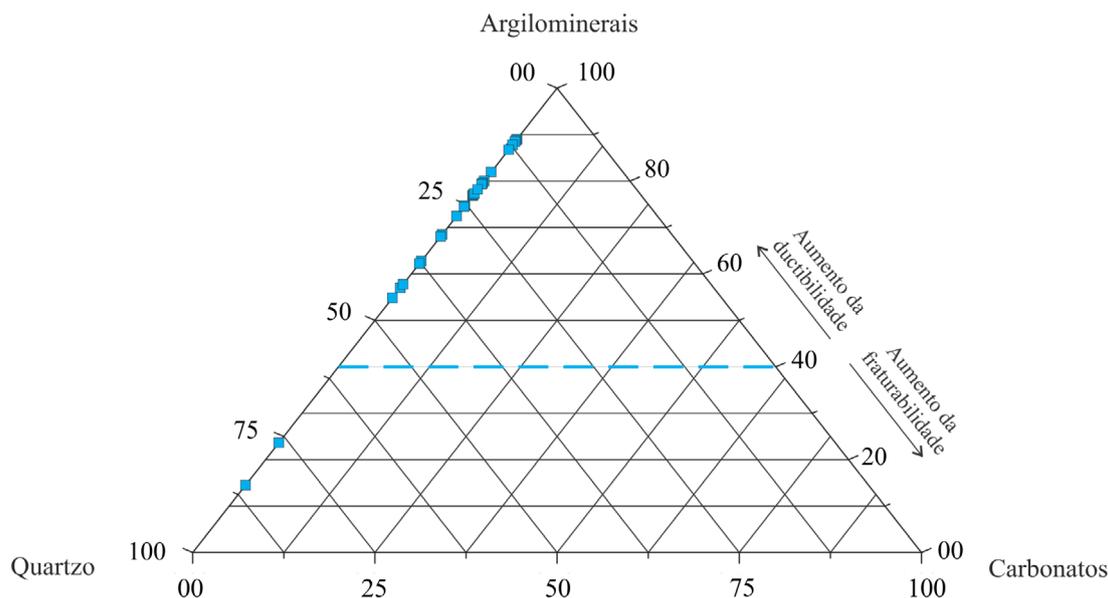
Hanan, 2007), ou secundária como produto de alteração intempérica daqueles minerais, como leucoxênio, anatásio etc. (Mange e Maurer, 1992).

Os altos valores de  $Fe_2O_3$  indicam uma condição anômala, que não é esperada para folhelhos comuns (Potter et al., 2005). Elevadas quantidades de ferro férrico em amostras de baixa permeabilidade, como neste estudo, sugerem fonte secundária para  $Fe_2O_3$ . O resultado da difração reforça essa ideia, devido à presença de minerais ferruginosos cristalinos (hematita, magnetita, goetita), o que indica possível efeito de laterização (alteração pós-deposicional). Eventos de laterização foram comuns nas bacias nordestinas durante o Cenozoico (Morais Neto et al., 2006; Assine, 2007), quando agiram como fenômenos de alteração telodiagenética, de modo que refletem as condições intempéricas pelas quais as rochas passaram.

Ligado a isso, outros minerais que permitem a substituição atômica em sua estrutura para ferro férrico ocorrem, como, por exemplo, nontronita, que substitui alumínio, e muscovita, que substitui alumínio ou magnésio (Mason, 1971). No caso específico da nontronita, que é argilomineral típico de condições hidrotermais (Mason, 1971), há uma suposição de que a influência de paleofluidos aquecidos no Lineamento Transbrasiliano, que atravessa a área de estudo (Vaz et al., 2007), pode ter sido oportuno para sua geração. A presença de minerais formados por processos intempéricos como a gibbsita (detectada por DRX) e caulinita (detectada em campo e por DRX), como produto do intemperismo sobre argilominerais e feldspatos também reforça a ideia de alteração telodiagenética para as rochas expostas.

O alto conteúdo de sulfeto, evidenciado em FRX, na amostra GDF 19, pode ser diagnosticado, ainda em campo, pelo aparecimento de cristais de pirita autigênica. Segundo Berner (1984), cristais de pirita se formam em ambiente marinho durante a deposição e diagênese por redução do sulfato. Nos folhelhos estudados, cristais de pirita estão presentes macroscopicamente na amostra GDF 19 (Figura 4A), que também é a rocha com maior valor de COT. Por vezes, ocorre ainda a formação de agregados de pirita interestratal associados a porções mais escuras da rocha (Figura 4B). Tais locais são aqui interpretados como zonas de concentração de matéria orgânica. Essa relação reflete o ambiente de deposição marinho e seu caráter anóxico durante a sedimentação.

