



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GEOLOGIA

NATHALIA OLIMPIO DE LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (DEVONIANO) COMO
UNIDADE POTENCIAL PARA GÁS DE FOLHELHO (*SHALE GAS*) NO
SUDESTE DO PIAUÍ**

FORTALEZA

2016

NATHALIA OLIMPIO DE LIMA

CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (DEVONIANO) COMO
UNIDADE POTENCIAL PARA GÁS DE FOLHELHO (*SHALE GAS*) NO
SUDESTE DO PIAUÍ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Ceará, como requisito
para a obtenção do título de bacharel em
Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Rodrigues do
Nascimento Júnior.

Aprovado em ___ / ___ / ____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Enéas Oliveira Lousada
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

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

L699c Lima, Nathalia Olimpio de.
Caracterização da formação pimenteiras (devoniano) como unidade potencial para gás de folhelho (shale gas) no sudeste do Piauí / Nathalia Olimpio de Lima. – 2016.
69 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Geologia, Fortaleza, 2016.

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

1. Formação Pimenteiras. 2. Bacia do Parnaíba. 3. Gás de Folhelho. I. Título.

CDD 551

Aos meus pais, Marcelo e Célia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, aos meus irmãos, a todos que me apoiaram e me deram forças para que eu concluísse essa etapa da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Rodrigues do Nascimento Júnior por gentilmente ter me guiado no decorrer deste trabalho, pela confiança e por todo suporte necessário.

Muito obrigada também a Jessica Schlotfeldt, pela paciência, pelo apoio moral e por me fazer acreditar que era possível, nos momentos difíceis e frustrantes.

Aos meus amigos da vida e colegas de turma que torceram por mim e me incentivaram por todos esses anos. Em especial ao amigo e aspirante geólogo, Tomaz Alexandre da Silva Neto.

Agradeço a Universidade Federal do Ceará, em especial aos docentes do departamento de Geologia, e ao Prof. Me. Francisco Belmino Romero por despertar a vontade de aprender cada vez mais.

Aos professores doutores da Universidade de Utah, em especial, Cari Johnson e Paul Jewell, por colaborarem com a minha formação através de uma parceria da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o Institute of International Education (IIE) dos EUA no programa Ciências Sem Fronteiras.

Aos laboratórios da Universidade Federal do Ceará LAGETEC (Geologia), LAMEV (Geologia), EMBRAPA, LRX (Física), LANGMUIR (Química) e a Universidade de São Paulo, em particular, aos laboratórios LEGAL e CENA. Aos pesquisadores Ana Clara Souza e Joel Pedrosa por toda ajuda.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Proc. 475217/2013-6).

Agradeço a Deus por mais essa vitória e um muito obrigada a todos que participaram e me ajudaram nesta jornada.

Muito Obrigada!

“A persistência é o menor caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Este trabalho aborda a caracterização da Formação Pimenteiras com a finalidade de se estudar o possível potencial gerador de gás de folhelho (*Shale Gas*) na Bacia do Parnaíba. Gás este, pouco estudado em território brasileiro, mas bastante difundido em outras localidades com o objetivo de se tornar uma nova e promissora fonte alternativa não-convencional de hidrocarbonetos. Para a execução deste trabalho foi realizada uma etapa de campo, que contou com uma análise de fácies e medição de cromatografia gasosa in situ, além da coleta de sete amostras, que foram analisadas a partir de diversas técnicas laboratoriais, entre as quais: Espectrometria de raios gama, Difração de raios x, Fluorescência de raios x, análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Carbono Orgânico Total. Em suma, os resultados apontam para deposição em ambiente plataformar sujeito a tempestades, com decantação de argilas esmectíticas dúcteis, porosidade primária de dimensão favorável mas geometria desfavorável, baixos teores em matéria orgânica, condições intermediárias de oxidação da mesma, baixa produção gasosa de metano e origem destacadamente biogênica da matéria orgânica. Para os locais deste estudo, o potencial de produção de gás não convencional não é favorável ante as atuais condições exigidas pelo mercado.

Palavras-Chave: Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba, Gás de Folhelho.

ABSTRACT

This research approaches the description of the Pimenteiras Formation with the purpose of studying the potential of shale gas resources in the Parnaíba Basin. This gas has been insufficiently researched in Brazil, but widely studied throughout the world with the aim to become a new and promising alternative source of unconventional hydrocarbon. The execution of this project counted with a field camp stage, which was responsible for the facies analysis and measurement of gas chromatography in situ. In addition, 7 samples of shale rock were collected along the way and analyzed later on by different laboratory techniques, such as Gamma ray spectrometry, X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF), Scanning electron microscope (SEM) and Total organic carbon (TOC) analysis. In short, the results indicate deposition in a continental shelf environment subjected to storms, with decantation of ductile smectites clay minerals, primary porosity with favourable dimension but unfavourable geometry, low content of organic matter, intermediate conditions of organic matter oxidation, low production of methane, and highlighting the biogenic origin of the organic matter. In addition, for the studied location, the potential of the unconventional gas production is not favourable to the current market conditions.

Key-Words: Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Shale Gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Balanço Energético Nacional 2015.....	13
Figura 2 - Esquema geológico de exploração convencional e não-convencional de hidrocarbonetos.....	14
Figura 3 - Mapa de localização da área de estudo. Destaque para as amostras de 20 à 25.....	17
Figura 4 - Mapa de localização da Bacia do Parnaíba.....	18
Figura 5 - Delimitação da área limite da Bacia do Parnaíba.....	19
Figura 6 - Distribuição das falhas, diques e alinhamentos morfológicos, com destaque para o lineamento Transbrasiliano e lineamentos Picos-Santa Inês.....	21
Figura 7 - Carta Estratigráfica da Bacia do Parnaíba.....	23
Figura 8 - Caixa coletora de gás à esquerda e diagrama esquemático do experimento de coleta de gás em campo à direita.....	25
Figura 9 - MEV.....	27
Figura 10 - Pesagem da amostra e colocação da mesma no equipamento de análise de COT.....	30
Figura 11 - Fatores controladores do fracionamento isotópico dos gases C1- C5.....	31
Figura 12 - Coluna estratigráfica do ponto GDF-20. Afloramento em lajedo (a) e detalhe da fissilidade do folhelho (b).....	33
Figura 13 - Coluna estratigráfica do ponto GDF-21; (a) intercalações de folhelho e arenito; (b) estratificação <i>hummocky</i> no arenito; (c) laminação <i>linsen</i> e <i>wavy</i> no folhelho.....	35
Figura 14 - Coluna estratigráfica do ponto GDF-22 e detalhe de seu folhelho.....	36
Figura 15 - Coluna estratigráfica do ponto GDF-23; (a) folhelho argiloso sobreposto por uma camada de arenito fino; (b) detalhe de um microfóssil de ostracode.....	37
Figura 16 - Coluna estratigráfica do ponto GDF-24; (a) visão geral do afloramento; (b) detalhe do material de cor esbranquiçada.....	38
Figura 17 - Coluna estratigráfica do ponto GDF-25; (a) contato entre o dique de diabásio com os folhelhos; (b) detalhe do contato e estratificação heterolítica em evidência no folhelho.....	39
Figura 18 - Coluna estratigráfica do ponto GDF-26; (a) presença de laminações <i>hummocky</i> ; (b) porções menos cimentadas em ferro no folhelho.....	40
Figura 19 - Montmorilonitas circundando um aglomerado de minerais ricos em ferro na amostra GDF-20.....	44
Figura 20 - Qualificação química elementar pontual da amostra GDF-20.....	44
Figura 21 - Aspecto e medição de macroporos na amostra GDF-20.....	45
Figura 22 - Medição de macroporos na amostra GDF-21.....	46
Figura 23 - Imagem do mineral barita circundado por montmorilonita na amostra GDF-22.....	47

Figura 24 – Tabela do mapeamento elementar pontual de barita na amostra GDF-22.....	47
Figura 25 – Hábito típico do argilomineral caulinita na amostra GDF-22.....	48
Figura 26 – Medição de poros na amostra GDF-22.....	48
Figura 27 – Local da presença conjunta dos argilominerais illita, caulinita e montmorilonita na amostra GDF-23.....	49
Figura 28 – Presença possível do mineral vermiculita na amostra GDF-23.....	50
Figura 29 – Perfis ponto a ponto em um local da amostra GDF-23, mostrando em gráfico as diferentes quantidades de ferro, potássio, sílica e alumínio ao longo dos transectos azul e verde.....	50 e 51
Figura 30 – Medição de macroporos na amostra GDF-33.....	52
Figura 31 – Tabela do mapeamento elementar da amostra GDF-24.....	52
Figura 32 – Aspecto e medição de poros na amostra GDF-24.....	53
Figura 33 – Aspecto e medidas de poros na amostra de folhelho GDF-25.....	53
Figura 34 – Nanoporos medidos em meio aos argilominerais de montmorilonita.....	55
Figura 35 – Diagrama de origem dos gases biogênicos da Fm. Pimenteiras em quatro afloramentos, para as amostras de Esteves (2014) e deste trabalho.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos folhelhos em relação ao teor de argila, capacidade de dispersão e dureza.....	29
Tabela 2 – Dados de COT.....	56
Tabela 3 – Concentrações de ^{40}K , ^{232}Th e ^{238}U estimadas por espectrometria gama.....	57
Tabela 4 – Concentrações de CH_4 e CO_2 (ppm) de ar coletado em campo nos afloramentos dos pontos GDF-20 e 24.....	58 e 59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Breve análise reflexiva da matriz energética brasileira	12
1.2 Objetivos	15
1.3 Justificativa	16
1.4 Localização da área de estudo	16
2 Geologia Regional	18
2.1 Bacia do Parnaíba	18
2.2 Formação Pimenteiras	22
3 Materiais e Métodos	23
3.1 Levantamento Bibliográfico	23
3.2 Atividades de Campo.....	24
3.2.2 Cromatografia gasosa com coleta da amostra <i>in situ</i>	24
3.3 Análises laboratoriais e fundamentação teórica	25
3.3.1 Difração de Raios X (DRX)	25
3.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....	26
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV-EED)	26
3.3.4 Argilominerais na exploração não-convencional	28
3.3.5 Análises de Carbono Orgânico Total (COT) e isótopos de carbono em gás	29
3.3.6 Espectrometria de raios gama.....	32
4. Resultados e Discussões	32
4.1 Caracterização faciológica.....	32
4.1.1 Descrição geral	32
4.1.2 Interpretação de fácies dos pontos visitados.....	40
4.2 Análises Mineralógicas e Químicas	41
4.2.1 Difração e Fluorescência de Raios X	41
4.2.2 MEV-EED	43
4.2.3 Análises de Carbono Orgânico Total (COT).....	56
4.2.4 Espectrometria de raios gama.....	57
4.2.5 Cromatografia gasosa <i>in situ</i> e isótopos de carbono.....	58
5 CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
APÊNDICE I – RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA DE FRX.....	67
APÊNDICE II – RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA DE DRX.....	68

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve análise reflexiva da matriz energética brasileira

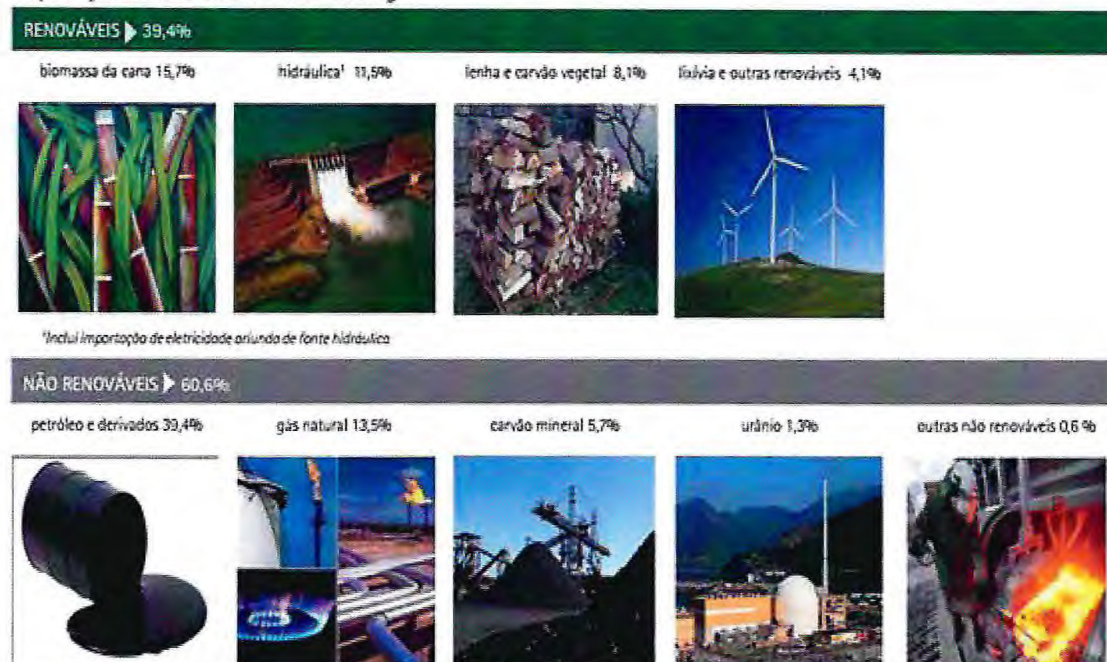
Partindo do princípio de que a sociedade e a condição humana estão articuladas com o conceito de Energia, entende-se que os seres humanos sempre foram e são cada vez mais dependentes de recursos energéticos, desde o uso da combustão da madeira e da energia solar nos primórdios da humanidade, até o uso de combustíveis fósseis nos dias de hoje. A busca por fontes de energia faz parte da condição humana, portanto, é ela que garante as atividades essenciais do dia a dia, como cozinhar, banhar-se, manter indústrias, comércio e agricultura, regular a temperatura local, mover carros, entre outras atividades (MELIM MENDES, 2012).

Desta maneira, todos os países possuem uma matriz energética capaz de estipular o quanto se gasta e que se consome periodicamente. No caso do Brasil, o relatório anual do Ministério de Minas e Energia é responsável por acompanhar o Balanço Energético Nacional e registrar os recursos de energia primários, os secundários, as formas de uso e os setores de consumo da mesma. Assim, os países ao redor do mundo estão sempre à procura de manter a oferta de energia em alta na matriz (MONTÓIA, 2009).

Levando-se em consideração o relatório síntese do Balanço Energético Nacional de 2015, é possível observar na figura 1 que a matriz energética brasileira é bastante dependente do petróleo e seus derivados. Esta dependência vem sendo repensada desde o Choque do Petróleo na década de 1970, devido a um aumento repentino dos barris de petróleo. Iniciou-se então a corrida por fontes alternativas de energia, dentre elas, gás natural, energia hidráulica, energia nuclear e diversas outras fontes de energia renováveis (IPEA, 2007).

Figura 1 – Balanço Energético Nacional 2015.

Repartição da oferta interna de energia



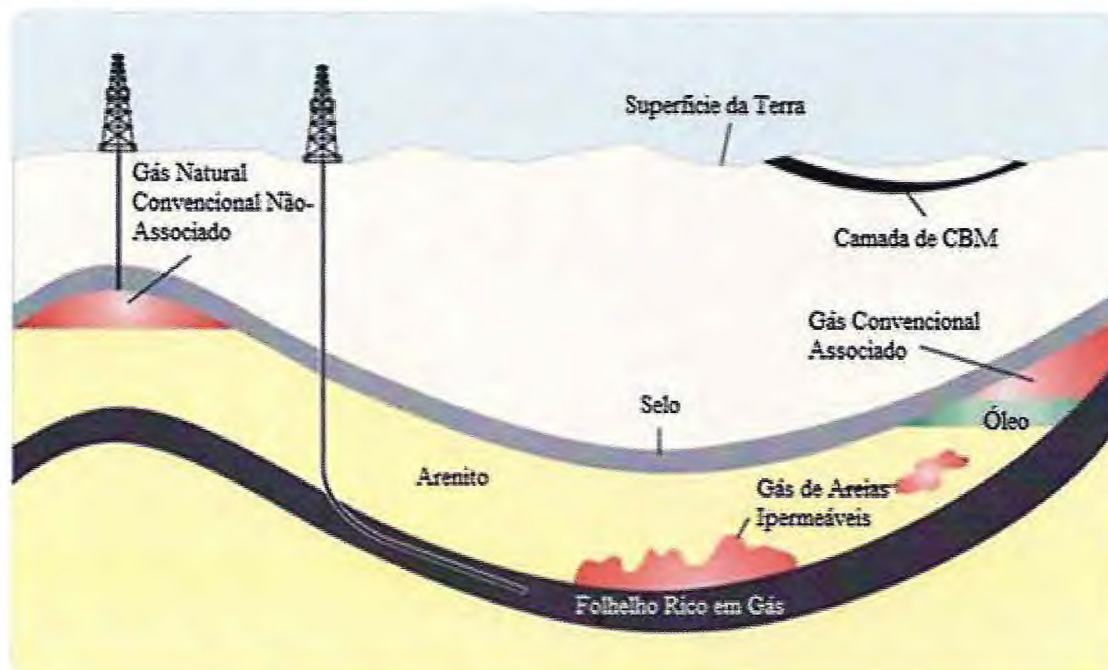
Fonte: Empresa de Pesquisa Energética – EPE, 2015.

Esta crise do petróleo estimulou não somente o uso de outras fontes de energia, mas também a pesquisa, sobretudo, de recursos não convencionais com destaque para o gás de folhelho. Os recursos não renováveis não convencionais são diversos: *tight oil*, gás aprisionado em rochas de baixa permeabilidade (*tight gas*), gás de folhelho (*shale gas*), *shale oil*, metano em camadas de carvão (*coalbed methane*), hidratos de gás, areias betuminosas (*oil sands*), “xisto” betuminoso, entre outros. A geologia de formação destas fontes não convencionais é bastante específica e cada caso possui um *play* de formação diferente, caracterizando-se assim a dificuldade de exploração destes por meios convencionais (Figura 2).

Segundo Jacomo (2014), no caso da formação de gás de folhelho, os reservatórios não possuem uma sequência geológica tradicional de formação com rochas geradoras, armadilhas, rochas selantes e rochas reservatório, além de ausência de dois fenômenos temporais necessários para o acúmulo de hidrocarboneto em seu interior: migração e sincronismo. Neste caso, a rocha geradora e a rocha reservatório são as mesmas. Em outras palavras, a “taxonomia geológica do que seja não convencional está relacionada diretamente com as características geológicas da rocha reservatório e não com as características físico-químicas deste tipo de gás natural que, a rigor, possui exatamente a mesma composição do dito gás natural convencional,

basicamente CH_4 (metano), com percentuais menores de propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), etano (C_2H_6) e outros gases” (ANP, 2012).

Figura 2 – Esquema geológico de exploração convencional e não-convencional de hidrocarbonetos.



Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2014.

Os Estados Unidos, assim como qualquer outra nação, também busca diversificar sua matriz energética a fim de manter sua hegemonia econômica. Portanto, a exploração de gás de folhelho (shale gas) se tornou realidade no país há pelo menos 30 anos. O domínio sobre a técnica de fraturamento hidráulico (*hydraulic fracturing*), que consiste em fraturar finas camadas de folhelho com jatos de água sob pressão, e a perfuração horizontal da camada de rocha portadora de gás desenvolvida por George Mitchell foram os desencadeadores da exploração deste gás natural não convencional nos EUA. Mas não somente estas técnicas foram responsáveis pela saída da pesquisa para a exploração efetiva no país, outros fatores se sucederam, como: elevado nível tecnológico, extensa malha de gasodutos e oleodutos, alto nível de qualificação de mão-de-obra, enorme disponibilidade de dados em relação as estruturas geológicas, acesso aos recursos hídricos e do solo e subsolo facilitados, e uma política ambiental também facilitadora da exploração deste recurso.

Já o Brasil, a fim de diversificar a sua matriz energética enquanto nação, passou a investir em outras fontes de energia com mais vigor a partir de 2009, com a participação do biocombustível etanol, energia eólica, energia solar, biomassa, entre outros recursos. Muito embora a exploração brasileira de fontes não convencionais seja praticamente nenhuma, pelo menos no âmbito da pesquisa, o gás de folhelho é bastante promissor. Segundo a ANP (2012), diversas bacias apresentam gás de folhelho com possível potencial, dentre elas, Parnaíba, Recôncavo, São Francisco, Parecis e Paraná, e ainda com possibilidade de ocorrência na bacia Amazônica e bacias marginais. A agência apresenta ainda estimativas preliminares da ordem de 226 trilhões de pés cúbicos (tcf), conferindo ao Brasil o título de nona maior reserva do mundo. Assim, a pesquisa mais requintada desta fonte não convencional apresenta uma importância energética ímpar para o Brasil, e é o objeto de estudo deste trabalho.

1.2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é dar continuidade ao projeto “Gás de Folhelho” (“Estudo do potencial produtor de gás natural não-convencional em folhelhos (shale gas) do leste da Bacia do Parnaíba” – Projeto Universal CNPq, Proc. 475217/2013-6) e contribuir para a escassa pesquisa deste gás natural não convencional no nosso país, mais precisamente no sudeste da Bacia do Parnaíba no estado do Piauí. De acordo com o Seminário Jurídico/Fiscal da Rodada de Licitações da ANP, a Bacia do Parnaíba apresenta rochas geradoras em folhelhos das formações Pimenteiras (Devoniano-Frasniano), Tianguá (Siluriano), Longá (Devoniano-Fameniano) e possivelmente na Codó (Jurássico). A Formação Pimenteiras é o enfoque deste trabalho por ser a mais interessante no quesito geração, já provada como sendo a principal geradora convencional de gás no sistema Pimenteiras-Cabeças. Assim, os objetivos técnicos desta pesquisa encontram-se destacados a seguir:

- * Identificar os sistemas deposicionais envolvidos na época de formação da unidade de estudo;
- * Identificar e medir estruturas de descontinuidade física (falhas, intrusões etc.) nos afloramentos estudados;
- * Obter informações acerca de tipos e teores de gases naturalmente exalados de amostras de folhelhos;
- * Avaliar a capacidade retentora e transmissora de gases da unidade de estudo;
- * Analisar o potencial produtor de gás natural não convencional dos folhelhos da Formação Pimenteiras no sudeste do Piauí.

E para atingir os objetivos técnicos serão realizados:

- * Novas análises de fácies em locais estratégicos com a construção de colunas estratigráficas adicionais ao projeto de pesquisa;
- * Realizar medições de gás de folhelho naturalmente exalado *in situ* (no campo);
- * Dimensionar a microporosidade das rochas coletadas, além de executar mapeamentos químico-elementares;
- * Avaliar a mineralogia dos argilominerais presentes e a composição química das rochas.

1.3 Justificativa

A realização deste trabalho visa, portanto, contribuir academicamente com informações acerca de um assunto pouco difundido em nosso país, a pesquisa de gás de folhelho não convencional.

