

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**GEOQUÍMICA E PETROGRAFIA ORGÂNICA DA
FORMAÇÃO SANTANA, BACIA DO ARARIPE, NORDESTE
DO BRASIL**

**JORGE DANINE DE OLIVEIRA
MENEZES**

ORIENTADORA - Prof^a. Dr^a. Karin Goldberg

Volume I

Porto Alegre – 2017

Programa de Pós-Graduação em Geociências - UFRGS

Av. Bento Gonçalves 9500 – Agronomia - Cx.P.15.001 - Prédio 43.113S-207B-91509-900 - Porto Alegre - RS

Tel.: (051)316-6340 Ramais 6340/6332 FAX: (051)316-6340

E-mail: ppggeo@ufrgs.br

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

GEOQUÍMICA E PETROGRAFIA ORGÂNICA DA
FORMAÇÃO SANTANA, BACIA DO ARARIPE, NORDESTE
DO BRASIL

JORGE DANINE DE OLIVEIRA
MENEZES

ORIENTADORA – Prof^a. Dr^a. Karin Goldberg

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Marcelo Ketzer - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
(PUCRS)

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande
do Sul (PUCRS)

Prof^a. Dr^a Maristela Bagatin Silva – Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre
2017

Programa de Pós-Graduação em Geociências-UFRGS

Av. Bento Gonçalves 9500 – Agronomia - Cx.P.15.001 Prédio 43.113S-207B-91509-900 - Porto Alegre - RS

Tel.: (051) 316-6340 Ramais 6340/6332 FAX: (051) 316-6340

E-mail: ppggeo@ufrgs.br

CIP - Catalogação na Publicação

MENEZES, Jorge Danine de Oliveira
GEOQUÍMICA E PETROGRAFIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO
SANTANA, BACIA DO ARARIPE, NORDESTE DO BRASIL /
Jorge Danine de Oliveira MENEZES. -- 2017.
75 f.

Orientadora: Karin Goldberg.
Coorientador: Marleny Blanco González.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências,
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto
Alegre, BR-RS, 2017.

1. Geociências. 2. Estratigrafia. 3. Geoquímica
Orgânica. 4. Petrografia orgânica. I. Goldberg, Karin,
orient. II. González, Marleny Blanco, coorient. III.
Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, Jorge (*in memoriam*) e Cida, pois sem o apoio deles esta vitória não teria sido alcançada

Agradecimentos

Primeiramente a vida, por ter me dado oportunidades e desafios que permitem o meu crescimento e evolução pessoal/profissional, possibilitando vencer cada obstáculo encontrado nesta caminhada;

Gostaria de agradecer imensuravelmente aos meus pais, Jorge, que em vida sempre me incentivou, apoiou e me aconselhou a seguir os caminhos que fizessem o melhor para a minha pessoa. E a minha mãe, que é meu braço direito, fortaleza e principal conselheira/confidente nos momentos bons e ruins, dividindo comigo todos os sentimentos e experiências pelos quais passo;

A minha família como um todo (impossível listar todos), que sempre foi presente em minhas escolhas, apoiando-as sejam quais fossem;

A minha orientadora, Karin, por confiar em mim como orientando, recepcionar-me bem em uma cidade nova, me aconselhar, apoiar e subsidiar como ninguém em todas as etapas desta pesquisa;

A Marleny, por auxiliar-me em todas as técnicas de geoquímica e petrologia orgânica aqui executadas (até então inéditas para mim), se tornando amiga, colega de trabalho e me fazendo criar ainda mais interesse por esta área das geociências;

Ao pessoal do laboratório do carvão (UFRGS), em especial ao professor Wolfgang Kalkreuth, pela disponibilização de equipamentos e materiais necessários à execução das técnicas aqui desenvolvidas, ao Gustavo e Iran (pelo auxílio na confecção das sessões polidas para análise da vitrinita) e a Simone, por todo o suporte nas etapas que envolveram a instrumentação e análises de dados geoquímicos;

A banca examinadora, pelo aceite em revisar este trabalho, contribuindo para a melhoria do mesmo.

A todos, o meu muito obrigado!

“É preferível a angústia da busca do que a paz da acomodação”.