Mineralogicamente, quanto à porcentagem de ocorrência, os filossilicatos (argilominerais e micas) são a principal fase mineral encontrada nos folhelhos da Fm. Pimenteiras, com valores médios de 63,5% (Figura 6). Segundo McKeon (2011) e Zou (2013), os valores mais atrativos para *plays* não convencionais na exploração de hidrocarbonetos estão entre 40 e 30%, devido ao aumento relativo da quebrabilidade/ruptibilidade (*brittleness*) acompanhado de teores mais elevados em quartzo e carbonatos. Os teores de filossilicatos da Fm. Pimenteiras não seriam apropriados para a extração não convencional, uma vez que grandes quantidades de argilas aumentam a ductibilidade dos folhelhos e diminuem a formação de microfaturas durante o processo de fraturamento hidráulico (*hydraulic fracturing*) (Silva et al., 2015).



Fonte: adaptado de Brumsack, 1989.

**Figura 6.** Diagrama ternário normalizado com a composição em porcentagem dos sedimentos primários para os folhelhos da Formação Pimenteiras obtidos por análises de difração de raios X.

## Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva

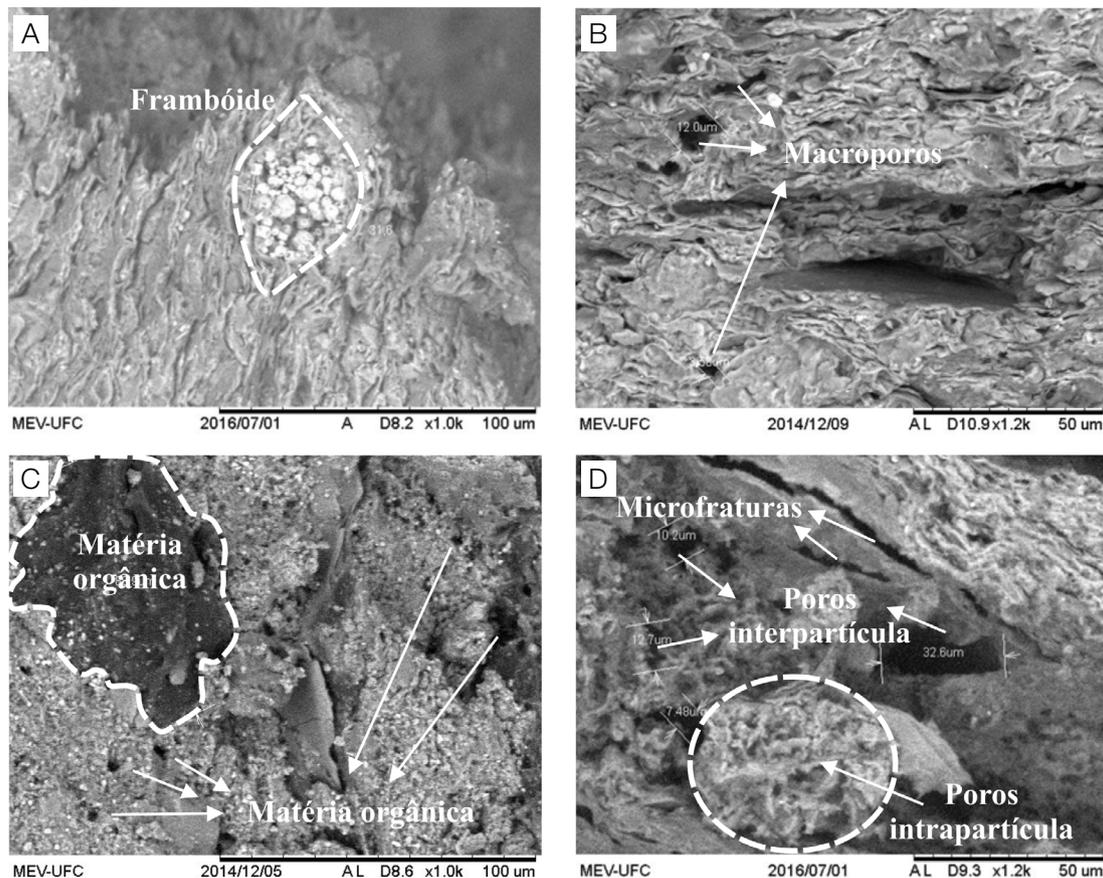
Por meio das análises MEV e espectrometria de energia dispersiva (EED), observa-se que os folhelhos em questão apresentam granulção fina e textura relativamente homogênea. A morfologia dos poros é descrita preferencialmente como alongada, irregular e com bordas pouco definidas. O dimensionamento dos poros foi calculado e variam de 0,24 a 32,6  $\mu\text{m}$ . Todos os poros aqui estudados são classificados como macroporos, pois têm dimensões superiores a 50 nm, de acordo com o proposto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (desenvolvida por Rouquerol et al., 1994). Além dos poros, outras feições contínuas, como microfaturas, também foram identificadas, evidenciando que a porosidade dessas rochas não é apenas controlada por partículas individuais. Assim, os poros foram divididos em poros intrapartícula e interpartícula.