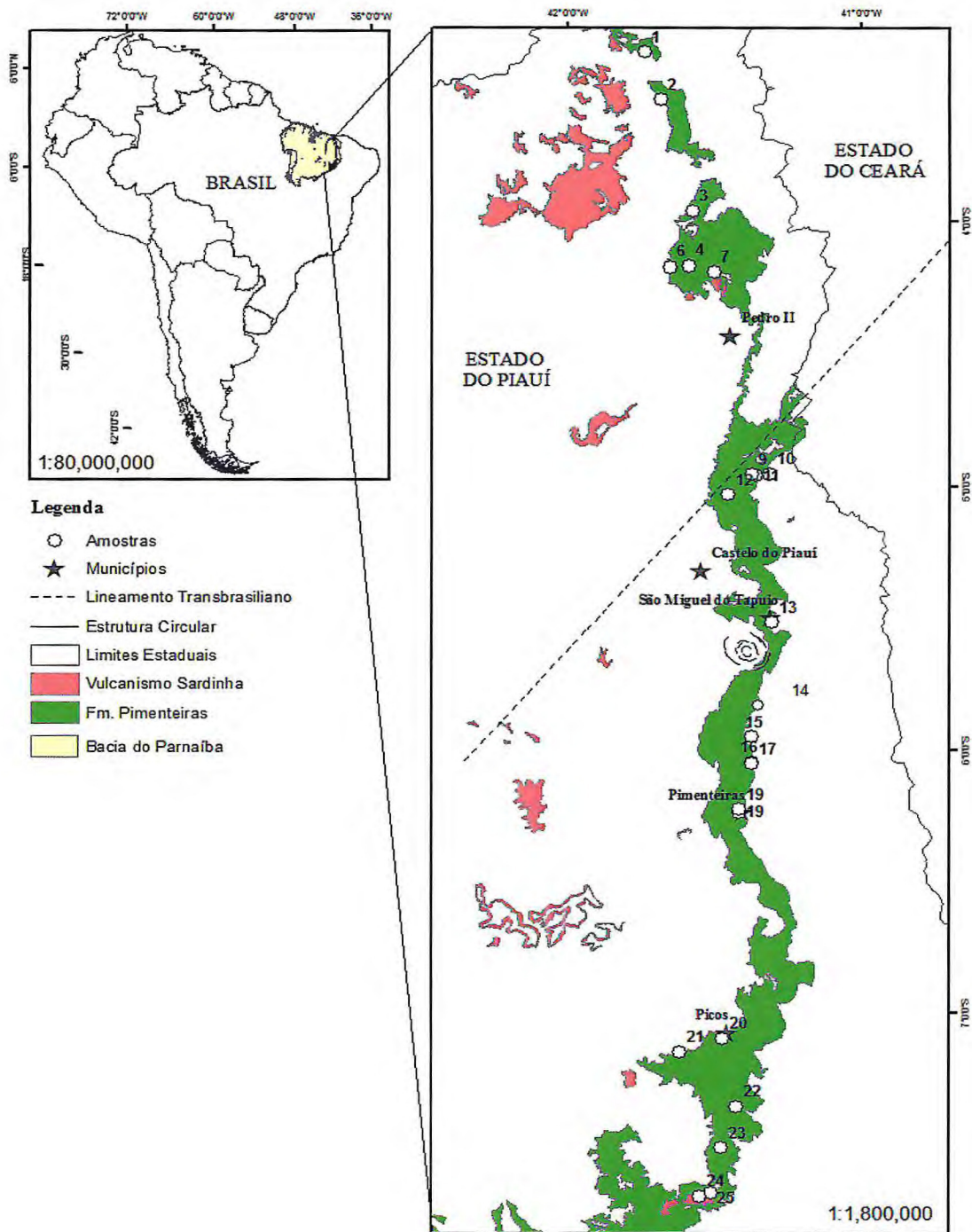
Além de estudar a possível potencialidade de gás de folhelho a caráter exploratório, busca-se o melhor entendimento do play da Formação Pimenteiras para o estudo de novos locais em nosso país com uma geologia de formação e aprisionamento (*trapping*) parecidos com este gás natural em específico.

O estudo mais aprofundado da origem deste gás, se biogênico e/ou termogênico (geogênico), também auxilia a compreender o *play* da formação em estudo, pois justificará a presença, o tipo, e os níveis de hidrocarbonetos envolvidos, além de se caracterizar química e petrograficamente as camadas de gás de folhelho da Formação Pimenteiras.

1.4 Localização da área de estudo

A área de estudo localiza-se na Bacia do Parnaíba, na porção leste do estado do Piauí, ao sul da Formação Pimenteiras, entre as cidades de Nova Santa Rita e Pimenteiras (Figura 3).

Figura 3 – Mapa de localização da área de estudo. Destaque para as amostras de 20 à 26.



Fonte: Souza (2016).

2 Geologia Regional

2.1 Bacia do Parnaíba

A Bacia do Parnaíba ocupa uma área de aproximadamente 600.000 km² através dos estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia no nordeste do Brasil (GÓES & FEIJÓ, 1994). É uma bacia de formato oval ou elíptico (figura 4), de dimensões de 1000 km na direção NE-SW e 800 km na direção NW-SE; possui, ainda, uma espessura máxima aproximada de 3400 m próximo à sua porção central (GÓES et al., 1990). Estas e outras características renderam a classificação de bacia intracratônica à Bacia do Parnaíba, segundo a classificação de Klemme (1980) e Asmus & Porto (1972). A bacia localiza-se entre as faixas de dobramentos que bordejam os crátons do Guaporé, São Luís e São Francisco (GÓES et al., 1990).

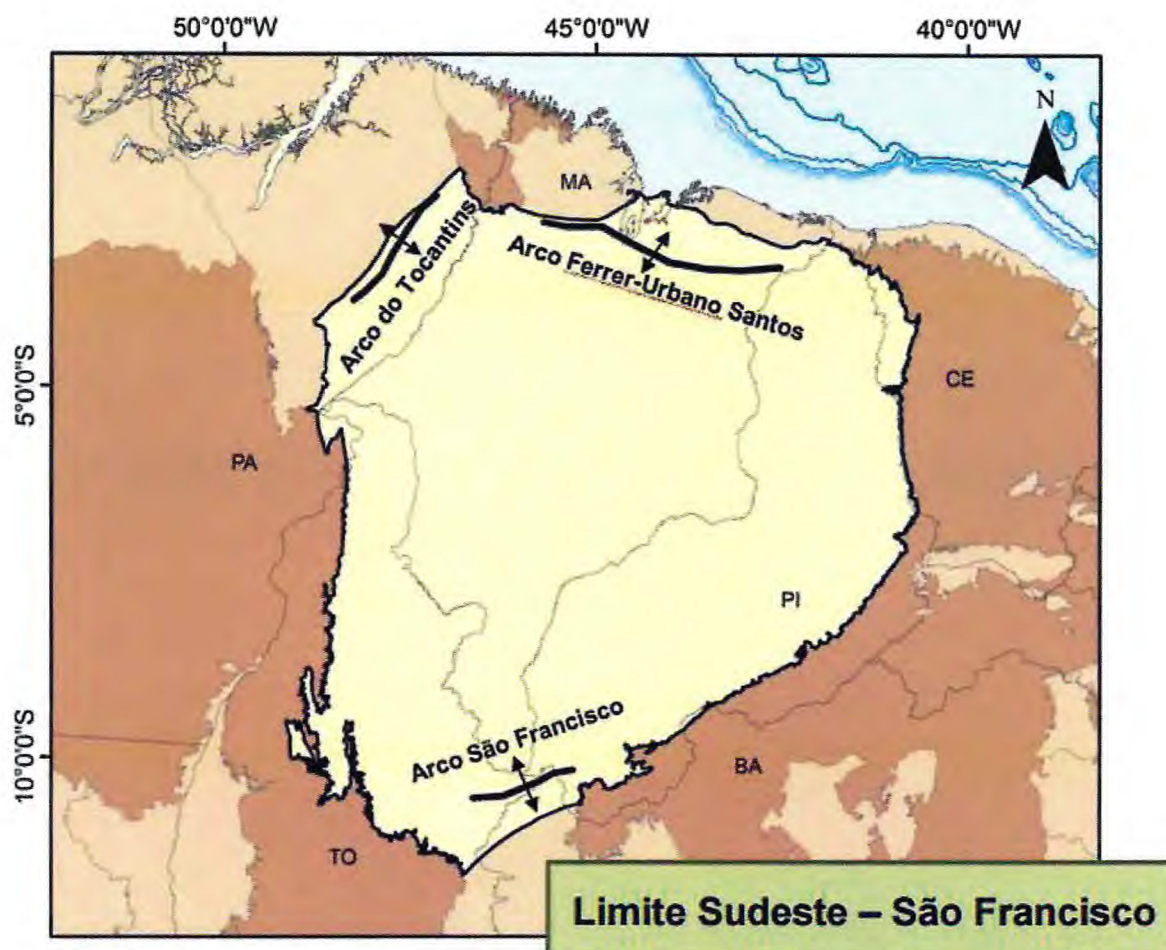
Figura 4 – Mapa de localização da Bacia do Parnaíba.



Fonte: Goés et al. (1990).

Segundo Cunha (1986), a Bacia do Parnaíba é limitada ao norte pelo Arco de Ferrer-Urbano Santos, que a separa das bacias costeiras São Luís e Barreirinhas na margem continental; a noroeste é limitada pelo Arco de Tocantins, que a separa da Fossa de Marajó e Bacia do Amazonas; a sul e a sudeste é limitada pelo Arco de São Francisco com as bacias Sanfranciscana e dos Lençóis, estas representantes de coberturas pré-cambrianas da faixa de dobramento Brasília (Figura 5).

Figura 5 – Delimitação da área-limite da Bacia do Parnaíba.



Fonte: 13ª Rodada de Licitações de Petróleo e Gás, ANP.

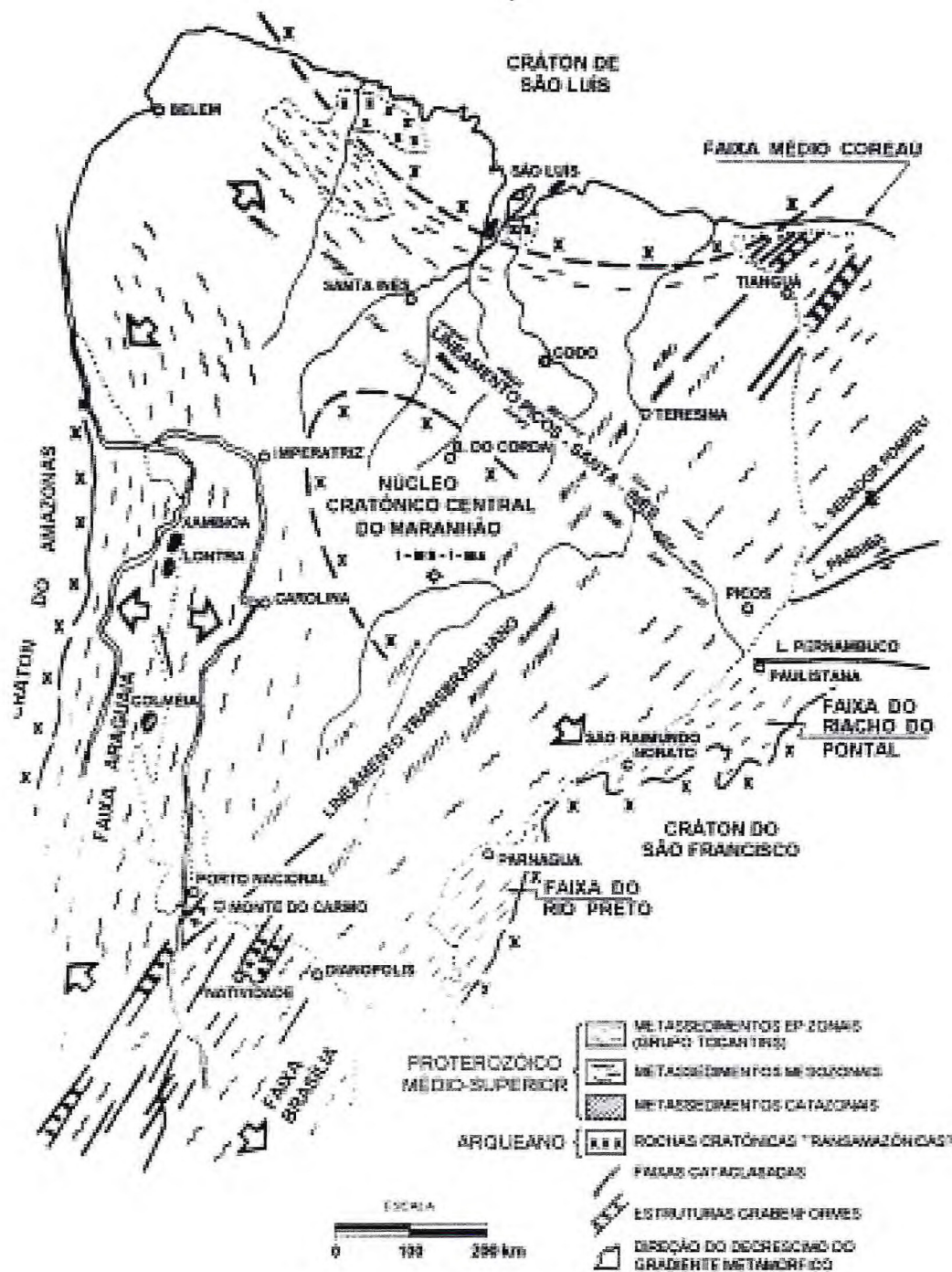
A origem de formação da Bacia do Parnaíba, ou ainda, o início da subsidência tectônica nesta área, é discutida por vários autores. Porém, a hipótese mais aceita é a de que a Bacia do Parnaíba teria sido originada no final da Orogênese Brasileira, através de eventos de contração térmica e deformação litosférica. Segundo Oliveira & Mohriak (2003), estruturas grabeniformes interpretadas com base em dados de sísmica, gravimetria e magnetometria no substrato da Bacia do Parnaíba teriam controlado seu depocentro inicial. Estes sítios deposicionais, ou riftes precusores da Bacia do Parnaíba, seriam correlacionáveis ao Gráben Jaibaras, e também a outros grábens como Jaguarapi, Cococi e São Julião, situados na Província Borborema (BRITO NEVES, 1998; PARENTE, SILVA FILHO & ALMEIDA, 2008).

A Bacia do Parnaíba encontra-se posicionada sobre um embasamento de origem no Ciclo Brasileiro, durante o estágio de estabilização da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA

& CARNEIRO, 2004), com consolidação finalizada entre o final do Proterozóico e início do Fanerozóico (700-450 Ma) (ABREU, 2002). O embasamento é constituído de rochas metamórficas, ígneas e sedimentares de idades bastante diversificadas, abrangendo um intervalo que vai desde Arqueano ao Ordoviciano (VAZ et al., 2007). Nele, ocorrem duas unidades sedimentares: Formação Riachão e Grupo Jaibaras. A formação Riachão é composta de arcósios, siltitos, folhelhos vermelhos e ignimbritos, de idade proterozóica média ou superior (KEGEL, 1956 *apud* GÓES & FEIJÓ, 1994). Já o Grupo Jaibaras estimado como cambro-ordoviciano, representaria o final das atividades do Ciclo Brasileiro (OLIVEIRA & MOHRIAK, 2003), e é composto de depósitos fluviais, aluviais e lacustres.

A geologia da Bacia do Parnaíba é controlada por alguns lineamentos (Figura 6) responsáveis por seu arcabouço estrutural, com destaque para o Transbrasiliano e o Picos-Santa Inês. O lineamento Transbrasiliano percorre uma extensão territorial de 2700 km no sentido NE-SW, cruzando desde o estado do Ceará ao estado do Mato Grosso do Sul. Abrange uma série de altos estruturais e grábens com eixos paralelos ao complexo de falhas normais e transcorrentes. Segundo Cunha (1986), o lineamento Transbrasiliano é marcado por falhas orientadas no sentido NE-SW no interior da Bacia do Parnaíba, perpassando seções paleozóicas e mesozóicas. Por sua vez, o lineamento Picos-Santa Inês seria o responsável pela direção dos eixos deposicionais da bacia, além de ser seguido de uma série de outros alinhamentos orientados para noroeste, a despeito de seu porte menor (CUNHA, 1986). Outros lineamentos participantes do condicionamento tectônico da Bacia do Parnaíba seriam Senador Pompeu, Tocantins-Araguaia, Patos e de Pernambuco (YOUNG, 2006).

Figura 6 – Distribuição das falhas, diques e alinhamentos morfológicos, com destaque para o lineamento Transbrasiliano e lineamentos Picos-Santa Inês.



Fonte: Cunha, 1986.

2.2 Formação Pimenteiras

A Formação Pimenteiras é parte do Grupo Canindé e da Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera (Figura 7) da Bacia do Parnaíba. A unidade foi assim denominada por Small (1914), responsável por identificar os folhelhos e siltitos cinza e arroxeados aflorantes próximo à cidade de mesmo nome no Piauí. M seu tempo, Small (1914) considerou esta sequência de folhelhos e siltitos mais antigo que os sedimentos Serra Grande.

Kegel (1953) dividiu a Fm. Pimenteiras em dois membros, Itaim e Picos. Além disto, reposicionou a unidade acima dos estratos Serra Grande. Logo em seguida, Blankennagel (1953) desfez a subdivisão de Kegel (1953) e reposicionou o Membro Itaim no topo da “Formação” Serra Grande. Posteriormente, Rodrigues (1967) considerou o Membro Itaim como membro superior da “Formação” Serra Grande, e incluiu a Fm. Pimenteiras no Grupo Canindé, englobando as formações Cabeças e Longá, o que foi logo seguido por Carozzi et al (1975).

O contato inferior da Fm. Pimenteiras com a Fm. Itaim e o contato superior com a Formação Cabeças são concordantes e gradacionais para a maioria dos autores (CAPUTO, 1984; CARVALHO, 1995; LIMA & LEITE, 1978). Já Lima & Leite (1978) defendem a existência de uma discordância local com a sobreposta Fm. Cabeças.

De acordo com as proporções geométricas da formação, Cunha (1986) afirma que as maiores espessuras da Fm. Pimenteiras encontram-se ao longo de dois eixos deposicionais relacionados aos lineamentos controladores da bacia (direções NE-SW e NW-SE), correspondendo a 423 m e 526 m respectivamente. Young (2006), por sua vez, calculou que em direção à borda leste da Bacia do Parnaíba a formação possui espessura de 135 m.

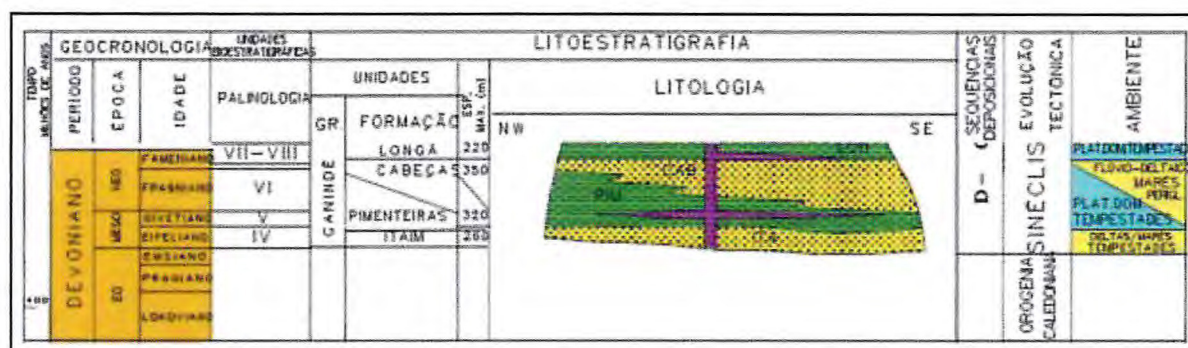
A Fm. Pimenteiras, segundo Goés & Feijó (1994), é composta de folhelhos e arenitos finos, depositados em ambiente deposicional de plataforma marinha dominada por tempestades. Estes folhelhos apresentam as mais diversas cores. Em grande parte, variam de cinza a preto, esverdeados, arroxeados e até mesmo avermelhados. As cores avermelhadas seriam resultado da oxidação de ferro encontrado em minerais precursores como pirita e siderita. Outro fato marcante seria seu grau considerável de bioturbação que, segundo Della Fávera (1990), seria relacionada à atividade de microorganismos em folhelhos pretos radioativos. Estes folhelhos são ricos em matéria orgânica e representam a ingressão marinha mais importante da bacia (VAZ et al., 2007).

Intercalados aos folhelhos ocorrem camadas de siltitos a arenitos grossos, ou mais raramente, conglomerados, interpretados como fácies tempestítica (DELLA FÁVERA, 1990).

Internamente, haveria ainda a presença de vários ciclotemas onde as fácies pelíticas dominantes indicam ciclos sedimentares que se repetem, compostos de estratificações cruzadas sob influência de correntes geradas por onda recobertas de folhelhos bioturbados sugestivos de ambiente de deposição de pouca energia.

Young (2006) afirma que os intervalos de arenito mais expressivos na Formação Pimenteiras, bem como seu contato superior com a Formação Cabeças, resultam de eventos de regressões forçadas. O mesmo autor identificou um intervalo expressivo destes, onde um pacote de arenito percorre uma extensão lateral de mais de 140 km com 20 m de espessura, sendo bem marcado em contatos bruscos com siltitos e folhelhos acima e abaixo.

Figura 7 – Coluna estratigráfica do Devoniano da Bacia do Parnaíba.



Fonte: Modificado de Goés & Feijó (1994) por Granh et al. (2006).

3 Materiais e Métodos

3.1 Levantamento Bibliográfico

O levantamento bibliográfico baseou-se em livros, artigos, dissertações, teses e em outras fontes de pesquisa. Foram abordados: i. técnicas de cromatografia gasosa *in situ* e em laboratório, com o objetivo de entender os constituintes do gás de folhelho; ii. técnicas de espectrometria de raios gama, para descoberta dos radionuclídeos encontrados nos folhelhos e assim entender as condições físico-químicas do ambiente deposicional; iii. pesquisas sobre microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, fluorescência de raios-X e análises de carbono orgânico total, para avaliar permeabilidade, tipo de porosidade e quantidade de matéria orgânica disponível nas amostras. Também foram incluídas pesquisas sobre hidrocarbonetos não convencionais e situação de mercado de gás natural não convencional.

3.2 Atividades de Campo

A etapa de campo contou com um trabalho investigativo da área, para estudo de feições geológicas e coleta de amostras. Assim, foram estudados os tipos de rochas, as estruturas, contatos, acamamentos e outros dados geológicos visíveis, fundamentados na análise de fácies para a interpretação dos processos sedimentares e seus ambientes de deposição. O levantamento geológico deste trabalho contou, ainda, com equipamentos disponíveis no Departamento de Geologia (DG/CC/UFC), como martelo, bússola, GPS, lupa e câmera fotográfica.

Em um primeiro momento, a escolha de afloramentos na Formação Pimenteiras se deu através de mapas geológicos prévios e consagrados na literatura, além de áreas-alvo analisadas na etapa anterior (pesquisa bibliográfica). Assim, foram selecionadas as melhores e possíveis vias de acesso até a área de estudo, e foram estudados sete afloramentos no sudeste da Fm. Pimenteiras. Nos afloramentos, as análises de fácies tiveram suas observações pertinentes anotadas em caderneta de campo para a confecção de colunas estratigráficas no *software* Adobe Illustrator, com intuito de representar as litologias, estruturas sedimentares, texturas, contatos, paleocorrentes e fósseis vistos em campo. Por fim, foram realizadas coletas de amostras de folhelho para análises laboratoriais. Cada amostra foi devidamente catalogada, codificada e numerada, além de georreferenciadas por meio de um GPS e enviadas para as devidas análises.

3.2.2 Cromatografia gasosa com coleta da amostra *in situ*

A técnica de cromatografia gasosa *in situ* parte dos mesmos princípios da técnica de cromatografia gasosa em laboratório, mas com algumas ressalvas. Esta análise tem a vantagem de conservar a integridade da amostra, pois previne a degradação que poderia ocorrer durante a locomoção até o laboratório e manuseio pré-análise. Além disso, esta técnica tem o objetivo de quantificar gases em campo, como CH₄ e CO₂ naturalmente exalados pelos folhelhos.