James Byron Dean

RESUMO

A Bacia do Araripe, conforme Brito Neves et al. (2000), está inserida na unidade geotectônica da Província Borborema, abrangendo os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí. Este trabalho buscou identificar possíveis intervalos potencialmente geradores da Formação Santana (Aptiano-Albiano) na Bacia do Araripe, a partir de técnicas de geoquímica e petrografia orgânica para caracterizar dez amostras de campo, referentes a folhelhos orgânicos provenientes deste intervalo estratigráfico. Os valores de COT indicam que todas as amostras possuem mais que o mínimo de carbono orgânico necessário para geração de hidrocarbonetos, a partir de 1 % em massa. Foram encontrados valores no pico S₂ que variam de 7,44 a 13,56 mg HC/g de rocha para os Membros Crato e Romualdo (base e topo da Formação estudada), conferindo-lhes um potencial petrolífero bom e muito bom, respectivamente. No Membro intermediário, Ipubi, há um acréscimo na produção de hidrocarbonetos rumo ao seu topo estratigráfico, mas ocorre também a amostra com mais pobre potencial petrolífero, a amostra 9, com valor de S₂ de 0,05 mg HC/g de rocha. O tipo de querogênio é classificado como tipo II para os Membros Crato e Romualdo, e tipos I, II e III para o Membro Ipubi. Os valores de ICE variam entre 3.0 a 4.0 (Robertson Research Limited), e de Tmax (361 a 433 °C), permitindo classificar as amostras como imaturas a marginalmente maduras, conforme classificação de Peters & Cassa (1994). Foram encontradas vitrinitas apenas no Membro Ipubi, indicando material imaturo com 0,29 – 0,48% Rrandom, e baixo grau de maturação 0,60% Rrandom na amostra 2. A petrografia sob luz refletida mostra que as amostras 2, 3 e 9 estão contaminadas por betumen, interferindo nos valores de índice de produção, além de reflectância da vitrinita para a amostra 9. Análises de DRX mostram que o quartzo é o mineral mais abundante nas amostras, seguido pela esmectita e calcita, por vezes gipso, pirita e ilita e raramente caolinita. A petrografia sob luz transmitida, indica a matéria orgânica amorfa, como sendo o principal componente do querogênio estudado, seguido por fitoclastos e palinórfos. A Análise elementar das razões atômicas de N, C, H e S, apontam os maiores valores nas amostras 5 a 8 (Membro Ipubi), podendo relacioná-las também aos maiores valores de COT e pertencentes a querogênio do tipo I, o menor valor dos parâmetros supracitados ocorre na amostra 9, a única que possui querogênio do tipo III. Os valores intermediários encontrados nas amostras 1 a 4 e 10, coincidem com amostras referentes a querogênio do tipo II. O intervalo em que se observa maior predominância destas condições está localizado no topo do Membro Ipubi, englobando as amostras 5 a 8. Foi determinado, a partir das análises realizadas, que este grande intervalo é caracterizado como o maior potencial gerador de petróleo identificado neste trabalho, apesar das amostras analisadas estarem imaturas.

Palavras Chave: Folhelho Orgânico, Bacia do Araripe, Querogênio, Matéria Orgânica

ABSTRACT

The Araripe Basin, according to Brito Neves et al. (2000), is inserted in the geotectonic unit of the Borborema Province, covering the states of Ceará, Pernambuco and Piauí. This study aimed to identify possible potentially generating intervals of the Santana Formation (Aptian-Albian) in the Araripe Basin, from geochemical techniques and organic petrography to characterize ten samples field, referring to organic shales from this stratigraphic interval. The COT values indicate that all samples have more than the minimum of organic carbon required for generation of hydrocarbons, from 1% by mass. The S_2 values ranging from 7.44 to 13.56 mg HC / g of rock for the Crato and Romualdo Members (base and top of the study Formation), giving them a good petroleum potential and very good, respectively. In the intermediate member, Ipubi, there is an increase in production of hydrocarbons toward its top stratigraphic, but also occurs the sample with poorer oil potential, the sample 9, with a value of S_2 0.05 mg HC / g rock. The type of kerogen is classified as type II for Members Crato and Romualdo, and types I, II and III to the Member Ipubi. SCI values range from 3.0 to 4.0 (Robertson Research Limited), and Tmax (361-433 °C), allowing classifying the samples as immature to marginally mature, as Peters & Cassa classification (1994). Vitrinites were found only in the Member Ipubi indicating immature material with from 0.29 to 0.48% Rrandom and low degree maturity 0.60% Rrandom the sample 2. The petrographic under reflected light shows that samples 2, 3 and 9 are contaminated with bitumen, interfering with the production index values, and the vitrinite reflectance for sample 9. XRD analysis shows that quartz is the most abundant mineral in the samples, followed by the smectite and calcite sometimes gypsum, pyrite and illite and kaolinite rarely. The petrographic under transmitted light, indicates the amorphous organic material as the main component of kerogen studied, followed by phytoclasts and palynomorphs. The Analysis of the atomic ratios of N, C, H and S, indicate the highest values in samples 5-8 (Member Ipubi), associated also to higher TOC values and belonging to Type I kerogen, the lowest value the above parameters occurs in the sample 9, the one that has the type III kerogen. Intermediate values found in samples 1 to 4 and 10 matching samples related to type II kerogen. The interval in which there is a predominance of these conditions is located at the top of the Member Ipubi, encompassing the samples 5 to 8. It was determined from the analyzes carried out, this long interval is characterized as the greatest potential for generating oil identified in this work although of the samples are immature.