Os poros intrapartículas estão associados aos agregados com matéria orgânica, que foram confirmados por detecção de espectro pontual, com teores individuais que chegavam a 90% de carbono, ou associados aos diferentes argilominerais e a pirita framboidal de origem bacteriana, que também foi

visualizada (Figura 7). Quanto aos frambóides, após a utilização da ferramenta EED, observaram-se picos de ferro e nenhum sulfeto, indicando, assim, a atuação dos processos de laterização (“plintitização”) mencionados, o que nesse caso pode constituir-se em pseudomorfismo.

A morfologia da caulinita é bastante evidente na forma de placas delgadas hexagonais (“hábito de acordeom”). Já a illita, que é pouco presente nas análises de DRX, pode estar interestratificada com a montmorilonita. Por vezes, illita aparece com hábito de “alface crespa” e localmente pode ser observada com EED, com proporção ideal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  para a caracterização desse argilomineral. Outra forma de detecção pontual para as illita é através da observação de placas irregulares em forma de flocos (*flake-like*) orientados paralelamente entre si. A esmectita aparece com típico hábito de “folhetos em rede” ou “alface crespa” (*webby*) em porções isoladas de até 50  $\mu\text{m}$ . Contudo, não foi possível determinar se a esmectita é transformada ou interestratificada.

Já os poros interpartícula ocorrem em meio às microestruturas. Por sua vez, os poros que ocorrem na matriz mineral dos folhelhos são de geometria simples ou formam uma rede de conexão que acabam controlando a permeabilidade e a passagem de



**Figura 7.** Tipos de poros e texturas dos folhelhos da Formação Pimenteiras.

fluidos através das rochas. A predominância de feições de interconexão nos folhelhos aqui estudados permite supor que a alteração dos argilominerais e suas relações com processos superficiais podem ter contribuído para geração dessa conectividade.

### Carbono orgânico total

Os teores de matéria orgânica podem ser medidos através da quantificação de COT, os quais se encontram na Tabela 2. Os valores de COT obtidos para as 23 rochas da Fm. Pimenteiras apresentam teores entre 0,02 e 1,31% em peso de carbono por amostra. A média para o conteúdo de carbono orgânico foi de 0,16%. A amostra GDF19, pertencente à

**Tabela 2.** Fácies típicas, carbono orgânico total e espectrometria gama das amostras estudadas.

Amostra	Fácies	COT (%)	Gama		
			U (ppm)	Th (ppm)	K (%)
GDF 1	F, Af, Ah, Bc	0,064	3,27	19,98	1,42
GDF 2	Fo	0,040	–	–	–
GDF 3	Fo	0,025	–	–	–
GDF 4	F, Bc	0,057	1,86	16,74	2,39
GDF 6	F	0,225	3,27	18,82	1,46
GDF 7	F, Af, Ah	0,212	2,57	14,73	1,36
GDF 9	F, Af, Ah	0,085	–	–	–
GDF 10	F	0,062	2,00	13,09	2,08
GDF 11	Fo	0,074	–	–	–
GDF 12	F, Af, Ah	0,365	5,30	21,58	2,77
GDF 13	Fm, Bc	0,122	2,61	21,98	2,50
GDF 14	F, Af, Ah	0,029	4,70	18,29	2,03
GDF 15	Fo, F	0,072	–	–	–
GDF 16	F, Bc	0,059	2,03	19,01	2,53
GDF 17	F, Af, Bc	0,067	–	–	–
GDF 18	F, Bc	0,140	–	–	–
GDF 19	F, Ah, Af, S	1,305	4,47	6,25	2,11
GDF 20	F, Bc	0,342	2,05	18,67	1,70
GDF 21	Fm, Ah, Bc	0,039	2,58	12,30	2,20
GDF 22	F, Bc	0,087	2,88	18,43	2,08
GDF 23	Fo	0,051	3,38	17,80	1,95
GDF 24	Fo, Bc	0,061	2,59	19,02	1,93
GDF 25	F, Ah, Af Hw, Hl, Bc	0,022	–	–	–

COT: carbono orgânico total; U: urânio; Th: tório; K: potássio; ppm: parte por milhão; Fo: folhelho com ostracodes, Fm: folhelho siltoso micáceo, F: folhelho tabular, Af: arenito fino a muito fino maciço, Ah: arenito com laminação hummocky, Hl e Hw: pares silte grosso-argila com laminações heterolíticas linsen e wavy respectivamente, S: siltito escuro grosso com níveis sulfetados e Bc: brecha clasto sustentada.

fácies S, foi, dentre as 23 amostras analisadas, a única que apresentou valor anômalo (1,31%) de COT.

Quanto à distribuição espacial das amostras, para os valores de COT, os afloramentos próximos ao Lineamento Transbrasiliano (GDF 12, GDF 11) e os próximos ao Corpo Circular de São Miguel do Tapuio (GDF 13) não apresentaram grandes variações em relação às demais rochas analisadas. Já as amostras coletadas ao norte da área de estudo (GDF 01, GDF 02 e GDF 04) e próximas à intrusão magmática da Fm. Sardinha (GDF 25 e GDF 20) apresentaram os menores valores. O que indica uma provável depleção dos valores de carbono orgânico devido à ação térmica gerada pelo aumento de calor proporcionado pela presença e proximidade dos folhelhos com a intrusão de rochas ígneas.