A metodologia foi modificada de Klusman & Jakel (1998) e Klusman et al. (2000), onde câmaras cilíndricas de PVC (Figura 8) de cerca de 40 cm de diâmetro e 15 cm de altura, abertas em uma das bases são usadas para encerrar um volume atmosférico logo acima do solo local. Ali, depois de ter seu lado aberto fincado ao solo, amostras de ar interno são recolhidas por seringas vazias identificadas a intervalos de 10, 20 e 30 minutos. Em cada local de amostragem, de três a cinco câmaras são espalhadas a espaçamentos de até dezenas de metros, em áreas com diferentes graus de cobertura vegetal (por exemplo, descampado, capoeira e mata fechada). O ar local fora da câmara também é amostrado para se obter o teor de fundo (*background*) local.

Após as coletas, o ar de cada seringa é transferido para recipientes de vidro com ponta de borracha vedante (*vials*), apropriados à coleta, e devidamente identificados. Ao laboratório, procede-se então com a análise convencional de cromatografia gasosa, feitas num cromatógrafo tipo Shimadzu modelo GC-17A, localizado no Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP.

Figura 8 - Caixa coletora de gás à esquerda e diagrama esquemático do experimento de coleta de gás em campo à direita.



Fonte: Souza (2016).

3.3 Análises laboratoriais e fundamentação teórica

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Realizou-se medidas de difração de raios X para a identificação qualitativa de componentes mineralógicos dos folhelhos estudados, em especial os argilominerais. Em amostras secas e glicoladas com o uso de etilenoglicol, o tipo e distribuição de argilominerais foram estudados em função de seu potencial adsortivo de gás e de possível relação com porosidade secundária (microporos). Cada mineral gera um conjunto característico de reflexões segundo ângulos theta (θ), que podem ser convertidos nos espaços interplanares formados por seus planos cristalinos (OLIVEIRA, 2006) e que geram picos nas contagens da radiação difratada. Neste estudo, as varreduras realizadas em leituras de 2θ foram limitadas aos intervalos de 3° a 80° para fração mineral total e 2° a 30° para ressaltar o difratograma no intervalo ótimo de ocorrência de picos característicos de argilominerais.

As amostras foram preparadas na forma de um pó peneirado e/ou macerado a 40 *mesh* de granulação em moinho de ágata em uma quantidade mínima de um grama. Esta quantidade foi suficiente para preparar as lâminas, e enviá-las para serem analisadas pelo difratômetro. Assim, foram preparadas lâminas para análises de varredura normal, aquecida e glicolada, a fim de descrever os argilominerais com mais precisão.

As análises sucederam-se no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, através de difratômetros para amostras policristalinas modelo DMAXB – Rigaku, gerador de raios X de 2 keV e modelo Xpert Pro MPD – Panalytical. Os equipamentos apresentam filmes de espessura máxima de 3 mm, planos e de dimensão máxima de 15x15 mm², pastilhas e eletrodos de grandezas iguais ao dos filmes. Para a interpretação dos dados foi utilizado o *software* X’Pert HighScore Plus.

3.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

Análises semiquantitativas da composição química foram realizadas através de fluorescência de raios-X, técnica que é capaz de fornecer os compostos de elementos contidos na amostra, ou seja, a composição química dos folhelhos estudados principalmente na forma de óxidos. Essa técnica é usada para validar o resultado da DRX e pode ainda ser útil para avaliar o potencial de interação rocha-fluido, além de outras informações importantes. Por exemplo, no caso da presença de grandes quantidades de calcita, pode haver redução da interconectividade dos poros, dificultando a passagem dos fluidos. Portanto, esta análise é importante para identificar não só os óxidos presentes, mas para interpretações indiretas, como o grau de permeabilidade e mobilidade do fluido na rocha. Assim, a técnica de FRX permitiu a identificação da presença de elementos maiores, menores e traços.

As amostras foram analisadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Depois de pulverizadas, peneiradas e/ou maceradas, as amostras foram montadas em filmes planos de 2x2 cm², pastilhas de diâmetro máximo 10-44 mm e diâmetro menor de 17-19,5 mm e então levadas ao aparelho de FRX Rigaku modelo ZSX Mini II.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV-EED)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons colimado a partir de uma fonte e amplificado por lentes magnéticas. Por este motivo, ele possui magnitudes

de alcance microscópicas muito maiores que microscópios óticos convencionais, que são baseados no espectro luminoso comum. Resoluções da ordem de 10 μm e grande profundidade de foco baseada em elétrons secundários (refletidos pela superfície da amostra) possibilitam imageamento com aspecto tridimensional, apropriado ao estudo de feições de interesse como microporos, aglomerados minerais, de matéria orgânica e argilominerais em específico para este trabalho. Fragmentos milimétricos de amostras de folhelhos foram analisados por MEV de bancada de marca HITACHI, modelo TM3000 localizado no Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará (LME-CC-UFC) (Figura 9).

O preparo das amostras contou com a colocação das mesmas em uma estufa a 60°C por 24 horas para que fosse retirada todo o conteúdo de água possivelmente presente nas amostras. Em seguida, elas foram etiquetadas e colocadas no microscópio para a análise.

Figura 9 – MEV.



Fonte: Esteves (2014).

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Baseia-se na investigação da interação de uma fonte de excitação de raios-X e uma amostra. Os raios-X são produzidos pelo choque de elétrons emitidos da fonte do MEV com a amostra, e espalhados de forma inelástica a partir da superfície da amostra. O EED é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, pois o diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da

composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. O uso em conjunto do EED com o MEV é de grande importância na caracterização petrográfica e estudo petrológico, onde foram gerados mapeamentos elementares de cada uma das amostras e porções selecionadas. O analisador de EED da marca X-Stream, modelo SwiftED3000, encontra-se acoplado ao MEV supracitado.

3.3.4 Argilominerais na exploração não-convencional

Os argilominerais, também chamados de minerais argilosos, são minerais constituídos por um grupo de substâncias cristalinas, que através das técnicas de raios x revelam ser, essencialmente, silicatos de alumínio hidratados. O alumínio constituinte da estrutura cristalina do argilomineral pode ser substituído pelo ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) ou magnésio (Mg^{2+}), além disto, estes silicatos de alumínio hidratados podem conter pequenas quantidades de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (Dana, 1984).

O estudo dos argilominerais é de grande importância na indústria petrolífera tanto para depósitos convencionais quanto para depósitos não convencionais, pois “os argilominerais influenciam a porosidade, a permeabilidade e os padrões de fluxo de fluidos nos reservatórios de hidrocarbonetos” (Galloway, 1979; Hawlader, 1990; Hurst et al., 1982; Silva et al., 1996; Crossey et al., 1992; Stonecipher, 1984; Tang et al., 1994). Outras propriedades são também influenciadas a partir da presença dos argilominerais, como é o caso da resistividade nos perfis elétricos, bastante utilizados na avaliação de reservatórios em subsuperfície (Drozinski, 2004). Assim, uma vez identificados, os argilominerais podem ser utilizados para estimar o potencial de reatividade das rochas que os contém (CALPA, 2011).

Os argilominerais influenciam ainda, na perfuração de folhelhos em depósitos não convencionais, a partir da técnica de fraturamento hidráulico, pois indicam o potencial de fraturabilidade dos folhelhos em questão. Segundo O'Brien e Chenevert (1973), algumas características dos folhelhos como: resistência, tendência à hidratação e dispersão, estão diretamente associados ao tipo de argilomineral que compõe determinado folhelho. Assim, diversas classificações de folhelhos surgiram a partir da identificação dos argilominerais contidos nestes folhelhos, como por exemplo a classificação de 1973 de O'Brien e Chenevert, que dividem os folhelhos em 5 classes através do tipo de argila encontrado em cada classe, e do tipo de dispersão e dureza de cada folhelho como visto na Tabela 1. De maneira ,que há uma relação entre dispersão, dureza e argilomineral; por exemplo, quanto “mais rico em esmectita for o folhelho, mais mole e uma maior dispersão no fluido este folhelho terá. E quanto mais

rico em illita e clorita for o folhelho, mais duro e sem dispersão significativa este folhelho será” (CALPA, 2011).

Tabela 1 – Classificação dos folhelhos em relação ao teor de argila, capacidade de dispersão e dureza.

Classe	Características	Teor de argila
1	Mole com alta dispersão	Rico em montmorilonita e com alguma illita
2	Mole com moderada dispersão	Alto em montmorilonita e em illita
3	Médio a duro com moderada dispersão	Rico em argilas intercamadas, illita e clorita
4	Duro com pequena dispersão	Moderado em illita e clorita
5	Muito duro, frágil, sem dispersão significativa e com tendência a produzir cavernas	Rico em illita e moderado em clorita

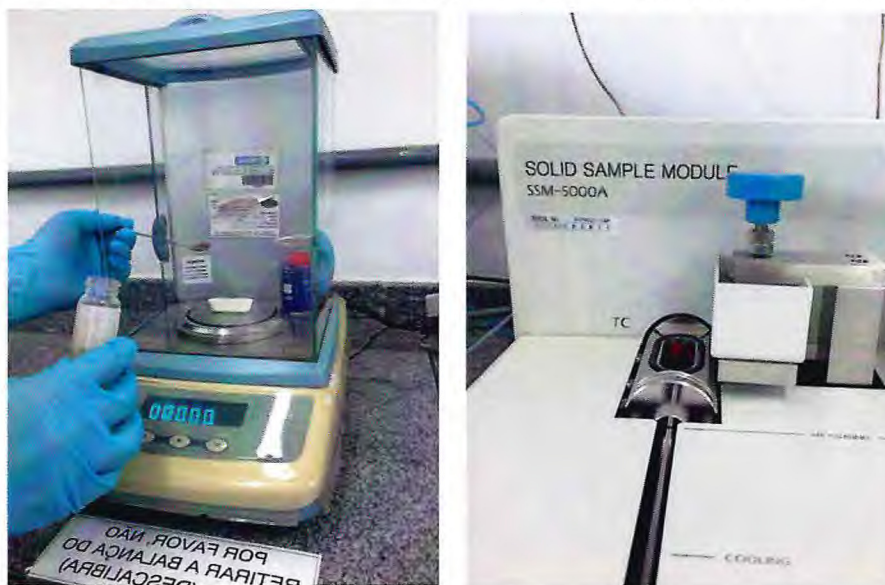
Fonte: O’Brien e Chenevert, 1973.

Portanto, é de grande importância a identificação dos argilominerais nas amostras de folhelhos, pois estes contém informações valiosas para a exploração de hidrocarbonetos. Para este projeto, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, técnicas de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX) para a identificação dos minerais argilosos.

3.3.5 Análises de Carbono Orgânico Total (COT) e isótopos de carbono em gás

A técnica de análise de Carbono Orgânico Total (COT) tem por finalidade compreender a quantidade de matéria orgânica presente na rocha sedimentar. Segundo Morales (2011), a matéria orgânica presente em uma amostra é resultado da taxa de sedimentação no sítio deposicional, disponibilidade de biomassa, grau de preservação da mesma e diagênese. Além disso, o soterramento sedimentar e as reações de metagênese e catagênese são responsáveis por afetar diretamente a quantidade de carbono orgânico total nas amostras analisadas. No caso da indústria do petróleo, uma rocha com potencial gerador de hidrocarboneto deve apresentar valores de COT acima de 1% (MORALES, 2011). Assim, análises de carbono orgânico total foram realizadas nas amostras de folhelhos com o objetivo de compreender a quantidade de matéria orgânica disponível nas amostras; estas análises realizaram-se no laboratório da EMBRAPA, localizado na Universidade Federal do Ceará (Figura 10).

Figura 10 – Pesagem da amostra e colocação da mesma no equipamento de análise de COT.



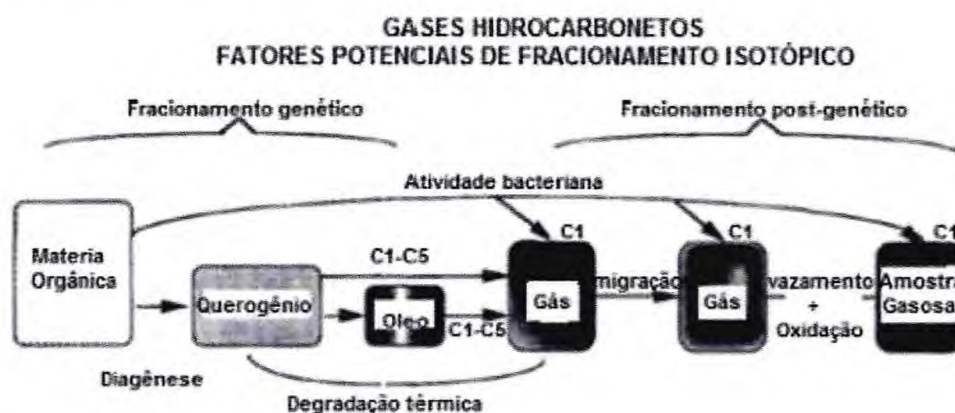
Fonte: autora.

Por sua vez, a análise de isótopos estáveis de carbono em gás ajuda a compreender a fonte do gás de folhelho devido ao fracionamento isotópico em gases como dióxido de carbono e metano. Isótopos estáveis são elementos químicos de mesmo número atômico mas diferentes massas atômicas e que não sofrem transmutação via decaimento radioativo ao longo do tempo (WHITE, 2001). Sua distribuição em sistemas naturais é ampla, mas a abundância entre eles é diferenciada, regida por fenômenos de fracionamento. Assim, fracionamento isotópico é o fenômeno pelo qual a proporção entre nuclídeos estáveis de um mesmo elemento químico com massas atômicas diferenciadas varia em resposta a processos químicos e físicos naturais de seu meio (WHITE, 2001). O fracionamento ocorre por efeitos de equilíbrio e de cinética. Efeitos de equilíbrio ocorrem por mecânica quântica de translação, rotação e vibração de átomos dos elementos envolvidos, cuja energia é dependente da massa. Efeitos cinéticos, por sua vez, são relacionados a processos químicos rápidos, incompletos ou unidirecionais de reações mediadas por evaporação, difusão, dissociação e bioquímica (WHITE, 2001).

No caso do carbono, os isótopos estáveis mais comuns são ^{12}C (mais leve) e ^{13}C (mais pesado), onde o primeiro representa 98,9% de todo carbono na natureza, contra 1,11% de ^{13}C (WHITE, 2001). Em gases como carbônico e metano, a difusão geralmente é a causa principal do fracionamento; em sistemas petrolíferos, pode relacionar-se à passagem gasosa de rochas produtoras ao reservatório (por adsorção) ou à transformação termal (LU et al., 2015). Por essa razão, a razão isotópica pode dar indícios da fonte precursora e/ou das condições diagenéticas de maturação da matéria orgânica.

Uma vez sabida a fonte precursora do gás, é possível ter uma ideia melhor da história de deposição do folhelho, das etapas de diagênese e possível entrada de gás biogênico no sistema, ou seja, entrada de metano. Sabe-se que no caso do gás termogênico, este é gerado através da degradação térmica após os processos de diagênese (RABE, 2003) por craqueamento primário e craqueamento secundário. No entanto, gases termogênicos vindos de diferentes rochas geradoras e com diferentes maturidades podem se misturar com o gás termogênico, adicionando complexidade à história evolutiva do gás no reservatório (Figura 11) (RABE, 2003).

Figura 11 - Fatores controladores do fracionamento isotópico dos gases C1- C5.



Fonte: Rabe (2003).

No caso de origem biogênica, o gás é produzido pela decomposição de matéria orgânica por microorganismos e é necessária a ocorrência de alguns fatores básicos, como ambiente anóxico, baixa concentração de sulfatos, baixa temperatura, abundância de matéria orgânica, alto pH, espaços porosos adequados e rápida sedimentação (RICE apud BUTLAND, 2006). E ainda, a geração de gás biogênico pode se dar de duas maneiras, primária, através da fermentação de acetato, geralmente no início da história de soterramento, ou, secundária, através da redução de CO_2 . Já no caso termogênico, os gases se formam em altas pressões e temperaturas, na entrada da catagênese, ou seja, craqueamento das moléculas maiores de querogênio.

Neste trabalho, a composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) foi analisada em um espectrômetro de massa e medida em comparação com a composição isotópica do padrão *Viena Pee Dee Belemnite* (V-PDB), com razão molar $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de 0,01124 (FARQUHAR et al., 1989). A análise das amostras foi feita no Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP

no Laboratório de Isótopos Estáveis (LIE) realizada pelo método CF-IRMS (*Continuous Flow Isotopic Ratio Mass Spectrometer*).

3.3.6 Espectrometria de raios gama

A preparação de amostras para medidas de espectrometria de raios gama iniciou-se por sua fragmentação em prensa hidráulica, onde foram moídas manualmente e, após pesagem, acondicionadas em recipientes lacrados para atingir reequilíbrio do radônio durante 28 dias.

Após isso as amostras foram levadas ao Laboratório de Espectrometria Gama e Luminescência (LEGAL-IGUSP) para obtenção dos espectros de raios gama em detector de germânio hiperpuro (resolução de 2,2 KeV e eficiência relativa de 55%) com blindagem mantenedora de teor de fundo ultra-baixo (*low-background*) (Canberra Instruments) por um período de 12 h.

Os espectros obtidos foram analisados no software Genie, para a obtenção dos valores de gama total e dos radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K e seus descendentes. A utilização da técnica de espectrometria de raios gama foi importante para a obtenção de informações à cerca da radioatividade natural da rocha por meio da emissão de partículas gama dos isótopos radioativos. Os radionuclídeos descritos, especialmente o urânio, são físico-quimicamente afins à matéria orgânica, e especialmente aptos em indicar locais favoráveis à sua preservação primária (deposicional).

4. Resultados e Discussões

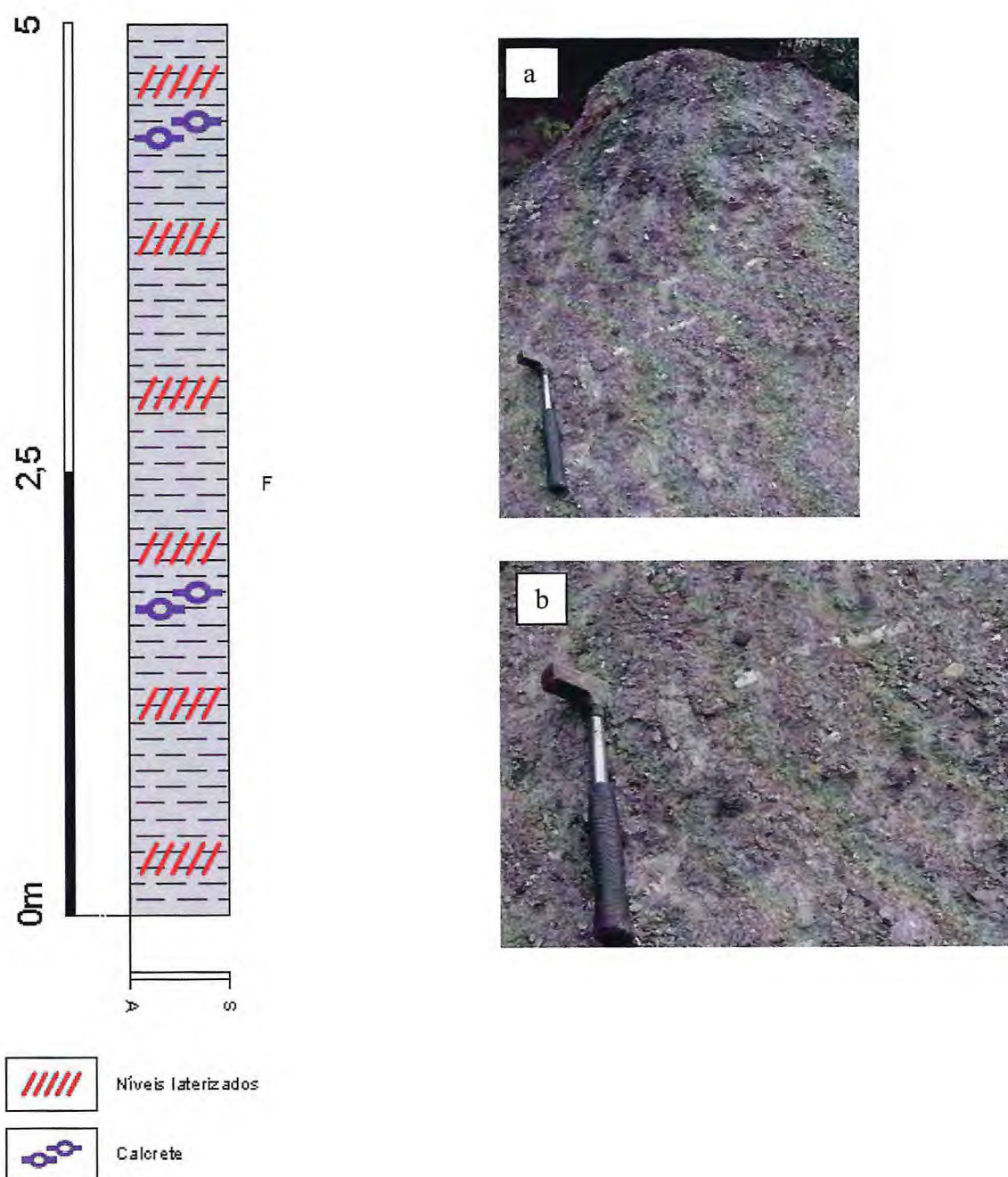
4.1 Caracterização faciológica

4.1.1 Descrição geral

O primeiro afloramento (GDF-20) é composto por camadas tabulares de folhelho simples de coloração cinzenta (F) de espessura decimétrica (Figura 12). Estes folhelhos são bastante físseis e apresentam laminações milimétricas. Neste mesmo afloramento, bandas lateríticas milimétricas de cor roxa, separadas por intervalos decimétricos, encontram-se presentes. Por vezes, há a presença de bandas lateríticas ocorrendo como fraturas verticais preenchidas, de espessuras decimétricas a centimétricas. No mesmo local, espalhados pelo terreno, níveis de arenito fino com acamamento segundo N67E/04NW afloram adjacentes a corpos de rocha ígnea. O corpo ígneo apresenta textura relativamente grossa, com cristais

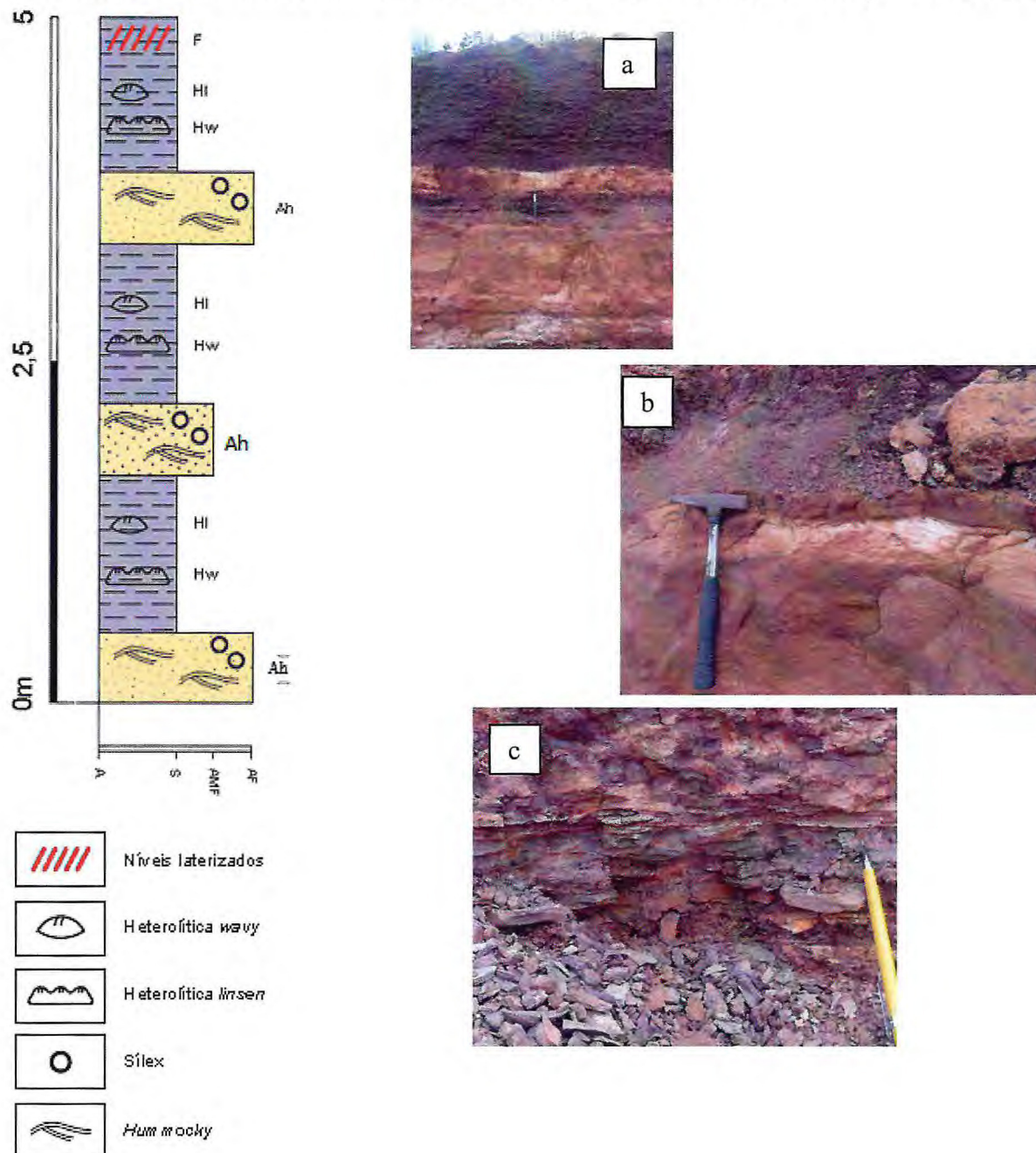
faneríticos milimétricos visíveis a olho nu, e apresenta alteração por intemperismo químico, observada na forma de esfoliação esferoidal. Neste ponto houve coleta de gás para análises de cromatografia gasosa *in situ*.