Keywords: Shale Organic, Araripe Basin, Kerogen, Organic Matter

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização da Bacia do Araripe, no Nordeste do Brasil, com os pontos de coleta das amostras plotados. Modificado de Assine (2007); Bardola (2015).....	10
Figura 2: Mapa geológico da Bacia do Araripe, retirado de Assine (2007).....	13
Figura 3: Modelo tectono-evolutivo para as bacias interiores do tipo <i>Rifte</i> do Nordeste. A) Modelo de extensão NW-SE ao longo do lineamento sigmoidal preexistente; B) estágio <i>Pré-Rifte</i> ; C) situação tectônica e distribuição de <i>riftes</i> nessas bacias (Matos, 1992).....	14
Figura 4: Mapa do interior do nordeste brasileiro, apresentando as principais feições estruturais e direções de esforços tensionais, atuantes em processos de rifteamentos no Eocretáceo (Ponte & Ponte Filho, 1996).....	16
Figura 5: Coluna cronoestratigráfica e informações sobre as fases evolutivas da Bacia do Araripe, retângulo em vermelho apresenta destaque para o intervalo objeto de estudo do presente trabalho. Modificado de Assine (2007).....	21
Figura 6: Índice de Coloração de Esporos (ICE) – Robertson Research-Limited (Barnar <i>et al.</i> (1981).....	29
Figura 7: Equipamento Utilizado na análise elementar, modelo VARIO MACRO com carrossel de capacidade para sessenta amostras.....	33
Figura 8: Pirograma com os picos S ₁ , S ₂ e S ₃ produzidos durante a execução da técnica de Pirólise Rock Eval. Modificado de Epistalié (1977).....	34

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	7
1.1 Estrutura da dissertação	8
1.2 Apresentação	8
1.3 Objetivos	9
CAPÍTULO 2 – CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL	11
2.1 Apresentação	12
2.2 Geologia Regional.....	12
2.4 Compartimentação Estratigráfica	17
CAPÍTULO 3 – ESTADO DA ARTE	22
3.1 Apresentação.....	23
3.2 Bacia do Araripe.....	23
3.3 Bacia de Sergipe-Alagoas	23
3.4 Bacia Potiguar	25
CAPÍTULO 4 – ASPECTOS METODOLÓGICOS	26
4.1 Apresentação	27
4.1.2 Descrição dos Métodos Utilizados	27
4.1.3 Preparação das amostras para análise em luz transmitida	27
4.1.4 Confecção das lâminas petrográficas e análise quantitativa em luz transmitida	28
4.1.5 Medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE).....	29
4.2 Preparação das amostras para análise em luz refletida	30
4.2.1 Análise em luz refletida	31
4.3 Métodos Geoquímicos.....	31
4.3.1 Preparação das amostras	31
4.3.2 Difractometria de Raio-X	32
4.3.3 Carbono Orgânico Total (COT).....	32
4.3.4 Análise elementar	33
4.3.5 Pirólise Rock Eval	34
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS	36
CAPÍTULO 6 – PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA	42
ANEXOS	70

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Estrutura da Dissertação

1.2 Apresentação

1.3 Objetivos

1.1 Estrutura da Dissertação

A estruturação desta dissertação de mestrado é baseada em artigo científico publicado em periódico ou publicação equivalente. Deste modo, a organização deste trabalho compreende as seguintes partes principais:

- Apresentação do tema proposto a ser desenvolvido na pesquisa de mestrado, bem como contextualização geológica e geográfica da área de estudo e apresentação dos objetivos a serem alcançados;
- Geologia regional da área de estudo, apresentando os principais aspectos geológicos, tectônicos e estratigráficos da Bacia do Araripe;
- Estado da arte a respeito do tema da pesquisa, baseado em trabalhos desenvolvidos tanto na bacia em estudo quanto em bacias adjacentes a esta;
- Metodologia adotada para execução das técnicas necessárias à obtenção dos dados utilizados na confecção do artigo científico desenvolvido;
- Artigo desenvolvido pelo autor durante o período de mestrado, em sua forma integral, submetido à revista “Pesquisas em Geociências - UFRGS”;
- Anexos, compreendendo histórico escolar do curso de mestrado.

1.2 Apresentação

A Bacia do Araripe é definida por Moura & Borghi (2005) como a mais extensa das bacias interiores do Nordeste do Brasil, localizando-se entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí em uma área de aproximadamente 9.000 km² (figura 1). Geotectonicamente, esta bacia situa-se no domínio estrutural da Província Borborema, depositada na conhecida “Zona

Transversal”, bordejada a norte pelo Lineamento de Patos e a sul pelo Lineamento de Pernambuco, como definido por Brito Neves *et al.* (2000).

Os estudos a respeito da Bacia do Araripe versam, em grande maioria, acerca de sua evolução estratigráfica, tectônica e o seu potencial fossilífero (mundialmente conhecido). Pouco se sabe, no entanto, em relação às características do material orgânico presente na composição de suas rochas potencialmente geradoras de petróleo. A partir dessa premissa, e da necessidade de entendimento da disposição estratigráfica das rochas geradoras desta bacia, o presente estudo tem como escopo principal a identificação dos intervalos potencialmente geradores da Formação Santana (Aptiano-Albiano) na Bacia do Araripe, posicionando-os no contexto estratigráfico de sequências visando o caráter preditivo do intervalo gerador.