Alexander et al. (2011), em função dos valores de COT, estabelecem cinco principais intervalos que indicam o potencial de produção para exploração de hidrocarbonetos não convencionais. As rochas com COT inferior a 0,5% são classificadas como muito pobres; valores de COT entre 0,5 e 1% são classificadas como pobres; valores entre 1 e 2%, como razoáveis; valores entre 2 e 4%, como boa; e valores variando de 4 a 10%, como muito boas. Dessa forma, a grande maioria das rochas coletadas nessa pesquisa encontra-se no primeiro intervalo. Tissot e Welte (1984) colocam amostras com COT > 1% entre potenciais geradoras — é o caso da amostra GDF 19, que apresenta COT de 1,31%.

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

Os valores de COT e os valores de S e Fe, obtidos por meio de FRX, foram utilizados para confecção de um diagrama ternário (Figura 8) que fornece indícios sobre as condições singenéticas de circulação de oxigênio. O ternário COT vs S vs Fe para os folhelhos da Fm. Pimenteiras reforça a ideia de geração de pirita e matéria orgânica em ambientes pobres em oxigênio, principalmente no caso da amostra GDF 19, posicionada no campo discriminante para zona anóxica. Para as demais amostras, um enriquecimento em Fe acompanhado de empobrecimento em S indicaria fortes condições intempéricas em condições oxidantes da telodiagenese. Esse argumento indica, ao mesmo tempo, melhores condições de preservação da matéria orgânica para a amostra GDF 19, já que ela apresenta os maiores valores de S e de COT.

Miranda (2014), ao analisar dados de poços, localizados na porção central da Bacia do Parnaíba, na Fm. Pimenteiras, encontrou valores de COT elevados (chegando a 3%), embora nessas amostras os altos valores de argilominerais tornem a

unidade pouco promissora para gás não convencional, pois indicam uma dificuldade de fraturamento hidráulico. Cordona (2015), estudando folhelhos da Fm. Pimenteiras no lado oposto da bacia (borda oeste), obteve dados de COT (valores máximos de 1,55%) muito semelhantes ao do presente trabalho. A presença de caulinita é igualmente interpretada como produto de alteração intempérica. Pirita e ferro também foram encontrados e são por ele interpretados como produto de condições anóxicas e oxidantes, respectivamente.

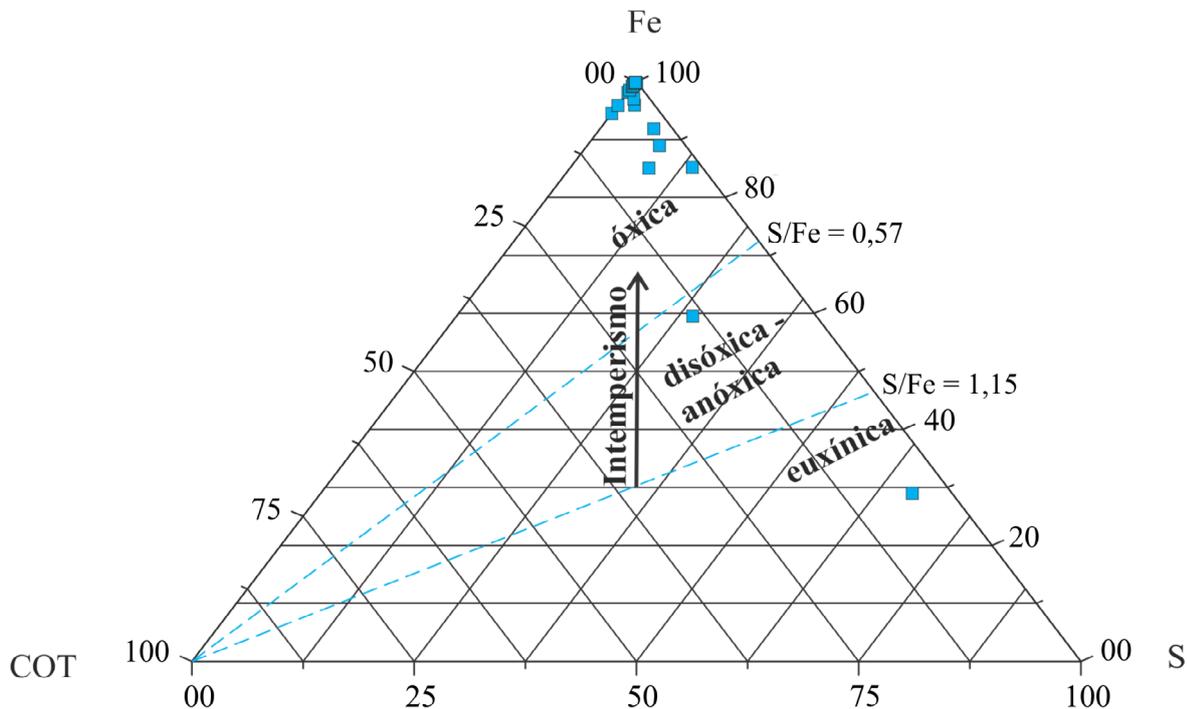
### Raios gama

Através da espectrometria de raios gama, foram identificados os teores de isótopos radiogênicos de potássio ( $^{40}\text{K}$ ), urânio ( $^{238}\text{U}$ ) e tório ( $^{232}\text{Th}$ ). Um total de 16 amostras foi analisado (Tabela 2) em laboratório e apresentou valores de potássio entre 1,36 e 2,77% com média de 2,04%. O tório possui valores entre 6,25 e 21,98 ppm, com média de 16,8 ppm. E o urânio possui valores de 1,45 a 5,30 ppm, com média de 2,94 ppm.