Figura 12 – Coluna estratigráfica do ponto GDF-20. Afloramento em lajedo (a) e detalhe da fissilidade do folhelho (b).



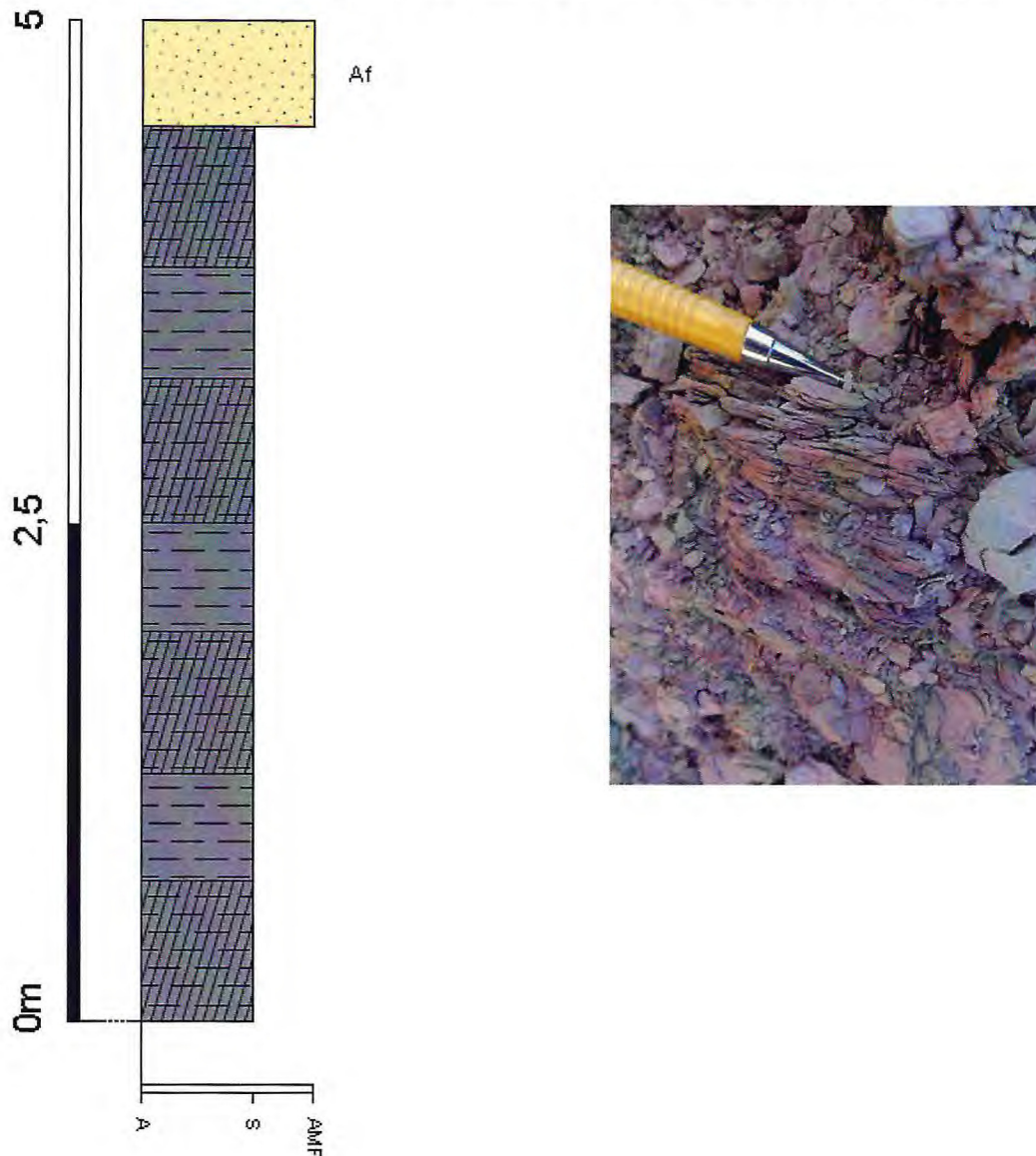
O segundo afloramento (GDF-21) é constituído por camadas tabulares de folhelho siltoso (**F**), de cor arroxeadada, intercaladas por camadas tabulares decimétricas a métricas de arenito muito fino a médio, de maneira que os arenitos menos espessos são os de granulação mais fina. Há presença de laminação e estratificação *hummocky* (**Ah**) de porte decimétrico a métrico, que variam de acordo com a granulação, de comprimento de onda decimétrico a métrico. O afloramento encontra-se bastante laterizado com material ferruginoso, com concentração mais elevada na forma de uma camada concrecionada de espessura centimétrica no topo da camada de arenito mais espessa. Pequenas concreções de mesma composição, esparsas e de formas ovais, também ocorrem em meio aos arenitos, com diâmetros centimétricos a milimétricos. Além disso, as alternâncias litológicas de silte grosso e argila no folhelho formam laminações heterolíticas do tipo *linsen* e *wavy* (**HI** e **Hw**) (Figura 13).

Figura 13 – Coluna estratigráfica do ponto GDF-21; (a) intercalações de folhelho e arenito; (b) estratificação *hummocky* no arenito; (c) laminação *linsen* e *wavy* no folhelho.



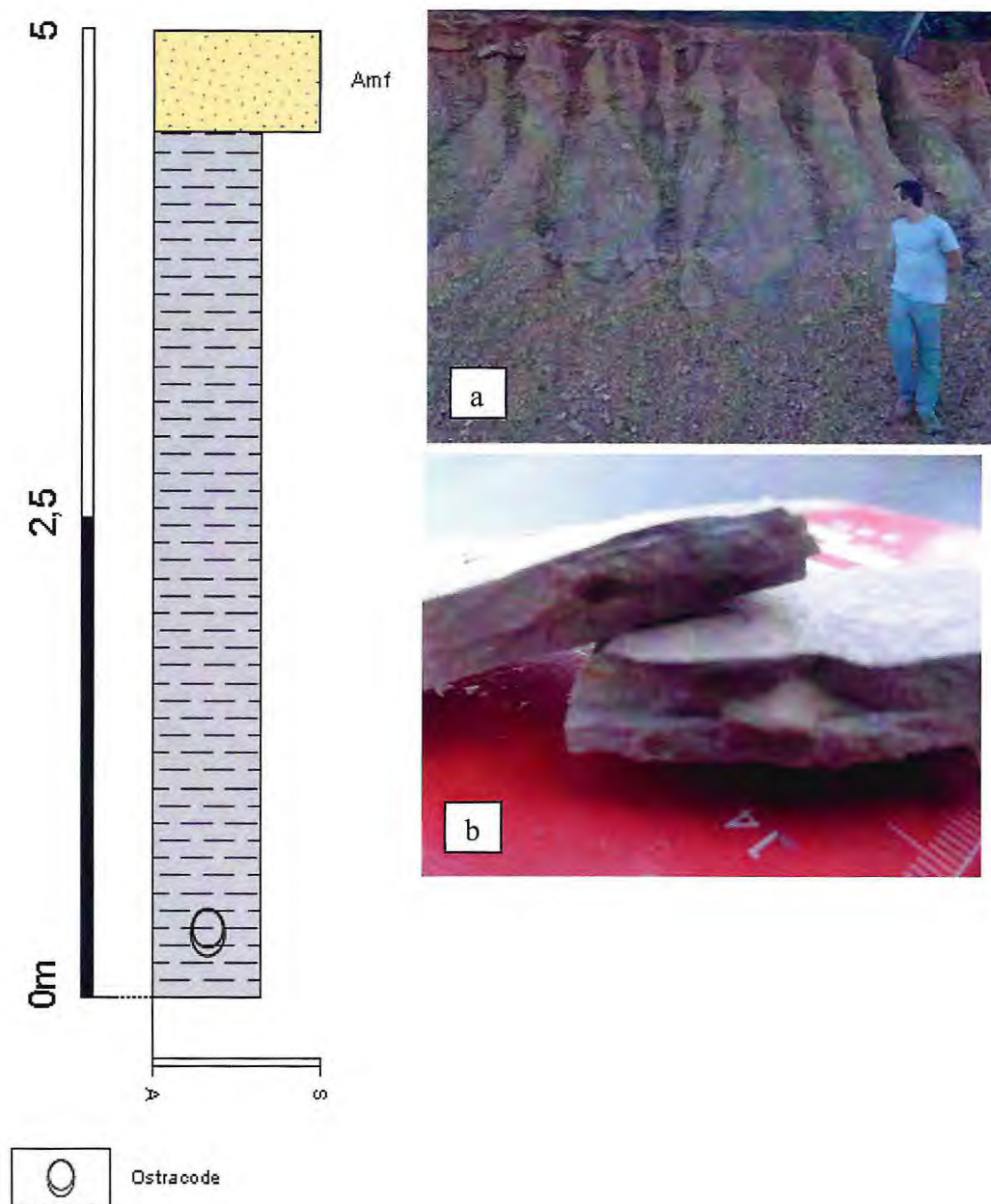
No terceiro afloramento (GDF-22) há a presença de uma camada tabular métrica de folhelho cinza-escuro, ligeiramente siltoso, coberto no topo por camada de arenito fino (Af), este dismantelado na superfície do terreno. Ocorrem três níveis de folhelhos caulínícos intercalados em meio ao folhelho cinza (F), de espessura decimétrica, separados entre si por decímetros a metros de distância vertical (Figura 14).

Figura 14 – Coluna estratigráfica do ponto GDF-22 e detalhe de seu folhelho.



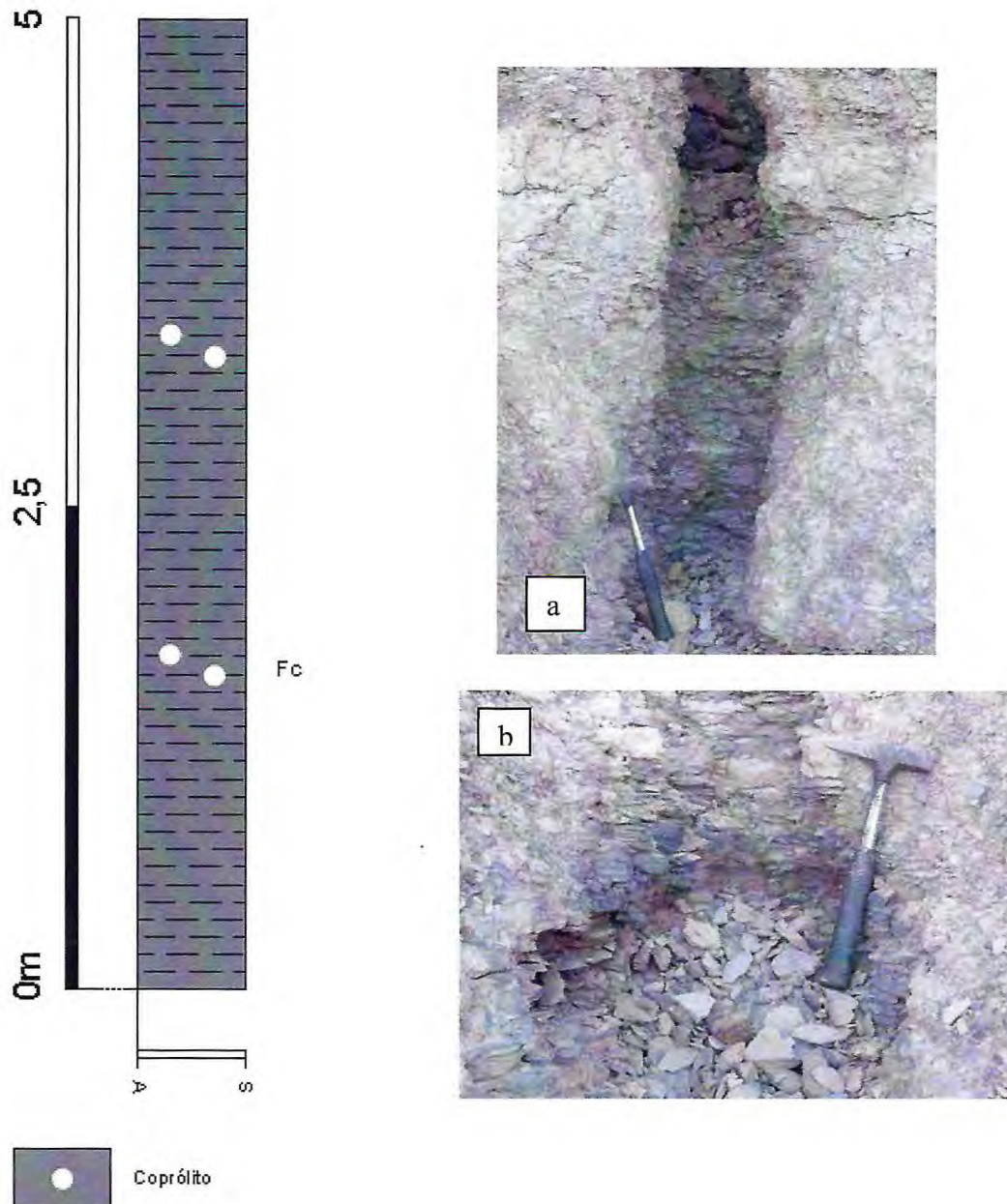
Já o quarto afloramento (GDF-23) é composto por uma camada tabular métrica de folhelho argiloso variando de cor cinza a roxa, ligeiramente fissil, sobreposta por uma camada métrica de arenito muito fino (**Amf**) com acamamento orientado segundo N28E/04NW. No topo do afloramento há ainda a exposição de um solo de alteração alaranjado métrico. No intervalo médio a basal do afloramento, onde ocorrem mais arroxeados, aparecem microfósseis de ostracodes (**Fo**) (Figura 15).

Figura 15 – Coluna estratigráfica do ponto GDF-23; (a) folhelho argiloso sobreposto por uma camada de arenito fino; (b) detalhe de um microfóssil de ostracode.



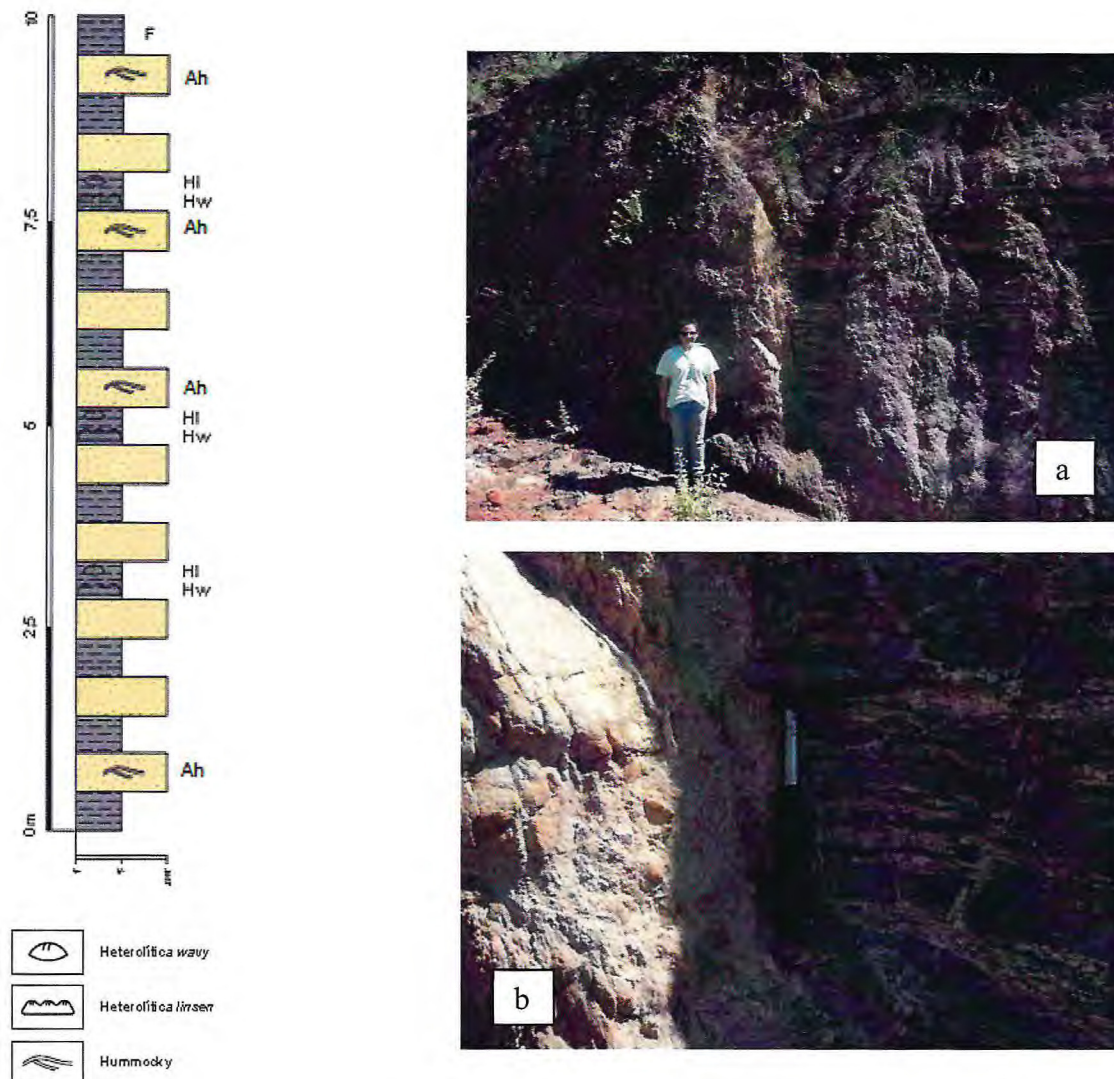
O quinto afloramento estudado (GDF-24) possui camada tabular de folhelho cinza escuro, métrico, muito fissil (papiroáceo), e ligeiramente arroxeadado em níveis decimétricos. Apresentam aparentes coprólitos (Fc) arredondados de cor esbranquiçada de possível composição fosfática (restos fecais de organismos sedimentívoros?) e diâmetro milimétrico (Figura 16). Neste ponto houve coleta de gás para análises de cromatografia gasosa *in situ*.

Figura 16 – Coluna estratigráfica do ponto GDF-24; (a) visão geral do afloramento; (b) detalhe do material de cor esbranquiçada.



Em seguida, no sexto afloramento (GDF-25), há a presença de folhelho em geometria tabular, siltoso, de coloração cinza a preto (**F**), ligeiramente laterizado e espessura visível decamétrica, que desaparece no substrato do terreno. Intercalados aos folhelhos, tem-se níveis siltosos a arenosos finos de espessura e espaçamento centimétrico a decimétrico. Os níveis de arenito são representados por lentes com espessura decimétricas e de comprimento pelo menos métrico, e com laminação *hummocky* (HCL - **Ah**). Além disso, há a presença de estratificação heterolítica do tipo *linsen* e *wavy* em meio aos folhelhos. Neste afloramento, há ainda um contato entre um dique de diabásio com folhelhos; o dique orienta-se na direção AZ 118 e possui espessura de 10 m (Figura 17).

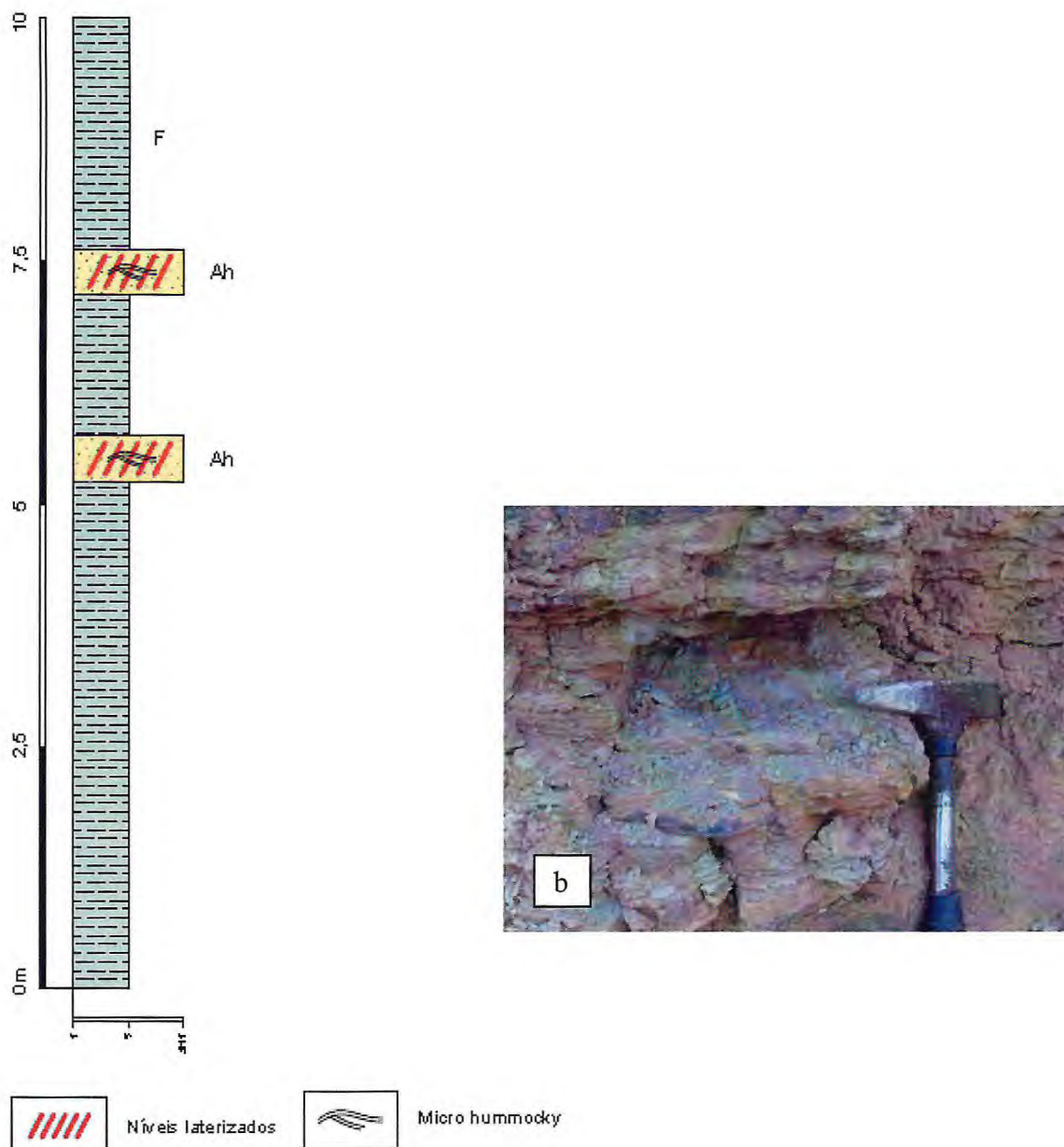
Figura 17 – Coluna estratigráfica do ponto GDF-25; (a) contato entre o dique de diabásio com os folhelhos; (b) detalhe do contato e estratificação heterolítica em evidência no folhelho.