1.3 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização geoquímica e a petrografia orgânica de rochas orgânicas referentes à Formação Santana, da Bacia do Araripe, dentro do arcabouço estratigráfico de sequências. Este trabalho almeja contribuir para o conhecimento do tipo, grau de maturação e qualidade de matéria orgânica constituinte das rochas geradoras estudadas, essencial para o estudo de qualquer sistema petrolífero.

Dentre os objetivos específicos, buscou-se:

- Caracterizar geoquimicamente as rochas geradoras através da utilização de difratometria de raios-x, determinação do teor de carbono orgânico total (COT), análise elementar e pirólise *Rock Eval*;
- Caracterizar petrograficamente os constituintes orgânicos através de petrografia de luz transmitida e refletida;
- Definir o grau de maturação da matéria orgânica através dos dados provenientes da pirólise *Rock Eval*, medidas do poder de reflectância da vitrinite e índice de coloração de esporos;
- Compreender a distribuição estratigráfica das potenciais geradoras no intervalo estratigráfico estudado.

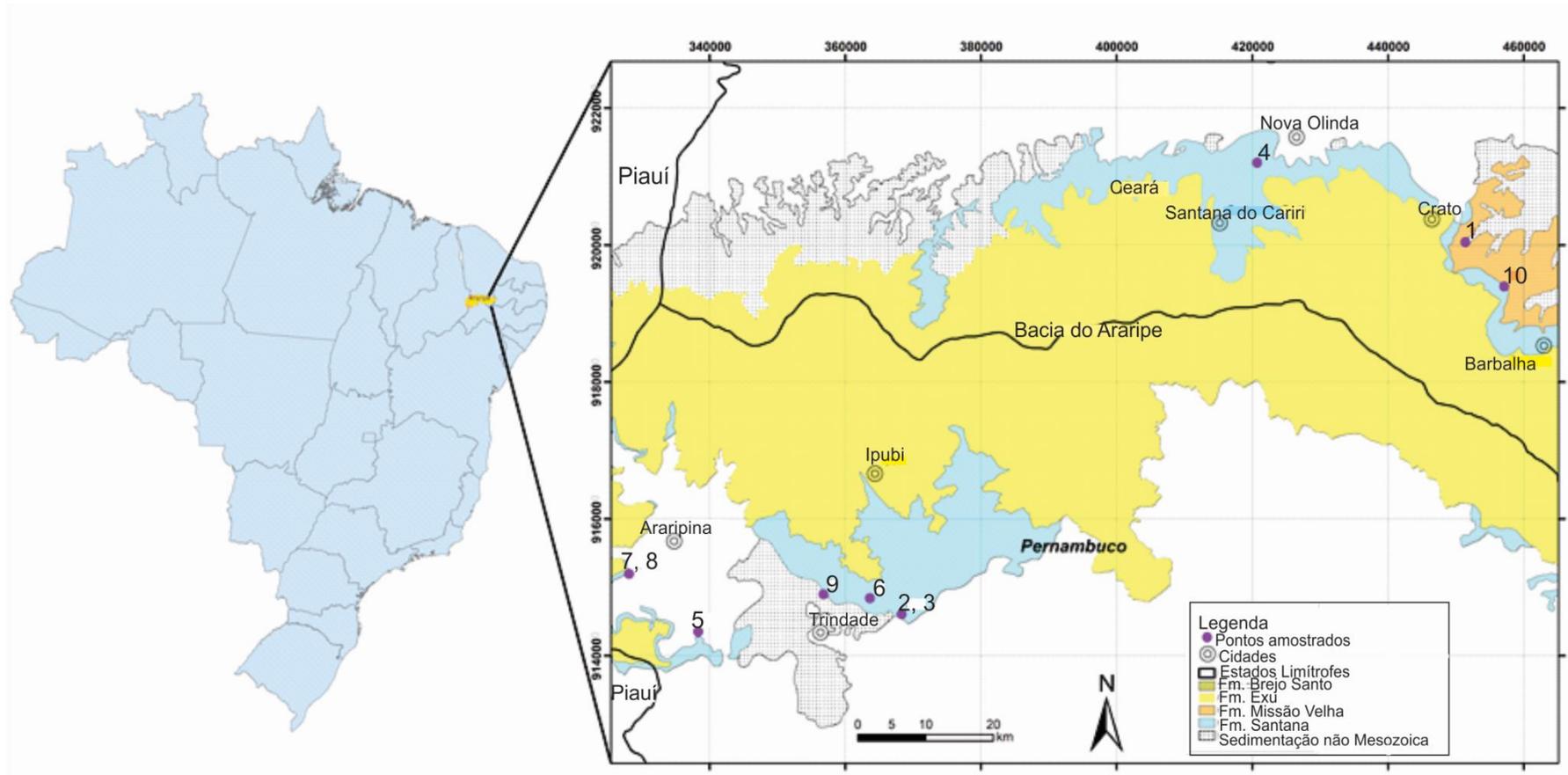


Figura 1 – Mapa de localização da Bacia do Araripe no Nordeste do Brasil, com os pontos de coleta das amostras plotados. Extraído de Bardola (2015) (modificado de Assine, 2007).