Segundo Myers e Wignall (1987 *apud* Wignall e Myers, 1988), a baixa razão Th/U frequentemente com valores em torno de 3,0 é geralmente interpretada pela abundância de urânio autigênico formado em condições de anóxia, em associação aos folhelhos marinhos de zonas profundas. Por outro lado, se os valores dessa razão chegam a 7,0, existe indício de deposição em sistemas continentais rasos. Para os folhelhos

da área, a média da razão de Th/U foi de 6,2, ou seja, é mais alta do que a proposta para aqueles formados em condições de anóxia, e mais baixa do que a associada aos ambientes continentais. Isso pode sugerir que a deposição ocorreu em condições intermediárias, com natureza mais oxidante, por exemplo, do que a de superfícies condensadas marinhas; porém, mais disóxica em comparação com sistemas de sedimentação continental, como lagos. Resultado semelhante foi encontrado por Gama e Pereira (2009) através de perfis gamaespectrométricos para folhelhos e siltitos da Fm. Ponta Grossa, na Bacia do Paraná. Vale ressaltar, no entanto, que esse tipo de estudo desconsidera a possibilidade de aporte continental de sedimentos finos que, em tese, podem conter teor significativo de tório (Potter et al., 2005).

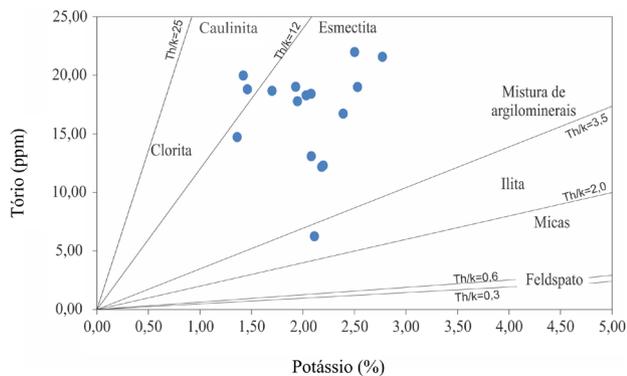
Embora os argilominerais tenham sido identificados e imageados por DRX e MEV, sua composição predominante por amostra foi discutida a partir de dados gama. Uma estimativa para a proporção de filossilicatos utilizou os valores de Th e K obtidos. O diagrama baseia-se em padrões de diferentes relações conhecidas entre esses dois elementos nos filossilicatos mais comuns (Schön, 2015). Assim, o diagrama é utilizado para fornecer uma estimativa dos filossilicatos dominantes a partir de uma classificação feita com base nas diferentes proporções de Th e K dentro de minerais que ocorrem na fração argila (Ellis e Singer, 2008). Para os folhelhos da Fm. Pimenteiras (Figura 9), a maioria das amostras indica presença de mistura



Fe: ferro; S: enxofre; COT: carbono orgânico total.

Fonte: adaptado de Dean e Arthur (1989), Raiswell et al. (1988) e Uffmann et al. (2012).

**Figura 8.** Diagrama ternário com os valores de ferro vs enxofre versus carbono orgânico total em porcentagem e seus respectivos ambientes de geração. Para as amostras coletadas os dados de ferro e enxofre foram obtidos por fluorescência de raios X.



Th: tório; ppm: parte por milhão; K: potássio.

Fonte: adaptado de Schlumberger (1986) e Macfarlane et al. (1988).

**Figura 9.** Diagrama para identificação dos argilominerais a partir dos dados tório e potássio obtidos por gamaespectrometria.

de argilominerais ou de esmectitas. As exceções foram a amostra GDF19, no campo da ilita, e as amostras GDF6 e GDF1, no campo da caulinita.

Segundo Alexander et al. (2011), a identificação dos tipos de argilominerais serve de referência para estimar a ductibilidade da rocha e, portanto, sua maior ou menor resistência ao faturamento. Dessa forma, a ilita, por exemplo, é correlacionada a folhelhos mais quebradiços e as esmectitas indicam maior ductibilidade (Alexander et al., 2011). Neste trabalho, em que a maioria dos folhelhos da Fm. Pimenteiras é esmectítica, a extração via faturamento hidráulico, em um cenário produtor, pode se tornar um desafio.