O sétimo e último afloramento (GDF-26) é composto por folhelho (F) de espessura decimétrica argiloso a siltoso, laterítico, mas com presença de porções menos cimentadas em ferro, estas decimétricas, localizadas no topo da primeira camada arenosa (fina). As camadas arenosas são contínuas e tabulares, de espessura decimétrica, com laminação indistinta e laterizada, por vezes com a presença de laminações *hummocky* (Ah). A segunda camada arenosa encontra-se 2 m acima da primeira (Figura 18).

Figura 18 – Coluna estratigráfica do ponto GDF-26; (a) presença de laminações *hummocky*; (b) porções menos cimentadas em ferro no folhelho.





4.1.2 Interpretação de fácies dos pontos visitados

A análise de fácies permitiu o reconhecimento de oito fácies deposicionais: folhelho tabular simples com eventuais níveis de calcrete e ferricrete, além da presença de caulinita (**F**), folhelhos portadores de estratificação heterolítica do tipo linsen e wavy, folhelho argiloso portador de ostracodes (**Fo**), folhelho tabular portador de coprólitos (**Fc**), pares silte grosso-argila com laminações heterolíticas *linsen* (**Hl**) e *wavy* (**Hw**), arenito fino (**Af**) e muito fino (**Amf**) sem estruturas identificáveis e arenito com laminação *hummocky* (**Ah**).

A exemplo de trabalhos anteriores interpreta-se que as fácies identificadas teriam se formado em ambiente deposicional de plataforma marinha dominada por tempestades (DELLA

FÁVERA, 1990), especialmente pela dominância de folhelhos escuros (**F**) com presença ou não de ostracodes (**Fo**) e coprólitos (**Fc**), por vezes intercalados de camadas arenosas (**Af**, **Amf**) com ou sem indícios de oscilação multidirecional episódica no fundo (**Ah**). As intercalações de arenito em meio aos folhelhos, em especial, seriam reflexo de correntes geostróficas de fundo geradas por alcance de orbitais de ondas de energia exacerbada em condições tempestuosas, capazes de transportar e trazer sedimento mais grosso de águas rasas para regiões abaixo do nível de base de ondas de tempo bom. Ligado a isto, a interação intermitente dos sedimentos mais grossos e recém-chegados com os mais finos sedimentados localmente alternaria episódios de tração e decantação da suspensão, formando laminações heterolíticas com domínio de decantação (**HI**) ou equilíbrio tração-suspensão (**Hw**).

A variedade de cores nos folhelhos e arenitos seria produto de diferentes graus de oxidação primária (singenética), laterização secundária (telodiagenética) ou combinação desses dois efeitos. A laterização, em particular, seria reflexo de fenômenos cenozoicos tardios de intemperismo ocorridos após a exumação da Fm. Pimenteiras, ou nas proximidades dessa exumação. Destacam-se aquelas de composição ferruginosa, com cores vermelhas, alaranjadas e amarelas, eventualmente formando ferricretes; as condições climáticas seriam quentes e úmidas com estação seca bem marcada, especialmente no último caso. Mais raras, as lateritas carbonáticas (calcretes) seriam indício de condições semelhantes às vigentes (semiárido), no entanto, sem possibilidade de posicionamento temporal neste trabalho.

4.2 Análises Mineralógicas e Químicas

4.2.1 Difração e Fluorescência de Raios X

Os estudos de difração (DRX) e fluorescência (FRX) de raios x foram aplicados nas sete amostras envolvidas neste trabalho (GDF 20 a GDF 26) e os resultados qualitativos e quantitativos, respectivamente, podem ser observados nos apêndices I e II. No apêndice II a amostra GDF 20 apresenta picos em vermelho no difratograma correspondentes a análises puras (Xpert_448), picos em verde para amostras aquecidas (Xpert_457) e picos em azul para análises glicoladas (Xpert_464); o mesmo padrão foi seguido para todas as outras amostras: vermelho para análises de amostras puras, verde para amostras aquecidas e azul para análises glicoladas.

As análises aquecidas e glicoladas ajudaram a identificar com uma maior facilidade os picos ou reflexões de minerais com espaçamentos basais similares, pois eliminaram as moléculas de água encontradas entre as camadas dos argilominerais, ou as moléculas de água foram substituídas por etilenoglicol, modificando a distância basal dos minerais que apresentavam distâncias similares.

Na fração total foram identificados caulinita (Kln), montmorilonita (Mnt), muscovita (Ms), quartzo (Qtz), K-feldspato (Kfs), hematita (Hmt), ilita (Ilt) e dickita (Dkt). Já a fração argila, após o tratamento das lâminas por aquecimento e glicolagem, destacou-se a presença de caulinita, montmorilonita, ilita, além da presença da mica muscovita. Para o quartzo, em particular, os picos se encontram bem evidentes em ângulo $2\theta = 32^\circ$, exceto no caso da amostra GDF-26, onde este é sobreposto pela presença da muscovita.

O mineral caulinita se faz bastante presente em quase todas as amostras, com picos característicos bastante diversificados: em 24° para a amostra GDF-20, 8° e 24° para as amostras GDF-22, 23, 24 e em 23° para a amostra GDF-26. A presença deste mineral comprova a ideia de que as rochas foram submetidas a processos intempéricos, quando expostas à superfície, sendo a caulinita resultado deste processo. Por vezes, a presença de caulinita é interstratificada, encontrando-se entre as lamelas de montmorilonita (*interlayers*), como é o caso da amostra GDF 20 com $2\theta=10^\circ$.

Ocorreram ainda em várias amostras picos que não puderam ser atribuídos a minerais específicos, principalmente após o ângulo de 30° na escala 2θ , e que podem ser de diversas fases ou misturas de fases, como é o caso de óxidos de ferro e titânio (FeTiO_3 ; Fe_2TiO_4), óxido de alumínio e potássio (Al_6KO_9), silicato de alumínio e potássio (KAlSiO_4), óxido de potássio e enxofre ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e ainda sílica em suas diversas formas (ESTEVEVES, 2014).

Já as análises de FRX, permitiram a quantificação dos óxidos que compõem a amostra total para validação do resultado de DRX. Os maiores teores foram de sílica e alumina, confirmando a presença de quartzo (SiO_2) e argilominerais. No caso da presença de sílica, utilizando tanto os dados de DRX quanto os de FRX, pode-se concluir que esta se encontra contido na estrutura dos argilominerais, já que as quantidades de sílica observada no apêndice I das amostras analisadas por FRX são altas, e não há tanta presença de quartzo nos dados de DRX, indicando que o quartzo aparece de maneira secundária. Este quartzo influencia na fraturabilidade da rocha, devido a sua estrutura cristalina, que apresenta fraturamento conchoidal. Assim, a ação de fraturamento do folhelho, seria facilitada devido a presença de quartzo.

Já os teores de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) encontrados nas amostras GDF 20, 21, 25 e 26 sugerem a presença de carbonatos nos folhelho analisados; no entanto, uma hipótese para a falta de carbonatos nas mesmas amostras em DRX seria a presença de fases de ocorrência muito aleatória (bioclastos e calcretes) e/ou de baixa cristalinidade (bioclastos). Qualquer que seja o caso, a amostra GDF-23, em que há presença descrita de ostracodes na análise de fácies mas sem CaO ou MgO detectados indica que entre a fração de alíquota moída para análise não havia fragmentos significativos deste tipo de bioclasto, uma vez que os fragmentos visíveis (bioclastos e plantas) foram retirados previamente para dar foco na análise dos argilominerais.

As análises de FRX apontam também para a presença de óxido de ferro III com valores acima do normal para folhelhos, entre 19,5 e 39,9%. Isso sugere a presença de uma fonte secundária para este ferro, como o caso de processos de laterização aventados pela análise de fácies, e evidenciado através da presença de hematita na análise de DRX e outras fases indeterminadas. Há também a presença de óxido de titânio (TiO₂) com teores variando entre 2,6 e 5,9% que podem ser provenientes de fases indistintas de baixa cristalinidade como o mineralóide leucoxênio, precursoras de minerais autógenos como o anatásio (MANGE & MAURER, 1992).

4.2.2 MEV-EED

Através das análises de MEV-EED, observa-se que os folhelhos em questão, apresentam granulometria fina e textura relativamente homogênea, porém com algumas particularidades detalhadas a seguir.

A amostra GDF 20, contou com a presença de montmorilonita e possível presença de pirita framboidal de origem bacteriana (Figura 19). Porém, após a utilização da ferramenta EDS, observou-se picos de ferro e nenhum sulfeto (Figura 20), indicando, assim, a atuação dos processos de laterização (“plintitização”) mencionados, o que pode constituir-se em pseudomorfismo. A medição de poros (figura 21) obteve valor médio de 16,21 µm em cinco medidas de seu diâmetro maior. Todos os valores caracterizam macroporos segundo a classificação de Vafaie, Habibnia & Moallemi (2015), pois estão acima de 50 nm. A geometria dos poros é alongada.

Figura 19 – Montmorilonitas circundando um aglomerado de minerais ricos em ferro na amostra GDF-20.

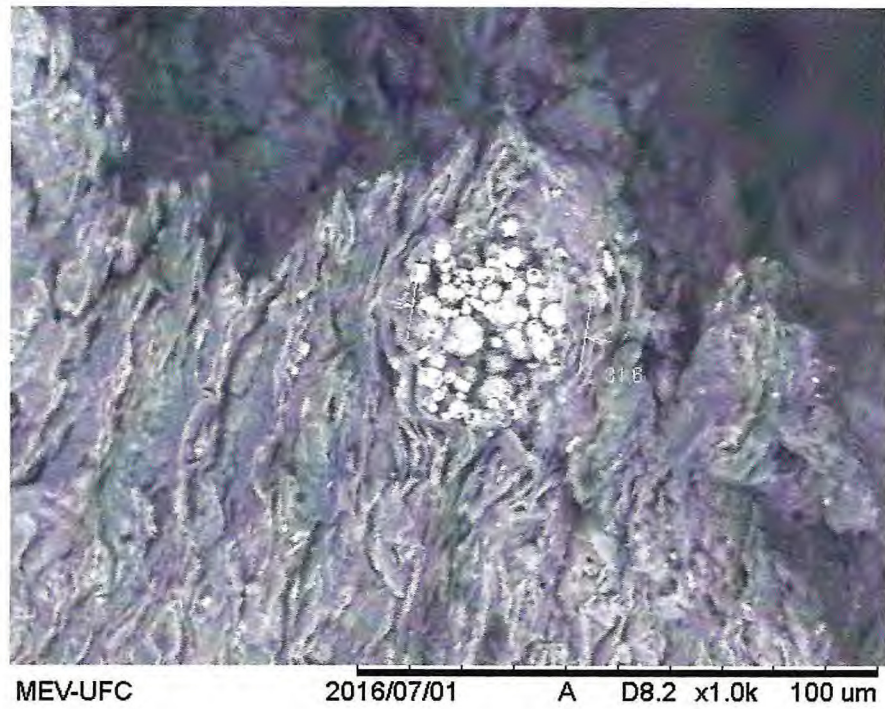


Figura 20 – Qualificação química elementar pontual da amostra GDF-20.

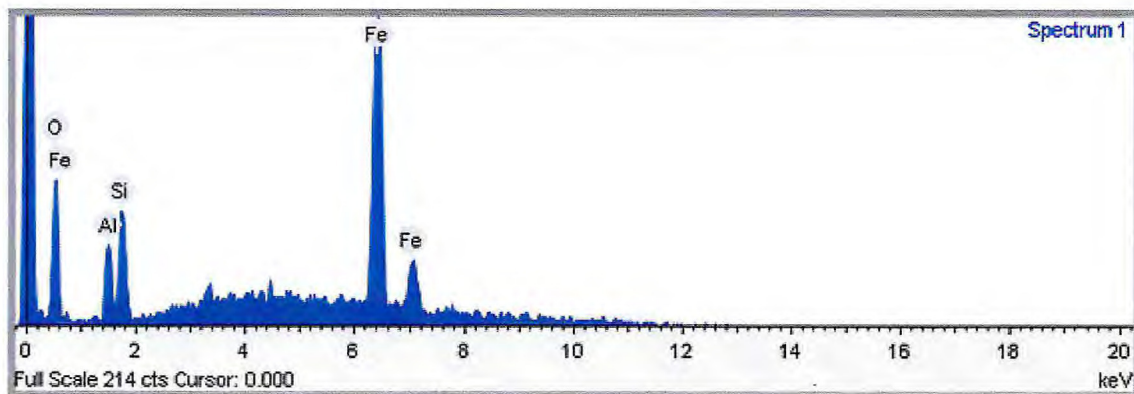
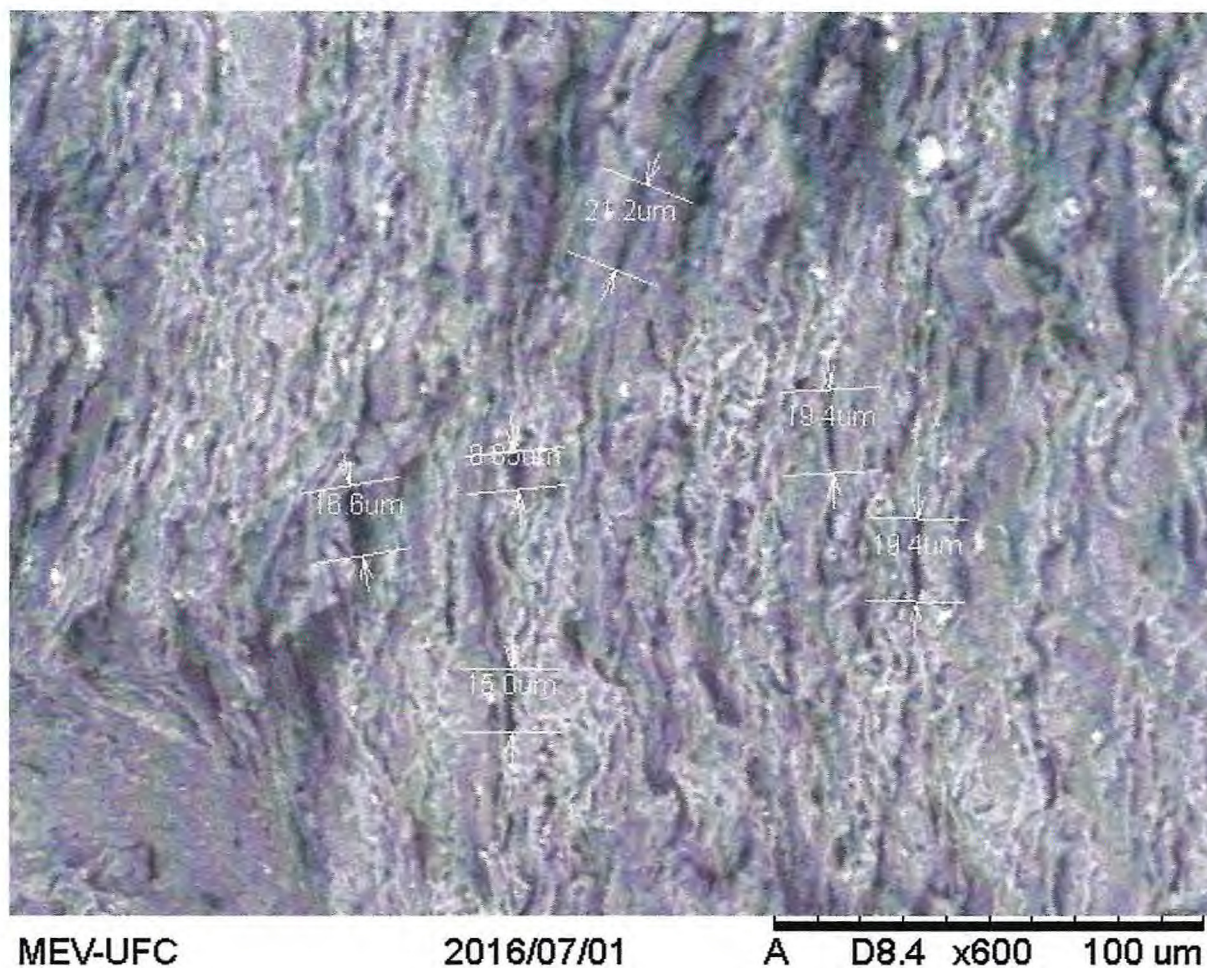
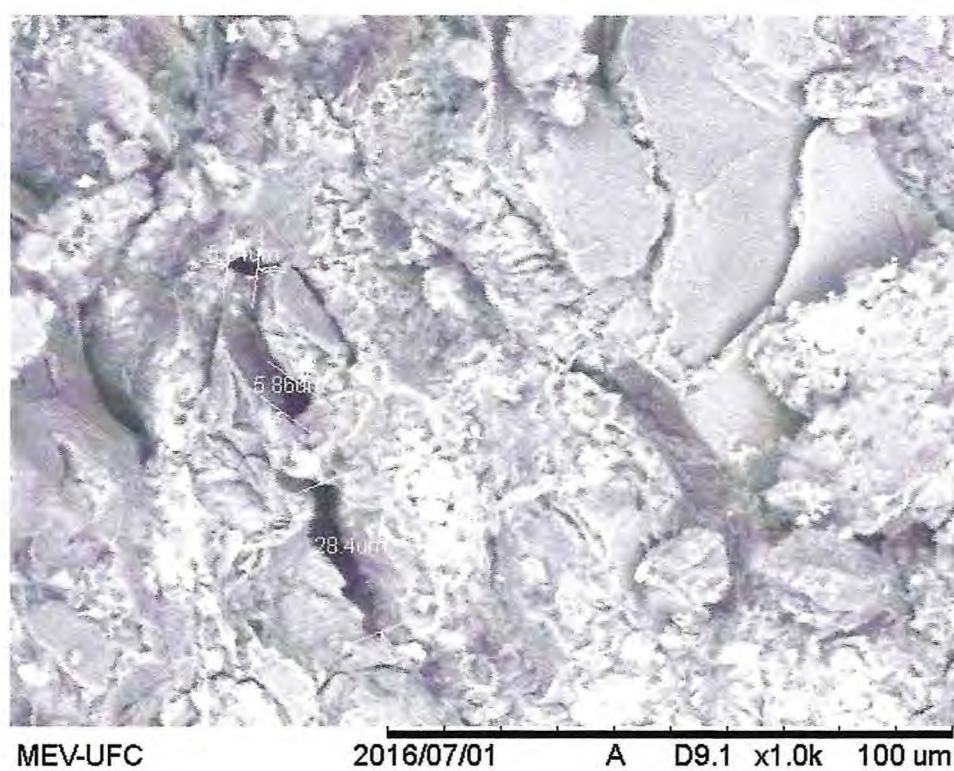
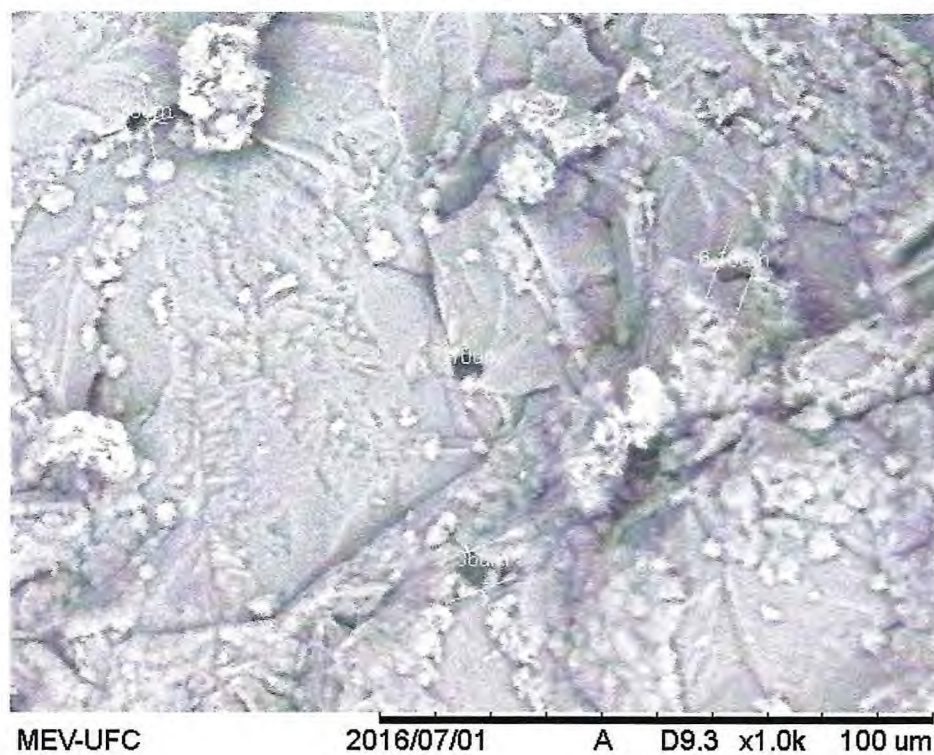


Figura 21 – Aspecto e medição de macroporos na amostra GDF-20.



A amostra GDF-21 é mineralogicamente semelhante às demais, apresentando montmorilonita, illita, e por vezes caulinita; durante a realização de EED, observaram-se picos de ferro, assim como a amostra GDF-20. Na amostra GDF-21, a medição de poros (Figura 22) obteve valor médio de 9,29 μm em sete medidas, valor que também é típico de macroporos. Sua geometria é predominantemente equidimensional.

Figura 22 – Medição de macroporos na amostra GDF-21.



Em todas as amostras de folhelho analisadas, o argilomineral montmorilonita é o mais abundante. A amostra GDF-22 não é diferente, sendo possível observar quantidades

significantes deste mineral. Pontualmente detectou-se o mineral barita circundado por montmorilonita (Figura 23) via mapeamento químico elementar (Figura 24), que apontou para grandes quantidades de SO_3 e BaO . Este sulfato de bário pode ter sido oriundo de uma fonte de bário autógena, devido a angulosidade do mineral, e possivelmente diagenética. Ainda na amostra GDF 22, localizou-se a presença de caulinita bastante evidente em forma de placas delgadas configuradas em hexágono (“hábito de acordeom”) (Figura 25). Medidas de poros na amostra GDF-22 (Figura 26) renderam valor médio maior, de macroporos de $117 \mu\text{m}$. Sua geometria variou de equidimensional a alongada.

Figura 23 – Imagem do mineral barita circundado por montmorilonita na amostra GDF-22.