CAPÍTULO 2 – CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

- 1 Apresentação
- 2.2 Geologia Regional
- 2.3 Compartimentação estratigráfica

2.1 Apresentação

O presente capítulo versará a respeito dos principais aspectos geológicos, tectônicos e estratigráficos relacionados à Bacia do Araripe, contextualizando-a geograficamente e geotectonicamente, a fim de fornecer subsídios para a compreensão dos processos que envolvem a gênese e evolução da área em estudo.

2.2 Geologia Regional

A área de estudo está inserida na unidade geotectônica da Província Borborema (figura 2). Esta, segundo Brito Neves et *al.* (2000), pode ser subdividida em cinco grandes domínios geotectônicos, a partir de características litoestruturais e geocronológicas: Médio Coreaú, Ceará Central, Rio Grande do Norte, Zona Transversal (ou Domínio Central), Domínio Sul e Cráton São Francisco.

Esta bacia se destaca em meio à geomorfologia da Região Nordeste do Brasil devido à presença da Chapada do Araripe, apresentando-se como uma feição geomorfológica alongada de direção EW e topo plano (figura 2), que mergulha suavemente para oeste, limitando-se assim por escarpas erosivas e íngremes (Assine, 2007).

A Bacia do Araripe situa-se na porção oeste da Zona Transversal, compreendendo o Terreno Piancó-Alto Brígida, constituído por uma faixa de dobramentos de idade neoproterozoica formada por camadas de ritimitos psamíticos e pelíticos metamorfisados em baixo grau, e com presença de plutonismo de origem Brasileira (Brito Neves et *al.* 2000).

Esta bacia é classificada como uma bacia do tipo rifte. A gênese de sua história evolutiva é comumente atribuída ao início do Siluriano, como reflexo de subsidência moderada do tipo sinéclise intracratônica durante o período que compreendeu o ciclo tectônico Brasileiro (570 M.a.) até a fase de estabilização da plataforma continental brasileira (Almeida 1967, Almeida & Hasui 1984; Schobbenhaus & Campos 1984).

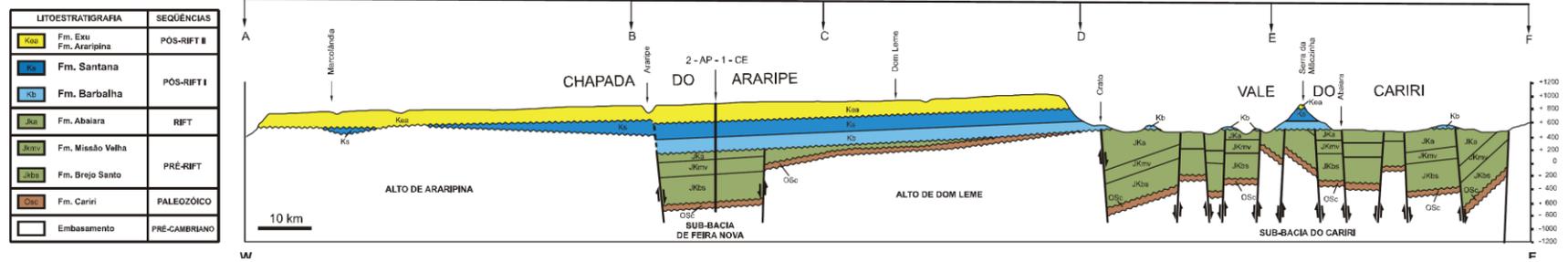
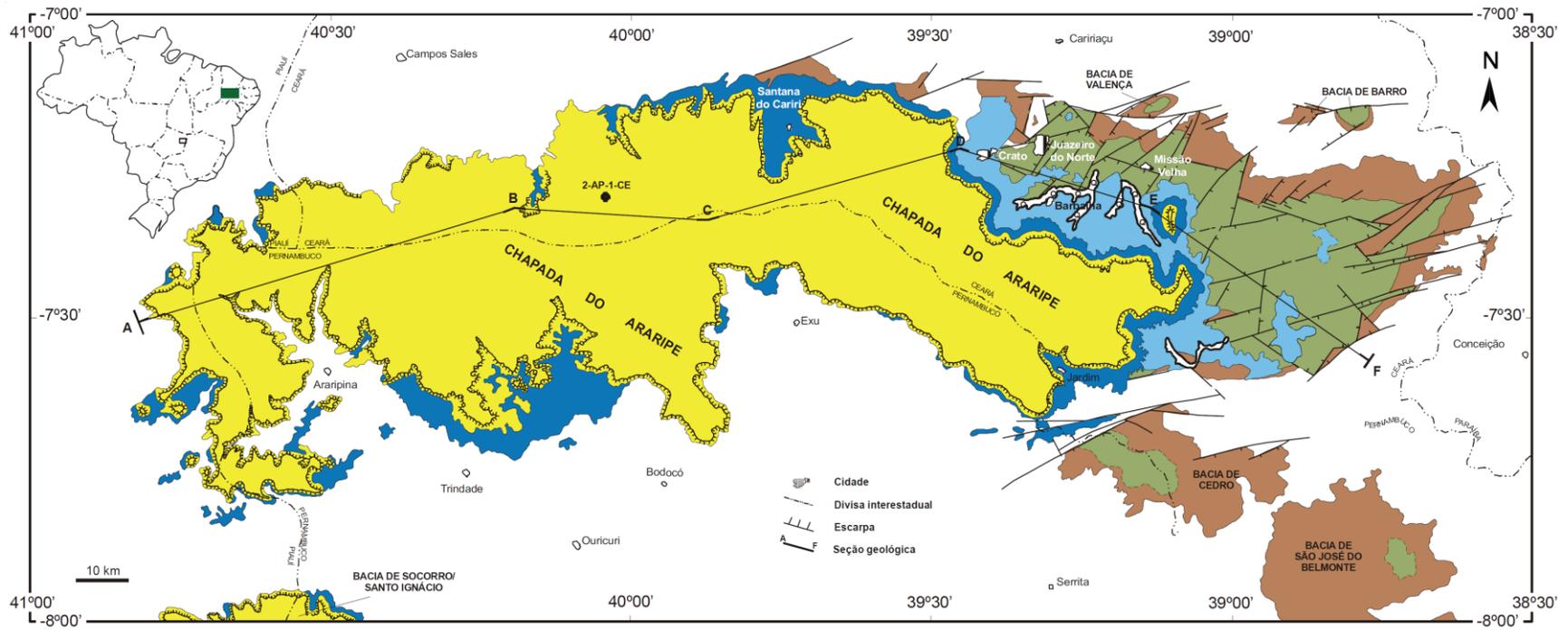