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

## CONCLUSÕES

A Fm. Pimenteiras, na porção leste da Bacia do Parnaíba, foi depositada predominantemente em um sistema deposicional marinho ( fácies F, Fo e Fm) sujeito a tempestades e retrabalhamento de seu fundo bacinal ( fácies Ah, Hw e Hl), eventualmente sob condições de anóxia ( fácies S) que permitiram a preservação de matéria orgânica. Em quaisquer das unidades, a ação do intemperismo é evidente em variados graus de alteração, especialmente por processos de laterização.

A mineralogia dos folhelhos e siltitos aqui estudados é dominada por argilominerais e micas. O quartzo ocorre como segundo principal mineral, seguido de óxidos e hidróxidos de Fe. Pode-se concluir que os argilominerais esmectíticos

são os minerais dominantes das rochas em questão, especialmente montmorilonita e seus interestratificados com caulinita ou ilita. Os processos de laterização observados na análise de fácies são marcados pelas altas quantidades de  $Fe_2O_3$  evidenciados nos resultados de FRX. A grande quantidade de argilominerais e a forte participação das esmectitas sugerem dificuldades operacionais em um cenário produtor.

A ocorrência de pirita em apenas uma amostra (GDF 19) e a identificação de pseudomorfos de framboides indicam a presença de sulfetos primários e/ou agregados. A laterização, evidenciada para as amostras aqui estudadas, foi interpretada como um dos processos responsáveis pela degradação da matéria orgânica, ao passo que a associação de piritas em ambientes anóxicos indica condições ideais para preservação primária de matéria orgânica.

As análises de MEV confirmaram a grande presença de montmorilonita e alguma ilita observadas nos dados de DRX. Quanto à porosidade, todas as amostras apresentaram macroporos inter e intrapartícula. Isso mostra potencial para interconectividade em cenário produtor via aumento de pressão por injeção de água. A geometria dos poros, no entanto, é predominantemente alongada e curva, controlada por placas interfolhetos de argilominerais, o que é típico de menores condições de fraturabilidade. Para uma melhor qualificação e quantificação desses poros seria necessária a realização de ensaios de injeção de nitrogênio, os quais melhorariam o entendimento da distribuição dos diâmetros dos poros e a porosidade interconectada, e ainda forneceriam indícios do teor de umidade para rocha saturada, da densidade dos grãos e da curva característica das amostras.

Os resultados de COT, majoritariamente inferiores a 1%, indicam a presença de folhelhos muito pobres em matéria orgânica. Isso seria produto de pouca deposição original e/ou excesso de degradação no ambiente superficial tardio. Essa é outra característica que não favorece os métodos de produção de gás não convencional para as rochas estudadas. Já os resultados de espectrometria de raios gama apontam para teores consideráveis de Th sobre U, que sugerem que a sedimentação da unidade possa ter ocorrido em ambiente intermediário entre condições de anóxia e disóxia.

Por fim, para intuítos exploratórios, a Fm. Pimenteiras, ao menos até agora nos locais deste estudo, não apresenta potencial exploratório suficiente para as condições de mercado atuais. No entanto, o gás de folhelho continua sendo uma fonte promissora de energia no Brasil, que merece maiores incentivos no âmbito da pesquisa.

## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pelo projeto Estudo do Potencial Produtor de Gás Natural Não Convencional

em Folhelhos (Shale Gás) do Leste da Bacia do Paranaíba (Chamada Universal CNPq: 475217/2013-6). Os autores agradecem aos colaboradores: Prof. Dr. Antoninho Valentini (Laboratório de Cromatografia da UFC) e Prof. Dr. Agnelo Soares (Laboratório de Petrofísica da Universidade Federal de Campina Grande). Agradecemos ainda aos geólogos Dailson Bertassoli, pelo auxílio em campo, e Joel Pedrosa, pelo auxílio em laboratório, e aos revisores anônimos pelas valiosas sugestões. Em particular, A.C.B.S. agradece por sua bolsa de mestrado (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e M.C.B.E. por sua bolsa de Iniciação Científica (Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