Image Width: $164.7 \mu\text{m}$

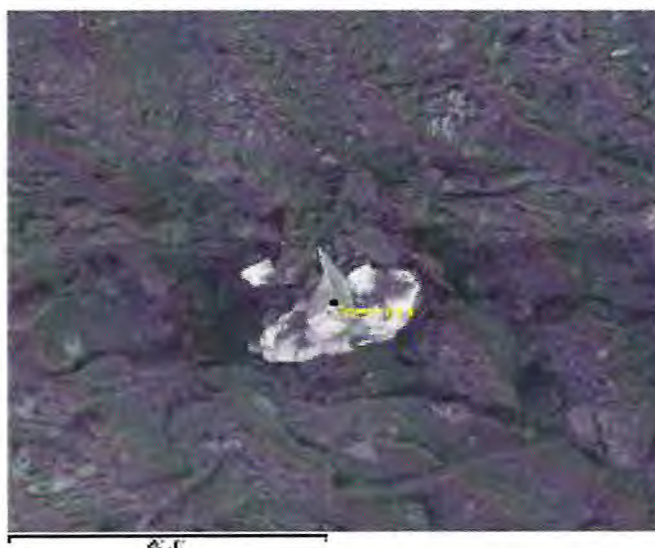


Figura 24 – Tabela do mapeamento elementar pontual de barita na amostra GDF-22.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %	Compound %	Formula
Aluminum	2.736	0.178	3.340	5.170	Al_2O_3
Silicon	2.815	0.180	3.300	6.021	SiO_2
Sulfur	14.336	0.274	14.724	35.796	SO_3
Cobalt	0.145	0.292	0.081	0.185	CoO
Barium	47.316	0.531	11.346	52.828	BaO
Oxygen	32.652	0.462	67.209		

Figura 25 – Hábito típico do argilomineral caulinita na amostra GDF-22.

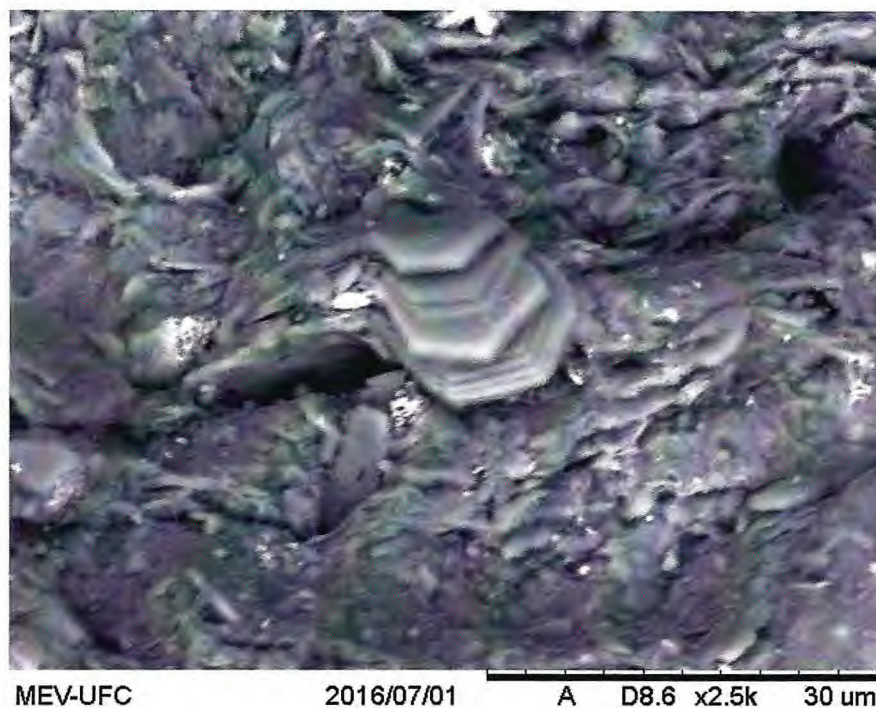
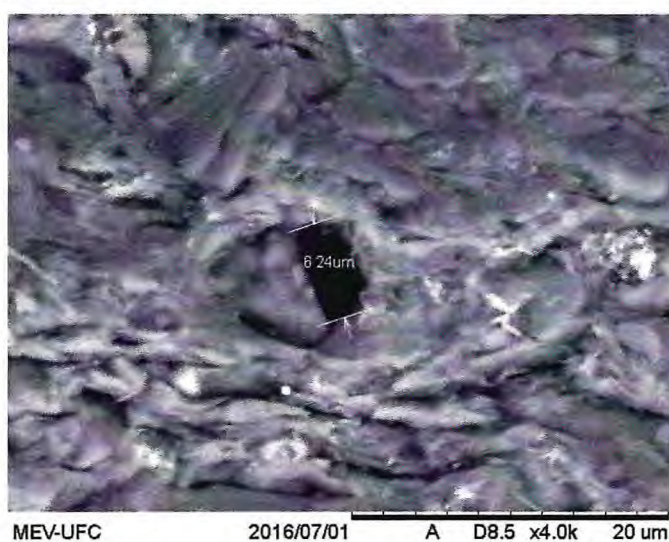


Figura 26 – Medição de poros na amostra GDF-22.



A amostra GDF-23 aponta para a presença frequente do argilomineral ilita, pouco presente nas análises de DRX, evidenciando que este argilomineral possa estar interestratificado pontualmente com a montmorilonita (minerais compostos por uma alternância de folhelhos de diferentes naturezas) (Figura 27). Por vezes, a ilita aparece com hábito de “alface crespa” e localmente pode ser observada através da ferramenta EED, que mostrou a proporção ideal de Al_2O_3 e SiO_2 para a caracterização deste argilomineral. Somado a este fato, durante a utilização de EED na amostra GDF-23 foi possível observar picos do elemento Fe,

que pode indicar a presença de hematita, também observada nos resultados de análise química. Este ferro pode ainda indicar somente a presença do mineral ilita, pois em um perfil ponto a ponto da amostra (Figura 29) foi notada a presença de potássio e ferro em conjunto, de maneira que este ferro pode ser oriundo da troca catiônica com o alumínio encontrado no mineral ilita. Foi ainda detectada a possível presença de vermiculita (Figura 28), não identificada nas análises de DRX, mas com característica morfológica sugestiva. Montmorilonita foi identificada com certa frequência através de sua morfologia placóide observada ao longo da amostra GDF-23, e observada também nos difratogramas. Caulinita também pôde ser detectada devido a sua morfologia característica e através da utilização da ferramenta EED, capaz de diagnosticar a proporção de Al_2O_3 e SiO_2 local (Figura 27). Por fim, a Figura 30 aponta mais uma vez para a presença exclusiva de macroporos, embora agora de diâmetro médio menor ($3,5 \mu\text{m}$); ademais, a amostra GDF-23 não apresentou uma quantidade expressiva de poros durante a execução da análise no MEV. Sua geometria é predominantemente alongada.

Figura 27 – Local da presença conjunta dos argilominerais ilita, caulinita e montmorilonita na amostra GDF-23.

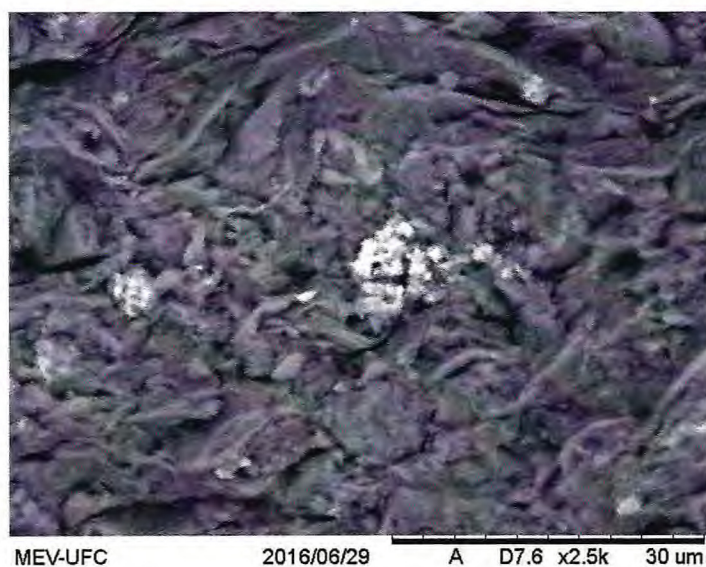


Figura 28 – Presença possível do mineral vermiculita na amostra GDF-23.

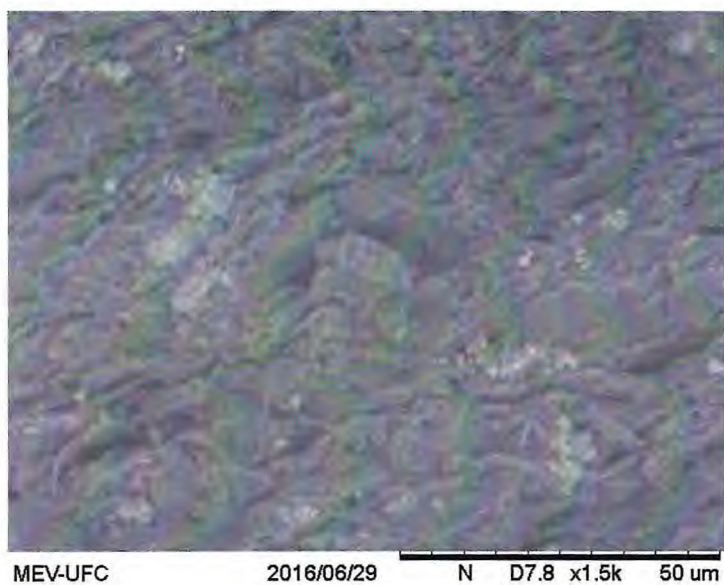
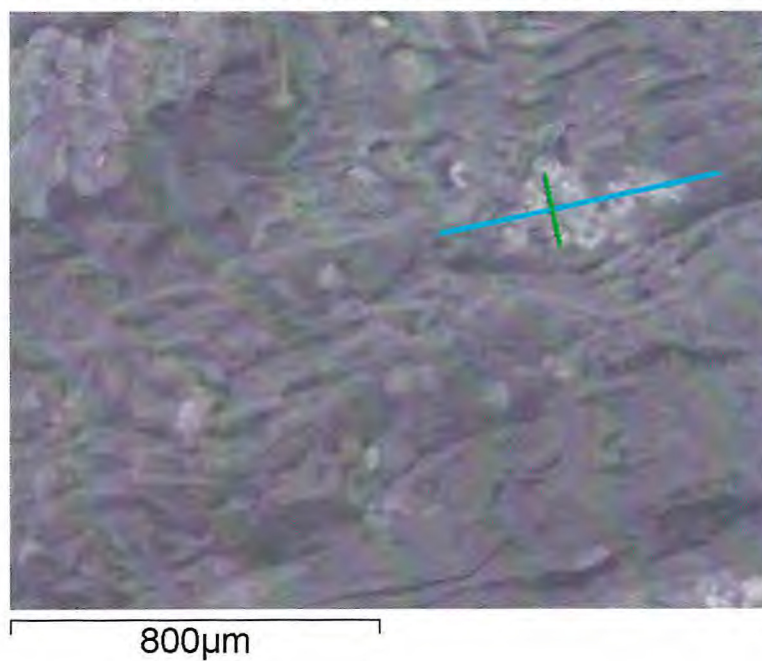


Figura 29 – Perfis ponto a ponto em um local da amostra GDF-23, mostrando em gráfico as diferentes quantidades de ferro, potássio, sílica e alumínio ao longo dos transectos azul e verde.



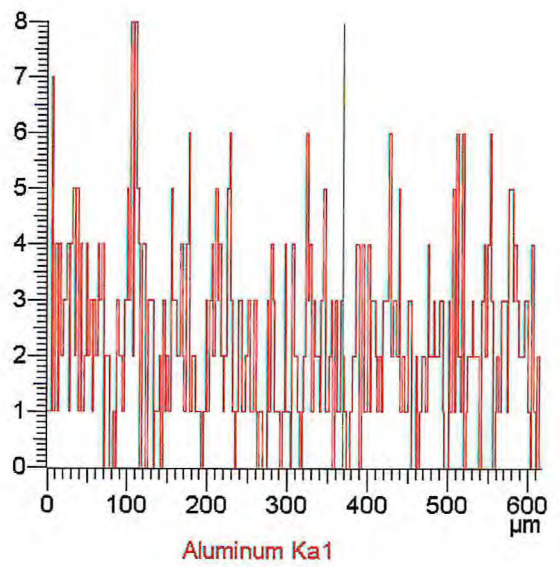
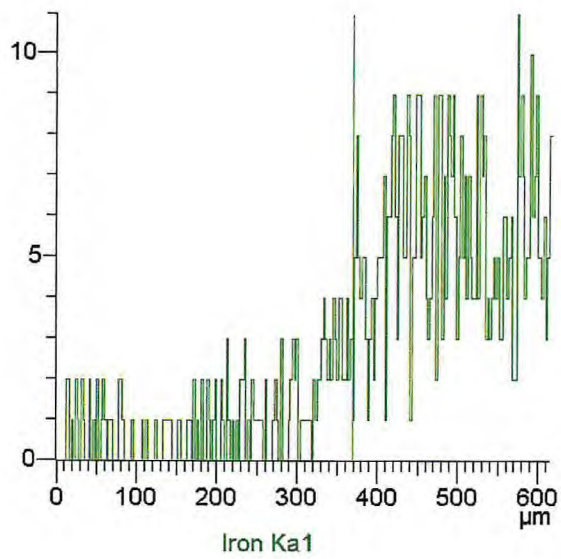
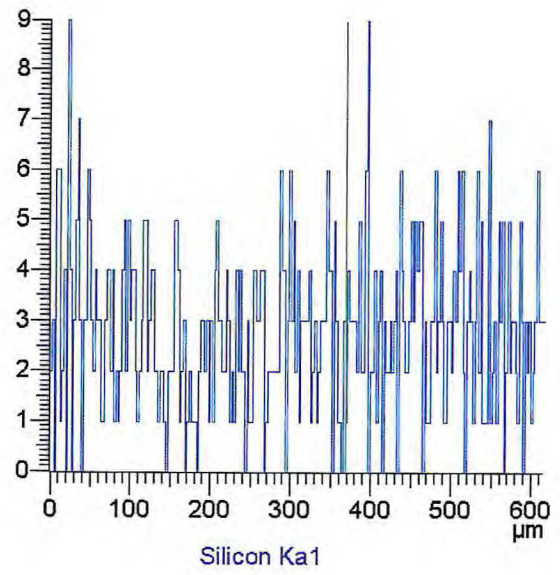
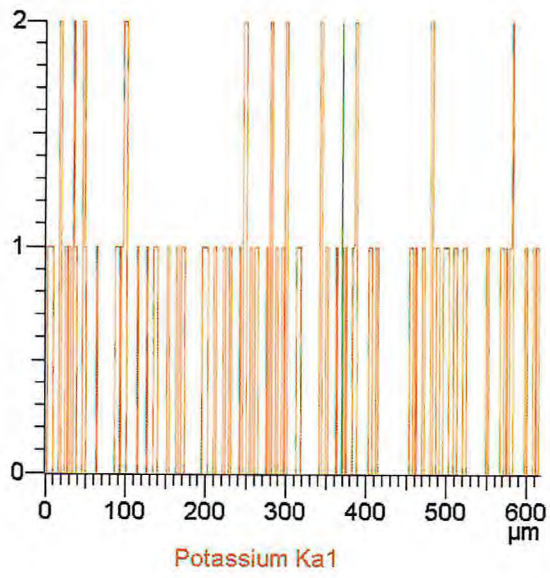
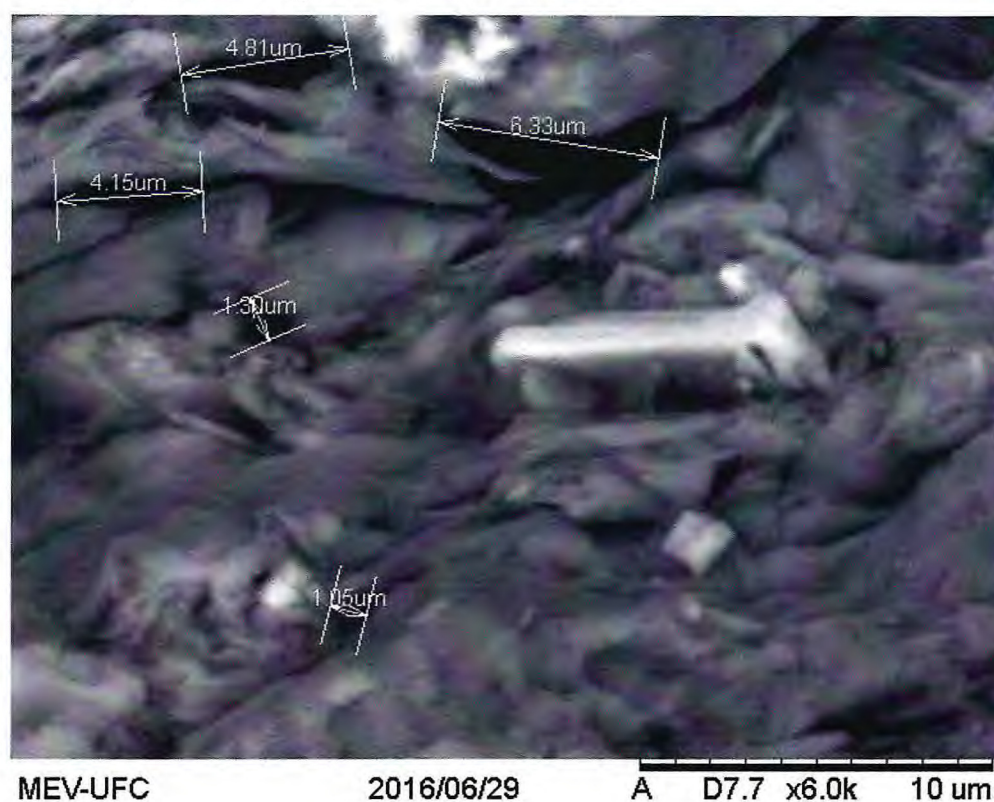


Figura 30 – Medição de macroporos na amostra GDF-33.

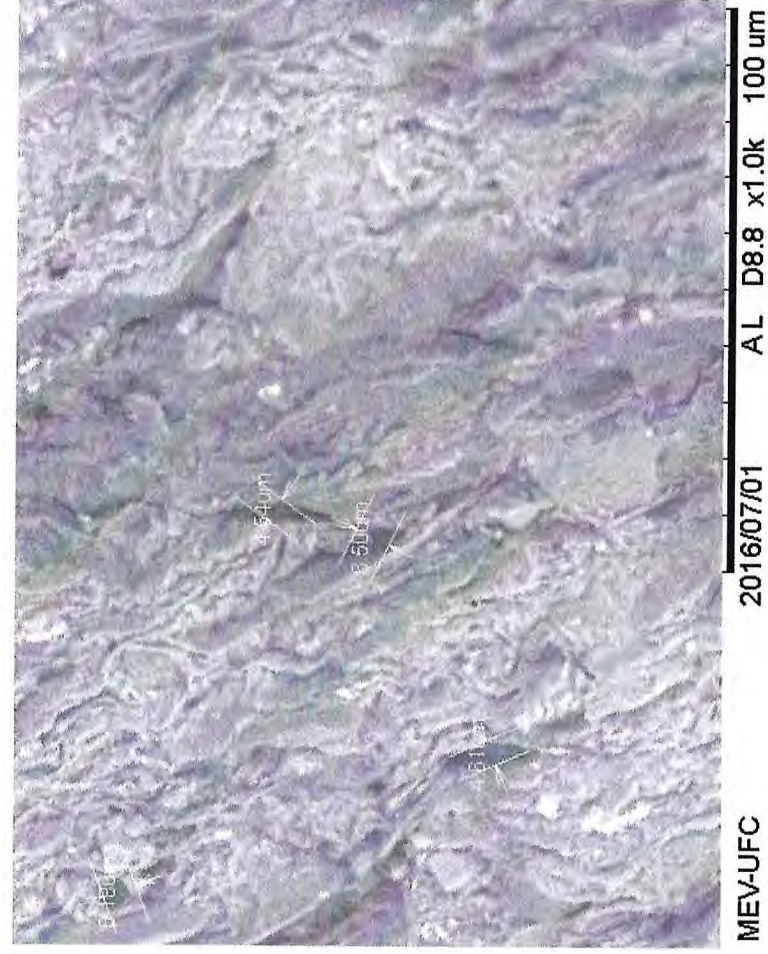
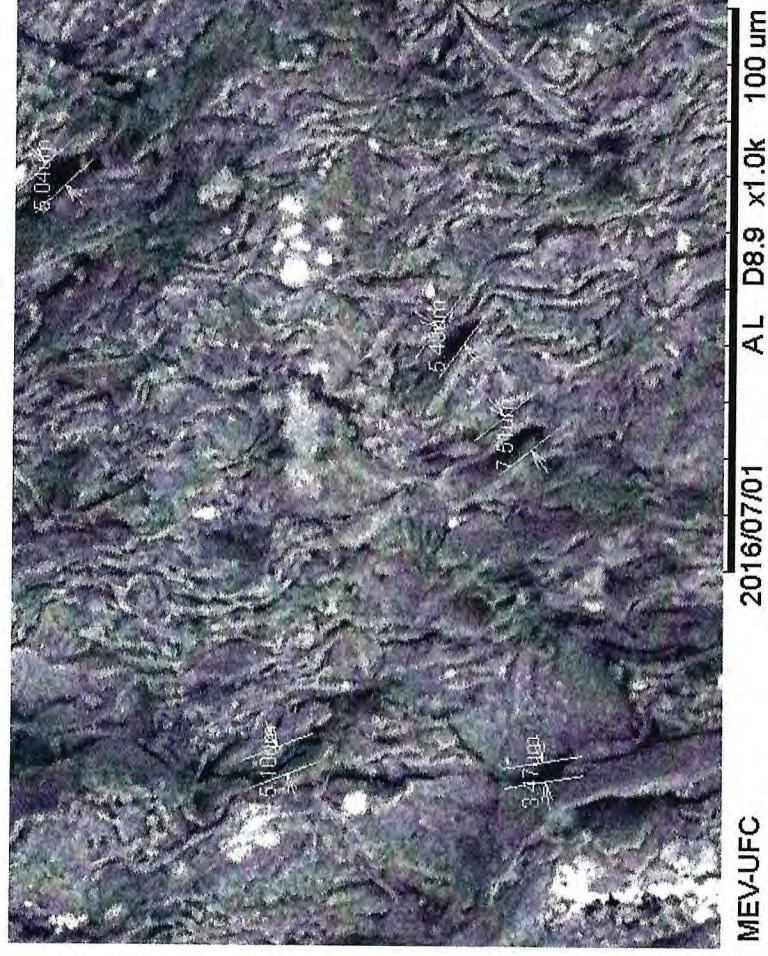


A amostra GDF-24 aponta para a possível presença de alunita (sulfato de alumínio potássio), bem arredondada, identificada através da ferramenta EED (Figura 31). O tamanho médio de nove medidas obteve resultado de 5,6 µm para poro, com pouca frequência dos mesmos na amostra (Figura 32). Sua geometria apresentou-se alongada em todos os casos.

Figura 31 – Tabela do mapeamento elementar da amostra GDF-24.

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %	Compound %	Formula
Aluminum	15.286	0.497	12.426	28.882	Al ₂ O ₃
Silicon	23.676	0.636	18.489	50.649	SiO ₂
Potassium	4.263	0.349	2.391	5.135	K ₂ O
Titanium	1.455	0.405	0.666	2.428	TiO ₂
Iron	10.032	0.944	3.940	12.906	FeO
Oxygen	45.287	0.875	62.087		

Figura 32 – Aspecto e medição de poros na amostra GDF-24.