Figura 2 – Mapa geológico da Bacia do Araripe (Assine, 2007).

Conforme Ponte & Ponte Filho (1996), a configuração geológica e estratigráfica atual das bacias interiores do nordeste brasileiro pode ser atribuída aos processos de rifteamento que culminaram na fragmentação do Supercontinente Gondwana (Neo-Jurássico/Eo-Cretáceo), resultando na abertura do Atlântico Sul. Tais processos podem ser subdivididos em três principais estágios, sendo: I) Pré-Rifte, com suave subsidência regional; II) Sin-Rifte, com rápida subsidência local e III) Pós-Rifte, onde há retomada da fase de suave subsidência regional.

Corroborando a hipótese dos autores supracitados, Matos (1992) afirma que as bacias intercontinentais neocomianas do Nordeste representam um sistema de riftes abortados (figura 3), com gênese atribuída à separação de sul para norte entre as placas Sul-Americana e Africana.

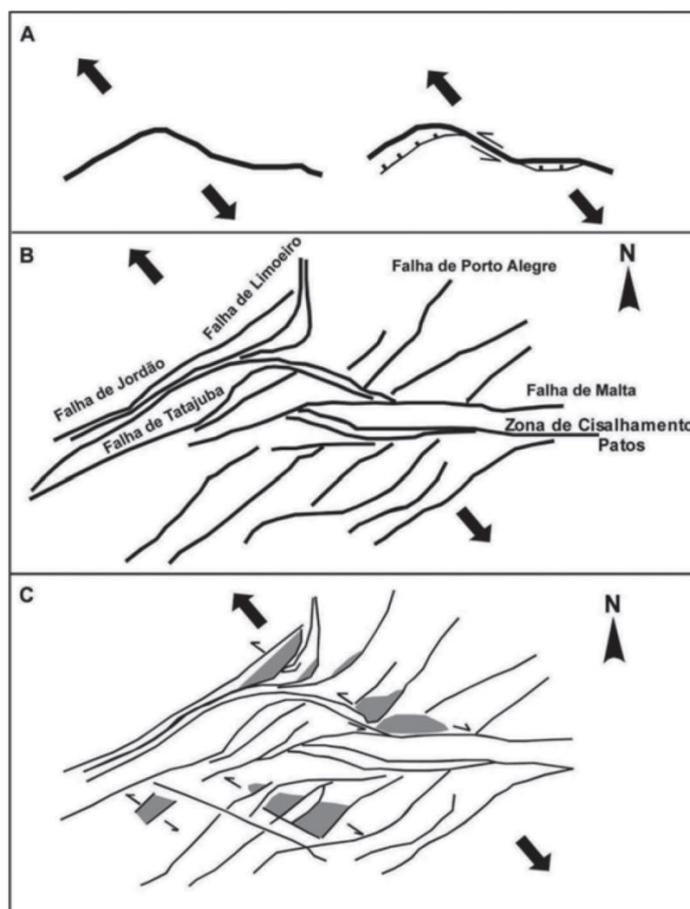


Figura 3 – Modelo tectono-evolutivo para as bacias interiores do tipo rifte do Nordeste. A) Modelo de extensão NW-SE ao longo do lineamento sigmoidal pré-existente; B) estágio Pré-Rifte; C) situação tectônica e distribuição de riftes nessas bacias (Matos, 1992).