## REFERÊNCIAS

- Alexander, T., Baihly, J., Boyer, C., Clark, B., Waters, G., Jochen, V., Le Calvez, J., Lewis, R., Miller, C. K., Thaeler, J., Toelle, B.E. (2011). Shale Gas Revolution. *Oilfield Review Autumn*, 23(3), 40-55.
- Anderton, R. (1985). Clastic facies models and facies analysis. In: P. J. Brenchley, B. P. J. Williams (Eds.), *Recent Developments and Applied Aspects*, 18, 31-47. Oxford: The Geological Society London, Special Publications. DOI: 10.1144/GSL.SP.1985.018.01.03
- Assine, M. L. (2007). Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências*, 15(2), 371-389.
- Bai, B., Elgmami, M., Zhang, H., Wei, M. (2013). Rock characterization of Fayetteville shale gas plays. *Fuel*, 105, 645-652.
- Berner, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4), 605-615, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9)
- Brito Neves, B. B. (1998). The Cambro-ordovician of the Borborema Province São Paulo, USP. *Boletim IG, Série Científica*, 29, 175-193. DOI: <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-8986.v29i0p175-193>
- Brumsack, H. J. (1989). Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, 78(3), 851-882. DOI: 10.1007/BF01829327
- Caputo, M. V. (1984). *Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil*. Tese (Doutorado). Santa Bárbara: Universidade de Califórnia. 586p.
- Chalmers, G. R. L., Bustin, R. M. (2007). The organic matter distribution and methane capacity of the lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 70, 223-239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.05.001>
- Chalmers, G. R. L., Bustin, R. M. (2012). Geological evaluation of Halfway e Doig e Montney hybrid gas shale e tight gas reservoir, northeastern British Columbia. *Marine Petroleum Geology*, 38, 53-72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.08.004>
- Chalmers, G. R. L., Ross, D. J. K., Bustin, R.M. (2012). Geological controls on matrix permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard basins, northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 103, 120-131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.05.006>
- Cordona, Y. V. (2015). *Avaliação dos teores de carbono orgânico total e aspectos composicionais dos folhelhos devonianos da Formação Longa, Bacia do Paranaíba, Brasil*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências – USP.
- Cunha, F. M. B. (1986). *Evolução paleozoica da Bacia do Paranaíba e seu arcabouço tectônico*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências – UFRJ.
- Dean, W. E., Arthur, M. A. (1989). Iron sulphur carbon relationships in organic-carbon rich sequences, I. Cretaceous Western Interior seaway. *American Journal of Science*, 289, 708-743. DOI: 10.2475/ajs.289.6.708
- Della Fávera, J. C. (1984). *Tempestitos da Bacia do Paranaíba: um ensaio holístico*. Tese (Doutorado). Porto Alegre: Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências – UFRGS.
- Dong, T., Harris, N. B., Ayranci, K., Twemlow, C. E., Nassichuk, B. R. (2015). Porosity characteristics of the Devonian Horn River shale, Canada : Insights from lithofacies classification and shale composition. *International Journal of Coal Geology*, 141-142, 74-90. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.03.001>
- Ellis, D. V., Singer, J. M. (2008). Gamma Ray Devices. In: D. V. Ellis, J. M. Singer (Eds.), *Well Logging for Earth Scientists*, 2. ed. The Netherlands: Springer. 280p. ISBN 978-1-4020-4602-5
- Figueiredo, A. M., Raja-Gabaglia, G. P. (1986). Sistema classificatório aplicado às bacias sedimentares brasileira. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(4), 350-369.

- Gama, R. M. A., Pereira, E. (2009). Caracterização estratigráfica do intervalo Eodevônico registrado na região de Jaquariá (PR), Bacia do Paraná, Brasil. *V Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás*. Fortaleza: ABPG.
- Góes, A. M. O., Feijó, F. J. (1994). “A Bacia do Parnaíba”. *Boletim de Geociências*, 8(1), 57-68.
- Góes, A. M. O., Souza, J. M. P., Teixeira, L. B. (1990). Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências*, 4(1), 56-64.
- Hackley, P. C. (2012). Geological and geochemical characterization of the Lower Cretaceous Pearsall Formation, Maverick Basin, south Texas: A future shale gas resource? *AAPG Bulletin*, 96(8), 1449-1482. DOI: 10.1306/1122111071
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E., Pollastro, R. M. (2007). Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4), 475-499. DOI: 10.1306/12190606068
- Macfarlane, P. A., Townsend, M. A., Whittemore, D. O., Doveton, J., Staton, M. (1988). Hydrogeology and water chemistry of the Great Plains (Dakota, Kiowa, and Cheyenne) and Cedar Hills aquifers in central Kansas. Dakota: Kansas Geological Survey.
- Mange, M. A., Maurer, H. F. W. (1992). *Heavy minerals in colour*. Chapman e Hall: Springer Science & Business Media. 154p. ISBN 978-94-011-2308-2
- Mason, B. (1971). *Princípios de Geoquímica*. Tradução de Rui Ribeiro Franco. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo; Polígono.
- McKeon, M. (2011). *Horizontal fracturing in shale plays. Petroleum Technology Transfer Conference, Taking a Deeper Look at Shales: Geology And Potential Of The Upper Ordovician Utica Shale In The Appalachian Basin*, New Philadelphia, OH.
- Miranda, F. S. (2014). Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional Petroleum System, Parnaíba Basin, Brazil. *International Conference & Exhibition*. Istambul: AAPG.
- Morad, S., Aldahan, A. A. (1982). Authigenesis of titanium minerals in two Proterozoic sedimentary rocks from southern and central Sweden. *Journal of Sedimentary Research*, 52(4), 1295-1305.
- Morais Neto, J. M., Hegarty, K. A., Karner, G. D. (2006). Abordagem preliminar sobre paleotemperatura e evolução do relevo da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil, a partir da análise de traços de fissão em apatita. *Boletim de Geociências*, 14(1), 113-119.
- Potter, P. E., Maynard, J. B., Depetris, P. J. (2005). *Mud and Mudstones*. New York: Springer Verlag. 297 p.
- Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R. A., Anderson, T. F. (1988). Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5), 812-819. DOI: 10.1306/212F8E72-2B24-11D7-8648000102C1865D
- Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), 151-152. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- Rodrigues, R. (1967). Estudo Sedimentológico e Estratigráfico dos Depósitos Silurianos e Devonianos da Bacia do Parnaíba. *Belém: Petrobrás*. 49 p. (Relatório interno).
- Rodrigues, R. (1995). *A Geoquímica Orgânica da Bacia do Parnaíba*. Tese (Doutorado em Geociências). Porto Alegre: Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências – UFRGS. 225 p.
- Ross, D. J., Bustin, R. M. (2009). The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6), 916-927. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004>
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W., Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- Ryan, P. C., Reynolds, R. C. (1996). The origin and diagenesis of grain-coating serpentine-chlorite in Tuscaloosa Formation sandstone, US Gulf Coast. *American Mineralogist*, 81(1-2), 213-225. DOI: <https://doi.org/10.2138/am-1996-1-226>
- Schieber, J., Zimmerle, W., (1998). The history and promise of shale research. In: J. Schieber, W. Zimmerle, P. S. Sethi (Eds.), *Shales and Mudstones (vol. 1): Basin Studies, Sedimentology and Paleontology*. Stuttgart.
- Schlumberger. (1986). *Log Interpretation Charts*. Houston: Schlumberger Educational Services.