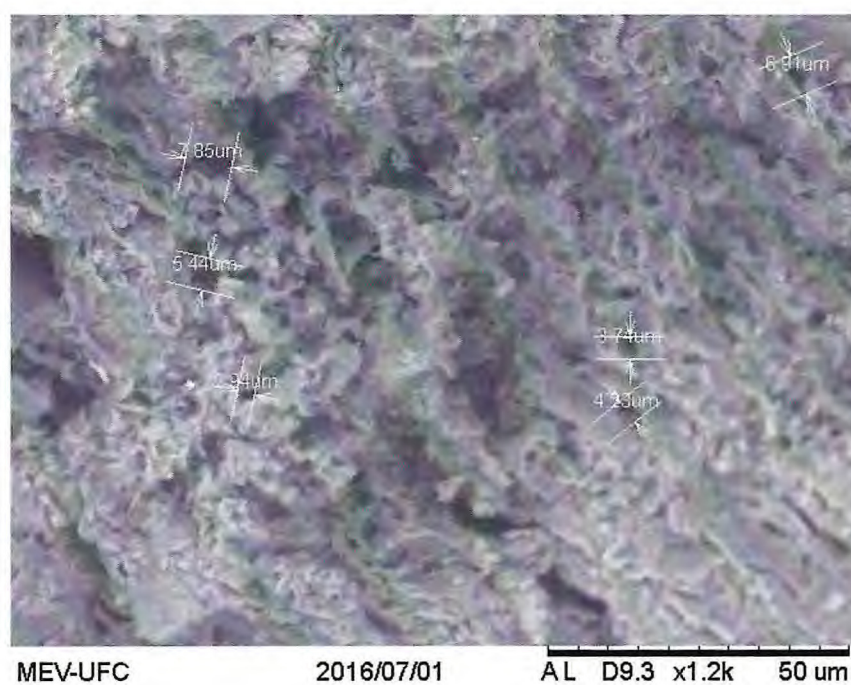
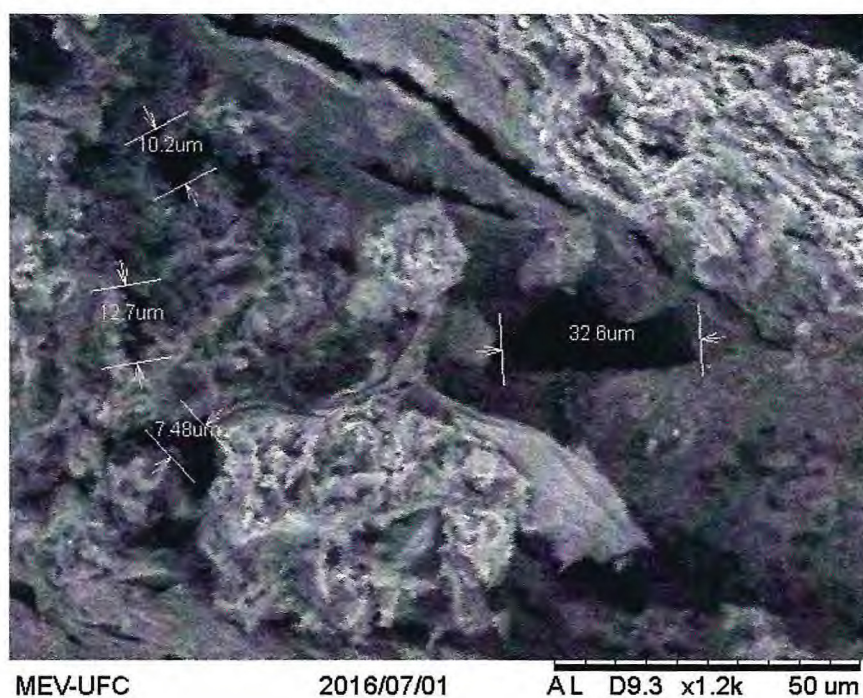
Na amostra GDF-25, observou-se a possível presença do argilomineral caulinita, além da continuidade dos picos de ferro, observados através do mapeamento químico elementar. O valor de poro médio, obtido de três medidas, rendeu $10,15 \mu\text{m}$ de diâmetro, em uma amostra com poucos poros evidentes (Figura 33). Sua geometria foi predominantemente equidimensional.

Figura 33 – Aspecto e medidas de poros na amostra de folhelho GDF-25.



Por fim, na amostra GDF-26 observou-se a possível presença de illita interestratificada entre folhetos de minerais de montmorilonita. Ao EED detectou-se a maior abundância relativa de poros dentre as sete amostras deste trabalho, com diâmetro médio de $9,4 \mu\text{m}$ em dez medidas (Figura 34). Houve relativo equilíbrio entre poros equidimensionais e alongados nos poros localizados.

Figura 34 – Nanoporos medidos em meio aos argilominerais de montmorilonita.



4.2.3 Análises de Carbono Orgânico Total (COT)

Levando-se em consideração os resultados obtidos através da técnica de quantificação de carbono orgânico total, pode-se observar os valores de COT para as amostras GDF-20 a GDF-26 na Tabela 2. As medidas de concentração de COT para as amostras em questão não apresentam um percentual expressivo nos folhelhos avaliados, onde os teores são inferiores a 1%. Sabendo-se que os valores de COT indicam a quantidade de matéria orgânica encontrada na rocha, pode-se afirmar que as concentrações inferiores a 1% observadas nas amostras em questão, sugerem rochas pouco interessantes no quesito geração de gás de folhelho. Segundo Alexander et al. (2011) as rochas com COT inferiores a 0,5% são classificadas como muito pobres em relação ao potencial de produção para exploração de hidrocarbonetos, as rochas com valores de COT entre 0,5 e 1 são pobres e COT com valores entre 1 e 2 classificadas como razoáveis; assim, as rochas de GDF 20 a GDF 26 são classificadas como muito pobres.

Por si só, os valores não apontam para as prováveis causas da escassez em matéria orgânica dos folhelhos da Fm. Pimenteiras. Trabalhos anteriores apontam para valores interessantes, acima de 1%, nas zonas do depocentro da bacia em dados obtidos de amostras de poços. Alguns dos mesmos trabalhos sugerem que a maturidade termal da bacia seria baixa, ou seja, uma elevação termal excessiva não seria a razão. Duas possibilidades permanecem: fácies menos orgânicas em posições paleogeográficas/estratigráficas menos favoráveis da unidade e/ou degradação da matéria orgânica pelo intemperismo em condições telodiagnéticas de exumação das rochas no flanco leste da bacia.

Tabela 2 –Dados de COT.

Amostra	Área	Massa (mg)	Concentração (COT %)
GDF 20	362,5	994,8	0,342
GDF 21	40	956,4	0,03925
GDF 22	90,02	975,8	0,08744
GDF 23	57,72	980,3	0,05143
GDF 24	64,14	985,4	0,06109
GDF 25	100,1	969,2	0,09693
GDF 26	69,57	938,2	0,06955

4.2.4 Espectrometria de raios gama

A técnica de espectrometria de raios gama possibilitou a aquisição de teores de potássio, tório e urânio presentes nas sete amostras analisadas neste trabalho. Pode-se observar o resultado da utilização desta técnica na Tabela 3, indicativa das concentrações dos isótopos radiogênicos dos elementos citados, além dos valores das médias (Md), desvios padrão (Dp) e coeficientes de variação (Cv), localizados nas três últimas linhas da mesma tabela. As concentrações de potássio variam entre 1,699% e 2,196% com média de 2,01% e menor coeficiente de variação de valor 0,079%. Já a amplitude de variação dos teores de tório varia de 12,197 ppm a 19,015 ppm com média 16,456 ppm. Os teores de urânio por sua vez, possuem uma amplitude de variação menor que os teores de tório: 1,447% ppm a 3.376 ppm com média 2,42 ppm. Esses resultados são muito semelhantes aos obtidos por Esteves (2014) para a porção leste-nordeste da mesma formação no Estado do Piauí, com apenas uma ligeira redução nos teores de tório e urânio neste trabalho.

Tabela 3 – Concentrações de ^{40}K , ^{232}Th e ^{238}U estimadas por espectrometria gama.

Amostra	K (%)	Th (ppm)	U (ppm)
GDF 20	1,699	18,67	2,051
GDF 21	2,196	12,301	2,581
GDF 22	2,078	18,426	2,875
GDF 23	1,946	17,797	3,376
GDF 24	1,929	19,015	2,587
GDF 25	2,18	12,197	1,447
GDF 26	2,041	16,785	2,021
Md	2,01	16,456	2,42
Dp	0,158	2,742	0,587
Cv	0,079	0,167	0,242

Myers & Wignall (1987) apontam que a baixa razão Th/U com valores em torno de 3 sugerem uma abundância em urânio autigênico formado em condição de anoxia associados a folhelhos marinhos de zonas profundas. Em contrapartida, se os valores desta razão chegam a 7 há a possibilidade de a deposição ter acontecido em ambientes de deposição continental rasa. No caso deste trabalho, a razão Th/U é de 7, sugerindo que a deposição tenha acontecido em ambientes continentais, como por exemplo, em ambiente lacustre. Porém, levando-se em consideração o trabalho de Esteves (2014) na porção mais ao norte da Fm. Pimenteiras e com a análise de um número maior de amostras estudadas, foi obtido um valor para a razão Th/U de

6, sugerindo-se a deposição em um ambiente intermediário entre aqueles de condições de anoxia e os de condição disóxica. Além disso, o trabalho de Myers & Wignall (1987) desconsidera a possibilidade da influência de aporte continental, ainda que por frações finas, mas que poderia conter teores significativos de tório, conforme Potter, Maynard & DePetris (2005). Em todo caso, vale ressaltar que para ser considerado um potencial reservatório, a rocha deve apresentar alta taxa de raios gama relacionado a um ambiente redutor, além de uma alta resistividade consequente da pouca presença de água no sistema (LEWIN et al., 2004).

4.2.5 Cromatografia gasosa *in situ* e isótopos de carbono

As análises de cromatografia gasosa *in situ*, com gases obtidos no campo e posteriormente quantificados em laboratório, foram realizadas para quatro afloramentos: GDF-13 e 19 (pontos originalmente estudados por Esteves, 2014) e GDF-20 e 24 (este trabalho). De acordo com os resultados, as concentrações de CH₄ são baixas, principalmente para as amostras GDF 20 e GDF 24, variando de 1,844 ppm a 2,008 ppm (Tabela 4), enquanto as concentrações médias de CO₂ são mais elevadas (média de 212 ppm). Também, o aumento de gás no interior das câmaras com o passar do tempo foi mais significativo para este gás. Os dois fatos reforçam a ideia de atuação de processos biogênicos no sistema em oposição aos processos geogênicos (LOVELL, 2000).

Tabela 4 – Concentrações de CH₄ e CO₂ (ppm) de ar coletado em campo nos afloramentos dos pontos GDF-20 e 24. ARATM indica medições do teor de fundo (*background*) local, do ar atmosférico livre. CAM indica o ar amostrado da atmosfera criada dentro das cinco câmaras fncadas em diferentes pontos na superfície do terreno, nos tempos zero (T0), 10 minutos (T10), 20 minutos (T20) e 30 minutos (T30) de fechamento.

Pontos	[CH4]	[CO2]	Pontos	[CH4]	[CO2]
GDF-20 ARATM1	1,911	94,54	GDF-24 ARATM1	1,909	440
GDF-20 ARATM2	1,972	-1,544	GDF-24 ARATM2	1,956	119,2
GDF-20 ARATM3	1,87	-1,591	GDF-24 ARATM3	1,968	312,3
GDF-20 CAM1 T0	1,909	48,39	GDF-24 CAM1 T0	1,939	297,7
GDF-20 CAM1 T10	1,869	-1,752	GDF-24 CAM1 T10	1,938	426,3
GDF-20 CAM1 T20	1,913	93,63	GDF-24 CAM1 T20	1,95	192,7
GDF-20 CAM1 T30	1,927	320,9	GDF-24 CAM1 T30	1,959	299,8
GDF-20 CAM2 T0	1,925	151,4	GDF-24 CAM2 T0	1,987	331,4
GDF-20 CAM2 T10	1,901	146,5	GDF-24 CAM2 T10	1,972	53,19
GDF-20 CAM2 T20	1,959	209,6	GDF-24 CAM2 T20	1,898	269,1

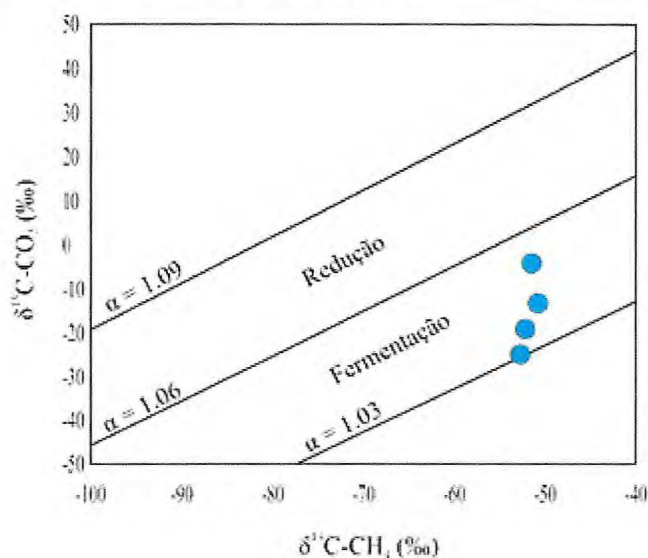
GDF-20 CAM2 T30	1,928	101,2	GDF-24 CAM2 T30	1,924	299,3
GDF-20 CAM3 T0	1,906	41,44	GDF-24 CAM3 T0	1,948	392,9
GDF-20 CAM3 T10	1,938	10,92	GDF-24 CAM3 T10	1,978	87,89
GDF-20 CAM3 T20	1,905	116,1	GDF-24 CAM3 T20	1,905	461,1
GDF-20 CAM3 T30	1,903	69,22	GDF-24 CAM3 T30	2,008	324,6
GDF-20 CAM4 T0	1,844	299,4	GDF-24 CAM4 T0	1,98	246,8
GDF-20 CAM4 T10	1,882	36,36	GDF-24 CAM4 T10	1,921	111,8
GDF-20 CAM4 T20	1,916	106,7	GDF-24 CAM4 T20	1,927	566,1
GDF-20 CAM4 T30	1,865	152,8	GDF-24 CAM4 T30	1,885	668,4
GDF-20 CAM5 T0	1,896	633,7	GDF-24 CAM5 T0	2,002	195
GDF-20 CAM5 T10	1,881	256,2	GDF-24 CAM5 T10	1,889	273,5
GDF-20 CAM5 T20	1,918	231,2	GDF-24 CAM5 T20	1,968	0,9725
GDF-20 CAM5 T30	1,928	110,7	GDF-24 CAM5 T30	1,921	164,2

Whiticar (2008) classifica como gases de origem termogênica àqueles com valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ entre 50‰ e 20‰ e os de origem microbial com valores entre 50‰ e 110‰. Para este trabalho os resultados de $\delta^{13}\text{CH}_4$ apresentam valores médios de 52,46‰, sendo classificados, portanto, como de origem biogênica (Figura 35). Além disso, pode-se afirmar que os gases de origem biogênica da Fm. Pimenteiras foram formados a baixas profundidades; Whiticar (1999) e Golding (2013) discorrem sobre uma relação existente entre a origem do gás e a profundidade de soterramento nas bacias sedimentares durante a formação dos mesmos: assim, a formação de gás de origem termogênica em geral aconteceria em grandes profundidades de soterramento, independentemente das taxas de aporte sedimentar durante a deposição original da matéria orgânica e desconsiderando fatores geotérmicos locais como a presença de intrusões magmáticas; sem levar em conta as duas últimas condições mencionadas, a assinatura de origem biogênica obtida por este trabalho não seguiria as condições aventadas por Whiticar (1999) e Golding (2013).

Como observado por Souza (2016) na Fm. Pimenteiras a entrada do metano biogênico no sistema pode ter ocorrido por produção local via redução de CO_2 ou por fermentação acética da matéria orgânica. Assim, as informações isotópicas de metano e de dióxido de carbono diriam respeito sobre o ambiente no qual o metano foi formado (Whiticar, 1986). Assumindo-se que o gás estudado apresenta $\delta^{13}\text{C}$ de metano de origem biogênica e observando-se o gráfico da figura 35, interpreta-se que o metano biogênico foi liberado por fermentação acética em ambiente com influência de águas meteóricas que trouxeram bactérias capazes de atacar a matéria orgânica antecedente (geogênica), agora em condições superficiais ou quase-superficiais (cenozoicas, após ou próximo da exumação da Fm. Pimenteiras). Esse raciocínio vincula de certa forma a origem biogênica à geogênica, mas não desconsidera a possibilidade

de que ao menos parte da assinatura gasosa obtida seja de matéria orgânica recente, formada nos solos atuais desenvolvidos sobre a unidade, uma vez que a amostragem desse trabalho é superficial, de afloramentos. Essa possibilidade é aventada também pelas oscilações locais de teores em ppm (Tabela 4), principalmente CO₂.

Figura 35 – Diagrama de origem dos gases biogênicos da Fm. Pimenteiras em quatro afloramentos, para as amostras de Esteves (2014) e deste trabalho.



Fonte: Adaptado de Golding (2013) por Souza (2016).

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de contribuir para a pesquisa, ainda escassa, na área de gás de folhelho, este trabalho contou com uma análise de fácies, que evidenciou a deposição dos folhelhos em ambiente de plataforma marinha dominado por tempestade, observando-se em arenitos e siltitos a presença de estratificações e laminações *hummocky* e nos pares argila-silte nos folhelhos a presença de laminação heterolítica dos tipos *linsen* e *wavy*, que denotam alternâncias tração-suspensão neste tipo de ambiente. Além disto, a presença de duricretes (ferricretes, calcretes) observados em vários pontos da Formação Pimenteiras indicam a atuação de processos de intemperismo em condições oxidantes em áreas que foram expostas após a exumação (*backstripping*) cenozoica da bacia, com influência de mudanças climáticas ocorridas em um período relativamente recente.

Uma correlação de fácies com determinação da continuidade lateral das rochas locais entre os afloramentos e/ou com dados de poços não foi possível devido a dificuldades técnicas

de reconhecimento de superfícies, triangulação trigonométrica distante e grande espaçamento entre os locais. Os dados de poços contínuos levantados junto à ANP não possuem dados de COT, raios gama e litologia em escala vertical de detalhe comparável à dos afloramentos estudados, além de que estes últimos têm seus dados de natureza muito pontual.

Em relação à mineralogia dos folhelhos analisados, através das técnicas de raios-X (DRX e FRX), pode-se concluir que os argilominerais esmectíticos são os minerais dominantes das rochas em questão, especialmente montmorilonita e seus interstratificados com caulinita ou illita. Este fato é marcado pelas grandes quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 hidratados, seguidos da presença de muscovita, quartzo e de hematita. Também, os processos de laterização observados na análise de fácies são marcados pelas altas quantidades de Fe_2O_3 evidenciados nos resultados de FRX.

A falta de pirita tanto nas análises de FRX e DRX não apontam para condições de preservação de matéria orgânica primária; no entanto, há indícios de que a laterização possa ter gerado pseudomorfos de framboides típicos desse tipo de condição singenética. Ainda em relação aos argilominerais, estes influenciam na perfuração de folhelhos em depósitos não convencionais, a partir da técnica de fraturamento hidráulico, indicando o potencial de fraturabilidade dos folhelhos em questão. A presença de montmorilonita e alguma illita comprovados nas análises de DRX classificaria estes folhelhos como classe 1 no modelo de O'Brien e Chenevert (1973), e portanto, mole com alta dispersão no fluido, condições menos favoráveis à exploração não convencional. De fato, a minoria das amostras de mão obtidas em campo apresenta boa fissilidade para os folhelhos estudados.

As análises de MEV confirmaram a grande presença de montmorilonita e alguma illita observadas nos dados de DRX. Quanto à porosidade, todas as amostras apresentaram macroporos da classificação de Vafaie et al. (2015) nas amostras de folhelho, embora o MEV utilizado não tenha alcance suficiente para fazer varreduras em nível de microporo. No entanto, esse resultado já mostra potencial para interconectividade em cenário produtor via aumento de pressão por injeção de água. Sua geometria, 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 destes poros, no entanto, seria necessária a realização de ensaios de injeção de nitrogênio, os quais melhorariam o entendimento da distribuição dos diâmetros dos poros, a porosidade interconectada, o teor de umidade para a rocha saturada, a densidade dos grãos e a curva característica das amostras (CALPA, 2011).

Os resultados de COT, indicam a presença de folhelhos muito pobres em matéria orgânica, segundo a classificação de Alexander et al (2011). Isso seria produto de pouca deposição original e/ou excesso de degradação no ambiente superficial tardio. Aliado a estes resultados, os dados de cromatografia gasosa *in situ* e isótopos de carbono apontam para gases do tipo biogênico, gerado por fermentação acética, em prováveis condições superficiais de interação de matéria orgânica com águas meteóricas.

Já os resultados de espectrometria de raios gama, apontam para teores consideráveis de tório sobre urânio, que sugerem que a sedimentação da unidade aconteceu em ambiente intermediário entre condições de anoxia e disoxia. No entanto, não se descarta a possibilidade de teores anormalmente altos de tório por aporte continental.

Por fim, para intuítos exploratórios, a Fm. Pimenteiras, ao menos até agora nos locais deste estudo, não apresenta potencial 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, P.M. **Estudos Geofísicos (Magnetotelúrio e Eletromagnético Transiente) da porção leste da Bacia do Parnaíba: Contribuição ao conhecimento Hidrogeológico.** Observatório Nacional. Dissertação de Mestrado. 6p., 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **IV Rodada de Licitações: Bacia do Parnaíba.** Superintendência de Definição de Blocos. Março de 2002. Fonte: www.anp.gov.br

AGUIAR, G.A. **Revisão geológica da bacia paleozoica do Maranhão.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., 1971, São Paulo. Anais. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1971. v. 3, p.113-122.

ALMEIDA, Fernando F.M. & CARNEIRO, C.D.R. **Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados.** In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (Org.). **Geologia do continente sul americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida.** São Paulo: Beca, 2004. p.43-58.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. **Ministério de Minas e Energia, Relatório Síntese de 2014.** Rio Janeiro, RJ, 2015.

SOUZA, Ana C.B. **Geoquímica Inorgânica, Orgânica e Isotópica: Implicações preliminares para um sistema petrolífero não-convencional nos folhelhos da Formação**

Pimenteiras. Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará (Fortaleza, CE). Exame de Qualificação de Mestrado (inéd.), 90 p., 2016.

BRITO NEVES, Benjamin B. The cambro-ordovician of the Borborema Province. São Paulo, **Boletim do IG-USP, Série Científica**, 29: 175-193, 1998.

CALPA, Leydi R.C. **Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, RJ). Dissertação de Mestrado (inéd.), 109p., 2011.

CAPUTO, M.V. **Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of Northern Basins of Brazil**. 1984. 586 p. Thesis (Doctorate) - University of Califórnia, Santa Bárbara, 1984.

CUNHA, F.M.B. **Evolução Paleozóica da Bacia do Parnaíba e seu arcabouço tectônico**. Dissertação de Mestrado, IGEO-UFRJ, Rio de Janeiro. 107p, 1986.

DANA J.D. **Manual de Mineralogia**. p.506-508, 1984.

DELLA FÁVERA, J.C. **Tempestitos na Bacia do Parnaíba**. 1990. 560 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1990.