A orogenia do Ciclo Brasileiro/Pan Africano (com idade de 0,7-0,55 G.a.) culminou em uma complexa rede de zonas de cisalhamento que, segundo Matos (1992), teria sido responsável pelo arranjo geométrico destas bacias.

A partir de dados gravimétricos e magnetométricos, Rand & Manso (1984) propuseram que a Bacia do Araripe fosse subdividida em duas bacias pré-aptianas, uma a leste e outra a oeste, separadas por um alto estrutural e delimitadas por falhamentos.

Castro & Castelo Branco (1999) corroboraram as suposições dos autores supracitados por meio de modelagem gravimétrica 3D, e definiram ainda uma profundidade de até 1.600 m para o topo do embasamento, confirmando a existência de um alto, *Horst* “Dom Leme”, separando as duas sub-bacias: de Feitoria, a oeste, e do Cariri, a leste.

Os lineamentos que delimitam a Bacia do Araripe são conhecidos como: o Lineamento da Paraíba, a norte; a Falha de Farias Brito, a noroeste; a Falha de Sítio das Moreiras, a Sul; e a Falha de Conceição, a Leste. Internamente a bacia é subdividida por *horst e grabrens*, de orientação NE-SW (Silva, 2003).

Foi proposto por Ponte & Ponte Filho (1996) um modelo com os elementos estruturais que delimitam a Bacia do Araripe, bem como as direções de esforços de estriamento crustal (figura 4)