- Schön, J. H. (2015). Nuclear/Radioactive Properties. *Developments in Petroleum Science*, 65, 119-166. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100404-3.00005-6>
- Selley, R.C. (1970). *Ancient Sedimentary Environments and their Sub-surface Diagnosis*. London: Chapman & Hall. ISBN: 9780412579707
- Serviço Geológico do Brasil (CPRM). (2003). *Mapa Geológico do Estado do Piauí*. Escala 1:500.000. Formato digital shapefile (ESRI).
- Silva, P. N. K., Simones, S. J. R., Stevens, P., Philip, L. M. (2015). A comparison of North American shale plays with emerging non-marine shale plays in Australia. *Marine and Petroleum Geology*, 67, 16-29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.04.011>
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*, 2. ed. Berlim: Springer-Verlag. 699 p. ISBN 978-3-642-87813-8
- Totten, M. W., Hanan, M. A. (2007). The Importance of Heavy Mineral studies in Shales: an underutilized provenance strategy. *Developments in Sedimentology*, 58, 323-341. DOI: [10.1016/S0070-4571\(07\)58012-X](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(07)58012-X)
- Uffmann, A. K., Littke, R., Rippen, D. (2012). Mineralogy and geochemistry of Mississippian and Lower Pennsylvanian black shales at the northern margin of the Variscan Mountain Belt (Germany and Belgium). *International Journal of Coal Geology*, 103, 92-108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.08.001>
- Vaz, P. T., Andrade, G. De, Ribeiro, J., Filho, W., Antônio, W., Travassos, S. (2007). Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências*, 15(2), 253-263.
- Walker, R. G. (1992). Facies, facies models and modern stratigraphic concepts. In: R. G. Walker, N. P. James (Eds.), *Facies models: responses to sea level change*, 1-14. Geological Association of Canada. ISBN 0-91 921 6-49-8.
- Wignall, P. B., Myers, K. J. (1988). Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: a new approach. *Geology*, 16(5), 452-455. DOI: [10.1130/0091-7613\(1988\)016<0452:IBOLIM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0452:IBOLIM>2.3.CO;2)
- Young, C. G. K. (2006). *Estratigrafia de alta-resolução da formação Pimenteira Devoniano, Bacia do Parnaíba*. Dissertação (Mestrado em Geologia em Paleontologia e Estratigrafia). Rio de Janeiro: Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências – UFRJ.
- Zalán, P. V. (2004). Evolução fanerozóica das bacias sedimentares brasileiras. In: V. Mantesso Neto, A. Bartorelli, C. R. Carneiro, B. B. Brito Neves (Eds.), *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, 595-612. São Paulo: Beca.
- Zou, C. (2013). *Unconventional Continuous Petroleum Accumulation*. Unconventional Petroleum Geology. Elsevier. ISBN: 978012397786.
- Zou, C., Dong, D., Wang, Y., Li, X., Huang, J., Wang, S., Guan, Q., Zhang, C., Wang, H., Liu, H., Bai, W., Liang, F., Lin, W., Zhao, Q., Liu, D., Yang, Z., Liang, P., Sun, S., Qiu, Z. (2016). Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (II). *Petroleum Exploration and Development*, 43(2), 182-196. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(16\)30022-2](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(16)30022-2)
- Zou, C. N., Dong, D. Z., Wang, S. J., Li, J. Z., Li, X. J., Wang, Y. M., Li, D. H., Cheng, K. M. (2010). Geological characteristics and resource potential of shale gas in China. *Petroleum Exploration and Development*, 37(6), 641-653. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(11\)60001-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(11)60001-3)