DIAS, Gilmar P. **Determinação no efeito de escala na porosidade de arenitos artificiais não consolidados e projeto de um porosímetro a gás para amostras com diferentes diâmetros**. Instituto de Geociências da UFRJ. Dissertação de Mestrado (inéd.), 113p., 2008.

ESTEVES, Melina C.B. **Caracterização de uma unidade potencial produtora de gás natural não convencional em folhelho (shale gas): Formação Pimenteiras, leste da Bacia do Parnaíba**. Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará. Relatório de Graduação em Geologia, 98 p., Anexos, 2014.

GAMA JUNIOR, José Mendes. **Braquiópodes da formação pimenteiras (devoniano médio/superior), na região sudoeste da bacia do Paranaíba, município de Palmas, estado do Tocantins, Brasil. 2008**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Geologia)-Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

GÓES, A.M.O.; SOUZA, J.M.P.; TEIXEIRA, L.B. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 4, no. 1, pp. 55-64, 1990.

GÓES, A.M.O. & FEIJÓ, F.J. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 57-68, jan./mar. 1994.

INSTITUTO DE PESQUISA APLICADA (IPEA). **Petróleo: da crise aos carros flex**, março de 2012, ano 7, edição 59. Fonte: www.ipea.gov.br

JACOMO, Júlio C.P. **Os hidrocarbonetos não-convencionais: uma análise da exploração do gás de folhelho na Argentina à luz da experiência norte americana**. Programa de Pós Graduação em Pesquisa de Energia/COPPE/UFRJ. Dissertação de Mestrado (inéd.), 145p., 2014.

KEGEL, W. **Contribuição para o estudo do Devoniano da bacia do Parnaíba**, Rio de Janeiro, DNPM. 48p. (Boletim DGM, 141), 1953.

KLEMM, H.D. & ULMISHEK, G.F. Effective Petroleum Source Rocks of the World: Stratigraphic Distribution and Controlling Depositional Factors. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 75, pp. 1809-1851, 1991.

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

LOPES, Joelma P.; RANGEL, Mário D.; MORAIS, Érica T.; AGUIAR, Helen G.M. Geoquímica de Reservatórios. **Revista Brasileira de Geociências**, v.38, n.1, pp.1-12, 2008.

LOURENZI, P.S. **Avaliação do potencial de Coalbed Methane (Gás Natural) das camadas de carvão da formação Rio Bonito, Maracajá – SC, Bacia do Paraná**. Monografia, 22p. 2011.

LU, Jiemin; LARSON, Toti E.; SMYTH, Rebecca C. Carbon isotope effects of methane transport through Anahuac Shale – A core gas study. **Journal of Geochemical Exploration**, v.148, pp.138-149, 2015.

LUCENA, Danielly V.; LIRA, Hélio L.; AMORIM, Luciana V. Caracterização de folhelhos: uma análise sobre a capacidade de expansão. **Tecnologia Metalográfica de Materiais Minerais**, v.10, pp.287-295, 2013.

MANGE, Maria A.; MAURER, Heinz F.W. **Heavy minerals in colour**. 1st ed. London: Chapman & Hall, 1992, 147 p.

MILANI, Edson J. & ZALÁN, Pedro V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. **Episodes**, v. 22, n.3, pp. 199-205, 2000.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Exploração e produção de hidrocarbonetos não convencionais**. XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2014.

MORALES, Laura J.R. **Implantação de métodos para análise de isótopos estáveis de carbono (n-alcenos C1-C5) em gases a baixas concentrações**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado (inéd.), 121p., 2011.

MONTÓIA, P. **O mundo movido a Petróleo**. Guia do estudante 2009. Fonte: www.planetasustentavel.abril.com.br

OLIVEIRA, J.C. de & BARROS, F.L. **Projeto fosfato de São Miguel do Tapuio**. Internal report, DNPM / CPRM, Recife. 4v, 1976.

OLIVEIRA, D.C. & MOHRIAK, Webster U. Jaibaras Trough: an important element in the

early tectonic evolution of the Parnaíba interior sag Basin, Northeastern Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 20, p. 351-383. 2003.

PARENTE, C.V.; SILVA FILHO, W.F.; ALMEIDA, A.R. **Bacias do estágio de transição do Domínio Setentrional da Província Borborema**. In: BARTORELLI et al. (Eds.). **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de F.F.M. de Almeida**, 2008, 613p.

POTTER, P.E.; MAYNARD, J.B.; DEPETRIS, P.J. **Mud and mudstones – Introduction and overview**. Springer, 304p., 2005.

RABE, Claudio. **Estudo experimental da interação folhelho-fluido através de ensaios de imersão**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Tese de doutorado (inéd.), 263p., 2003.

SANTOS, Maria E.C.M. & CARVALHO, Marise S.S. **Paleontologia das bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís**. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), DGM/DIPALE, Rio de Janeiro (RJ), 215p., 2009.

SILVA, A.J.P.; LOPES, R.C.; VASCONCELOS, A.M.; BAHIA, R.B.C. **Bacias Sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas Interiores**. In: Bizzi, L.A; Schobbenhaus; Vidotti, R.M; Gonçalves, J.H. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil**. Serviço Geológico do Brasil – CPRM., 674p, 2003.

SMALL, H.L. Geologia e supprimento d'água subterranea no Piauhy e parte do Ceará. **Inspetoria de Obras Contra as Seccas**, Rio de Janeiro, ser. I, D, 32, p. 1-146, 1914.

TAIOLI, Fabio. **Gás de folhelho no Brasil - perspectivas e dúvidas**. Anais de LXV Reunião Anual da SBPC. Recife (PE), 4 p., 2013.

VAFAIE, A.; HABIBNIA, B.; MOALLEMI, S.A. Experimental investigation of the pore structure characteristics of the Garau gas shale formation in the Laurestan basin, Iran. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, pp. 2-10, 2015.

VAZ, Pekim T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY, J.R.; TRAVASSOS, A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 253-263, maio/nov. 2007.

VAZ, Pekim T; REZENDE, N.G.A.M; WANDERLEY, J.R.; TRAVASSOS, A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 253-263, maio/nov. 2007

WHITE, William M. **Geochemistry**. Online text book. Dept. Geo. Sci., Cornell, University, Ithaka, New York, 701 p., 2001.

YOUNG, C.G.K. **Contribuição à análise estratigráfica da Formação Pimenteira (Devoniano) na borda Leste da bacia do Parnaíba: um estudo com base em sondagens**. Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Trabalho de Conclusão de Curso, Rio de Janeiro, 2003.

YOUNG, C.G.K. & BORGHI, Leonardo. **Pimenteiras Formation (Devonian, Parnaíba**

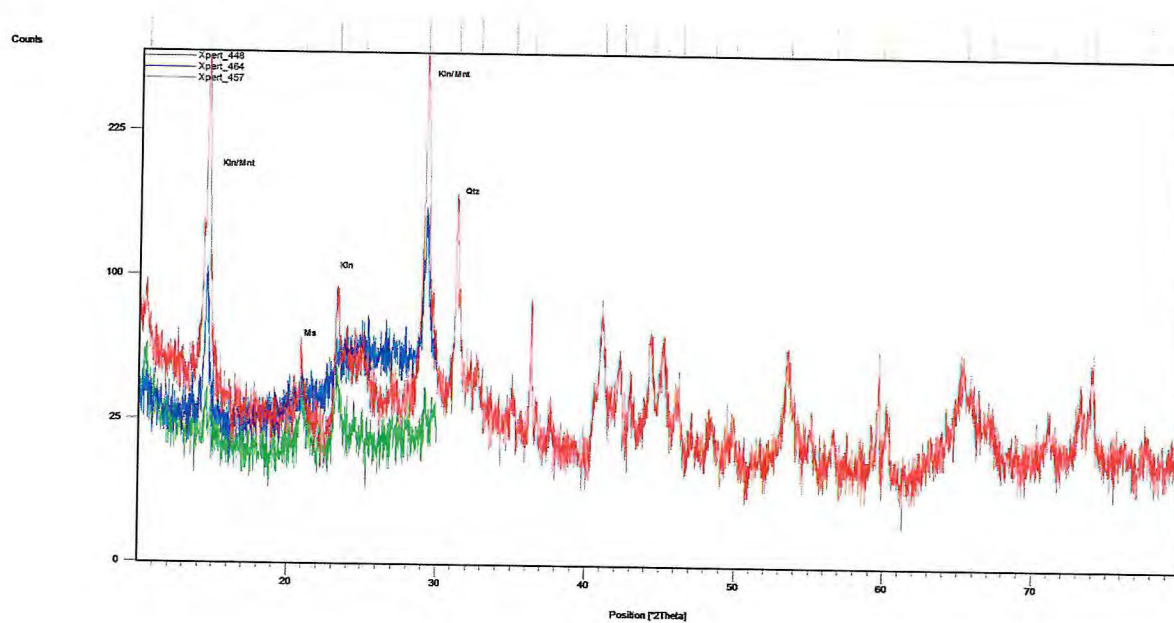
Basin): a new prospect for hydrocarbon reservoirs. 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2006. Anais, p. 1-8.

APÊNDICE I – RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA DE FRX

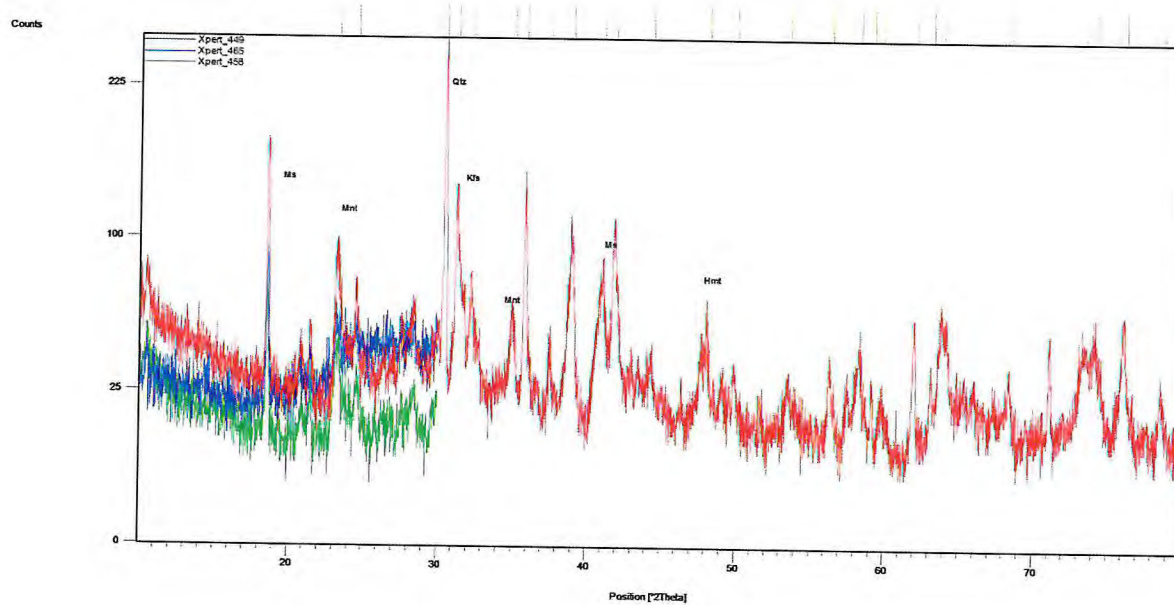
GDF 20	(%)	GDF 21	(%)	GDF 22	(%)	GDF 23	(%)	GDF 24	(%)	GDF 25	(%)	GDF 26	(%)
Al ₂ O ₃	18.884	Al ₂ O ₃	13.123	Al ₂ O ₃	14.160	Al ₂ O ₃	16.467	Al ₂ O ₃	16.024	MgO	0.7290	MgO	1.0275
SiO ₂	40.926	SiO ₂	35.203	SiO ₂	40.098	SiO ₂	42.615	SiO ₂	43.254	Al ₂ O ₃	11.210	Al ₂ O ₃	16.163
Cl	0.0483	K ₂ O	7.0198	P ₂ O ₅	0.2497	K ₂ O	8.2607	Cl	0.0193	SiO ₂	42.699	SiO ₂	44.287
K ₂ O	7.7423	CaO	1.8640	K ₂ O	7.2762	TiO ₂	3.0031	K ₂ O	8.0686	P ₂ O ₅	0.2655	SO ₃	0.1403
CaO	2.9456	TiO ₂	2.5800	TiO ₂	3.5243	Cr ₂ O ₃	0.1617	TiO ₂	4.2622	K ₂ O	8.2345	K ₂ O	11.157
TiO ₂	4.8600	Fe ₂ O ₃	39.989	Fe ₂ O ₃	30.090	MnO	0.1178	Fe ₂ O ₃	26.633	CaO	1.2688	CaO	0.8985
MnO	0.1767	Rb ₂ O	0.0682	Rb ₂ O	0.1241	Fe ₂ O ₃	29.255	Rb ₂ O	0.1196	TiO ₂	3.0746	TiO ₂	5.9434
Fe ₂ O ₃	23.472	ZrO ₂	0.1535	Y ₂ O ₃	0.0573	SrO	0.1196	SrO	0.1768	MnO	0.2571	Fe ₂ O ₃	19.506
ZnO	0.1409			ZrO ₂	0.2521			Rh ₂ O ₃	1.1344	Fe ₂ O ₃	28.530	NiO	0.1239
Rb ₂ O	0.1125			Nb ₂ O ₅	0.5083			Ag ₂ O	0.3089	Co ₂ O ₃	0.0993	CuO	0.1134
SrO	0.2358			MoO ₃	0.1028					ZnO	0.0901	ZnO	0.2435
CdO	0.4558			Rh ₂ O ₃	1.4477					Y ₂ O ₃	0.0843	Rb ₂ O	0.1619
				Ag ₂ O	0.4768					ZrO ₂	0.1048	SrO	0.2337
				CdO	0.5694					Nb ₂ O ₅	0.3899		
				In ₂ O ₃	0.7710					MoO ₃	1.4139		
				PuO ₂	0.2920					Rh ₂ O ₃	1.0283		
										Ag ₂ O	0.3464		
										PuO ₂	0.1749		

APÊNDICE II – RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA DE DRX

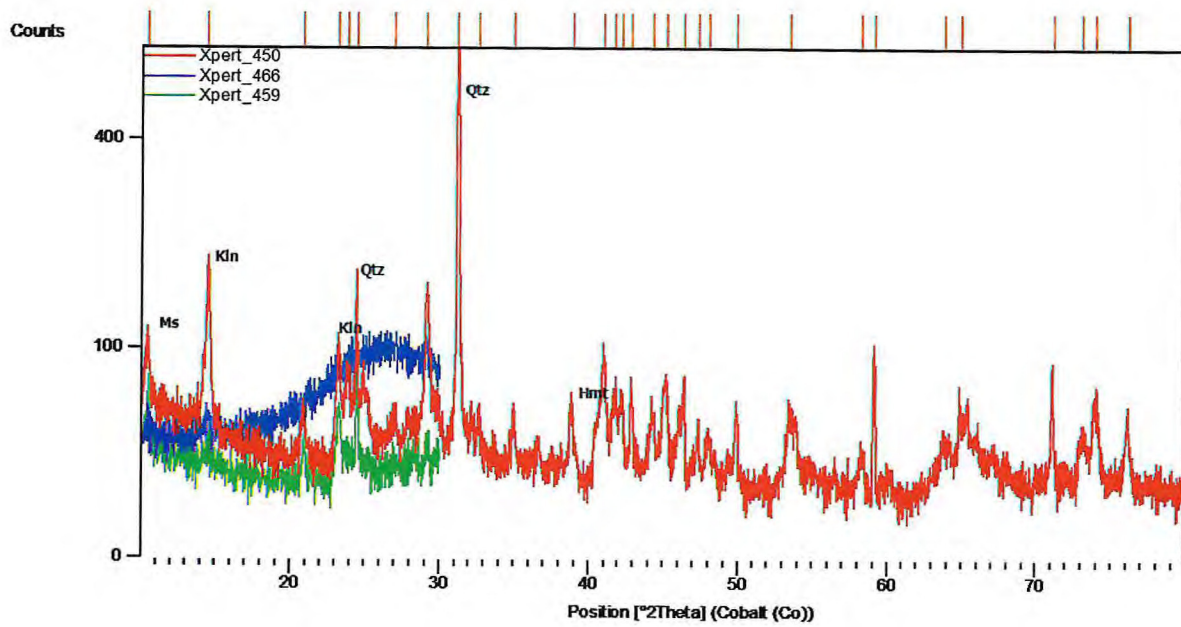
Difratograma da amostra GDF 20



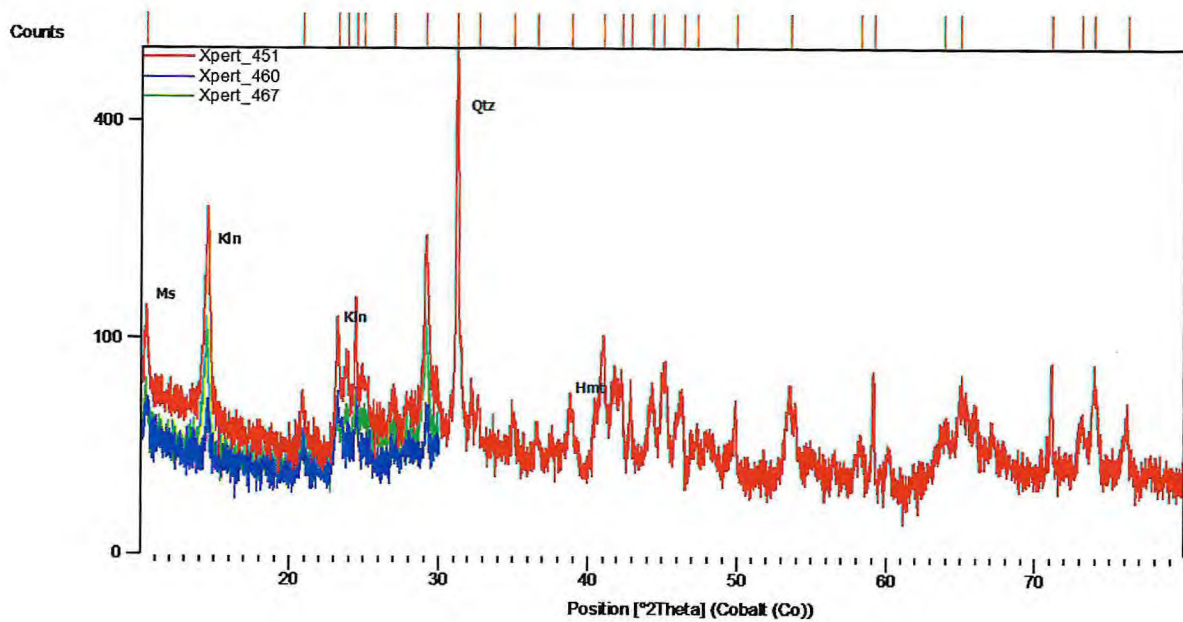
Difratograma da amostra GDF 21



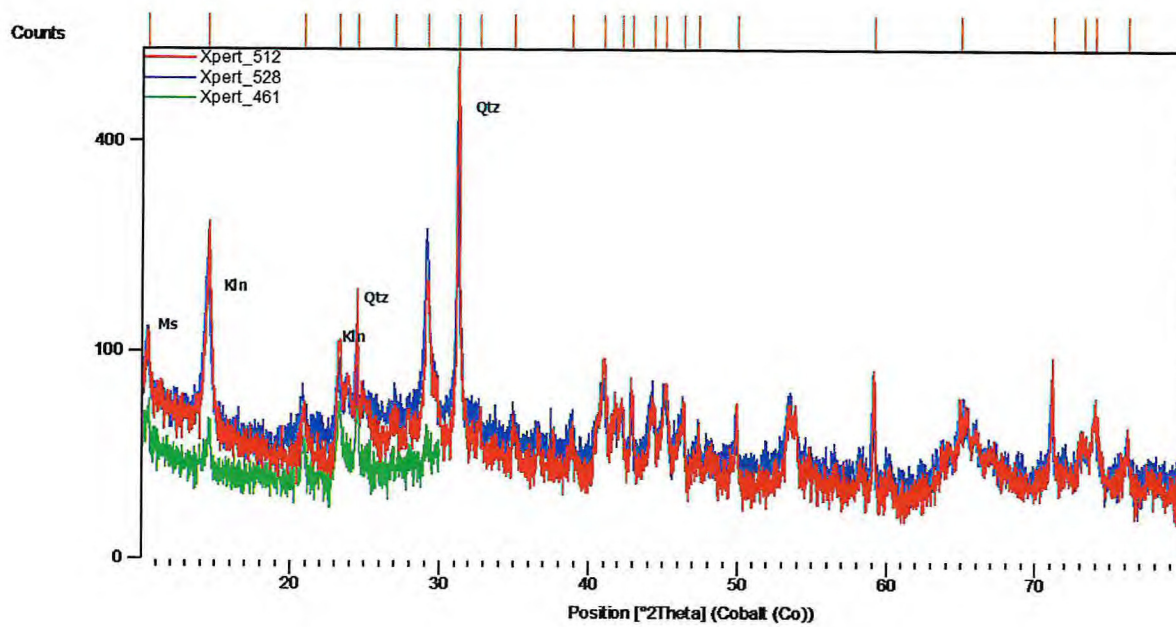
Difratograma da amostra GDF 22



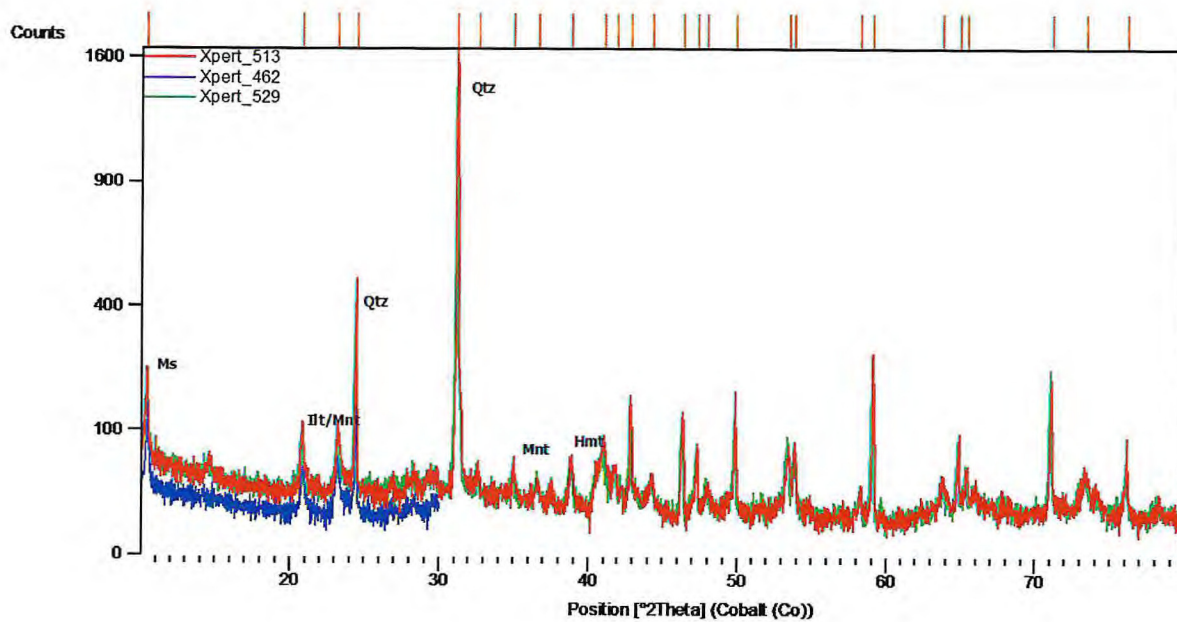
Difratograma da amostra GDF 23



Difratograma da amostra GDF 24



Difratograma da amostra GDF 25



Difratograma da amostra 26