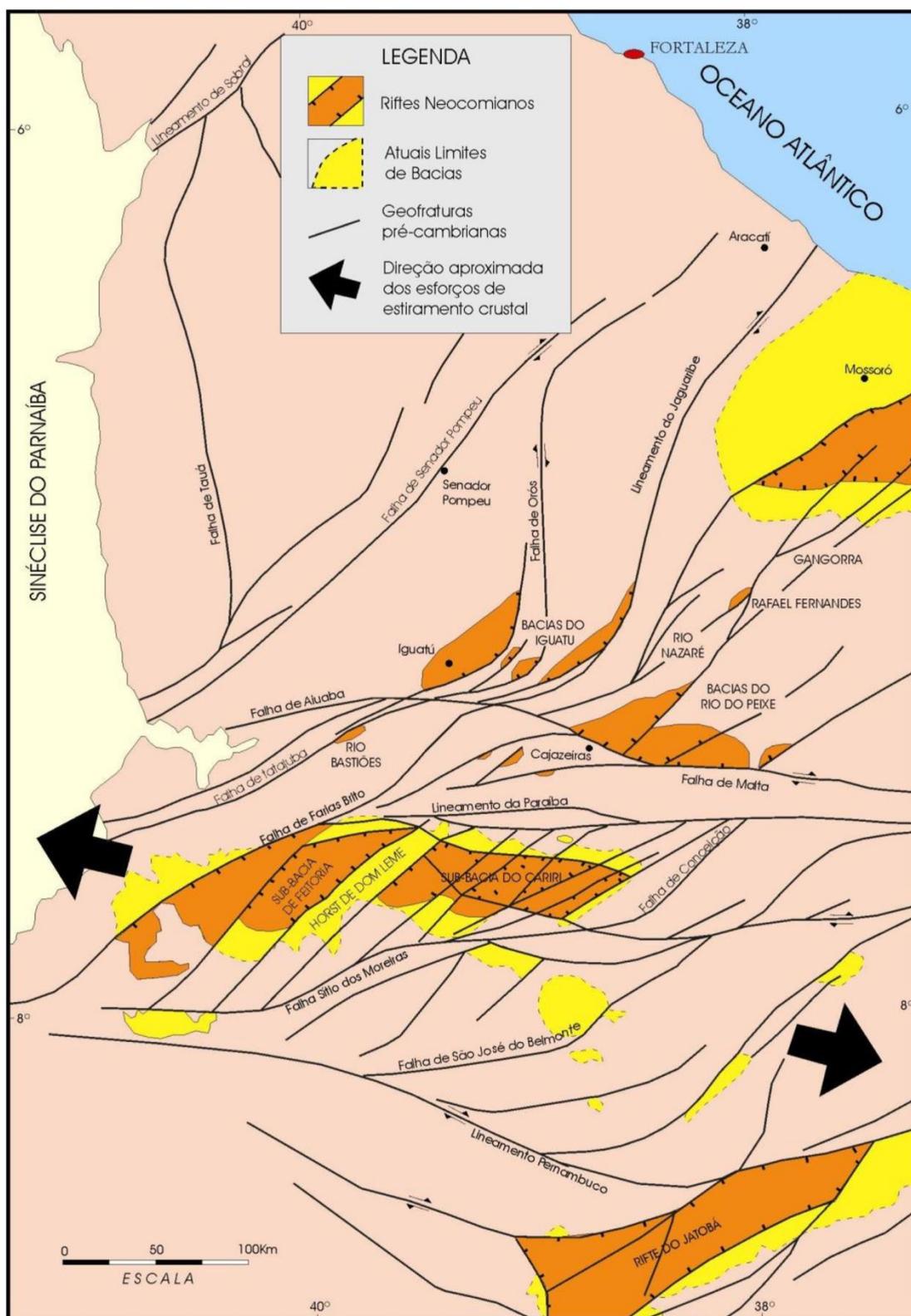


Figura 4 – Mapa do interior do nordeste brasileiro, apresentando as principais feições estruturais e direções de esforços tensionais atuantes em processos de rifteamentos no Eocretáceo (Ponte & Ponte Filho, 1996).

2.4 Compartimentação Estratigráfica

A primeira divisão estratigráfica da Bacia do Araripe foi proposta por Small (1913), compartimentando a bacia em quatro unidades principais: conglomerado basal, arenito inferior, calcário Santana e arenito superior.

Desde então diversos pesquisadores contribuíram para o entendimento da organização estratigráfica da Bacia do Araripe, bem como reformularam as definições iniciais de Small (1913). Podem ser citados os trabalhos de Beurlen (1962, 1963); Braun (1966); Rand & Manso (1984); Hashimoto *et al.* (1987); Cavalcante & Viana (1990); Assine (1990); Ponte & Appi (1990); Neumann (1999), dentre outros.

A análise sob uma óptica de estratigrafia de sequências da Bacia do Araripe foi primordialmente realizada por Assine (1992, 2007), subdividindo-a em quatro sequências estratigráficas delimitadas por discordâncias regionais. Estas correspondem às sequências Paleozoica (composta pela Formação Cariri), Juro-Neocomiana (constituída pelas Formações Brejo Santo, Missão Velha e Abaiara), Aptiana-Albiana, correspondente ao intervalo alvo do presente estudo, representada pelas Formações Barbalha e Santana, e Albiano-Cenomaniana, abrangendo as Formações Exu Inferior e Superior.

A seguir serão abordados os principais aspectos geológicos e estratigráficos da Sequência Aptiana-Albiana da Bacia Araripe (figura 5), mais especificamente da Formação Santana, por se tratar do intervalo estudado no presente trabalho. A referida sequência é constituída pelas Formações Barbalha e Santana, que abrangem quase toda a extensão da Chapada do Araripe além de parte do Vale do Cariri, faz contato em discordância angular com as duas sequências sotopostas, sendo comum em sua porção ocidental repousar sobre o embasamento pré-cambriano/eopaleozóico (Assine, 1992).

A porção inferior da Formação Santana é conhecida como Membro Crato (Beurlen, 1962), constituída basicamente por uma associação pelítico-carbonática, de origem atribuída a sistemas lacustres, com influxo terrígeno e turvação da água paulatinamente decrescentes. Esta seção é composta por uma intercalação de folhelhos papiráceos calcíferos com calcários micríticos laminados em extensos bancos, com espessuras que podem chegar a até mais de duas dezenas de metros,

além de folhelhos pirubetuminosos ricos em matéria orgânica e ocorrência fossilífera (Assine, 1992).

Conforme o autor supracitado, os calcários laminados dão lugar a evaporitos associados a folhelhos verdes e/ou pretos (pirobetuminosos). Os evaporitos não possuem grande variação na composição química, sendo constituídos basicamente por sulfatos de cálcio, geralmente em forma de gipsita laminada primária com cristais colunares dispostos em paliçadas (*palisades*). Silva (1983, 1988) caracterizou petrograficamente ocorrências de pseudomorfos de gipsita lenticular, anidrita laminada e nodular, além de gipsita secundária, que é representada pelas variedades alabastro, porfiroblástica (roseta e gipsita incolor) e nodular.

Bobco (2014) detalhou os hábitos e relações paragenéticas dos sulfatos e propôs um modelo deposicional para o Membro Ipubi, sugerindo que o mesmo tenha sido depositado em um sabkha costeiro. Neste modelo proposto, os sulfatos estariam associados a porções mais restritas do corpo aquoso, como as bordas da bacia ou regiões delimitadas por barreiras topográficas. Relacionado a este sistema estariam os carbonatos do Membro Crato, que seriam formados na porção mais diluída do corpo aquoso, com maior influência da circulação de água marinha. É sugerido pela autora que a deposição destes dois membros teria ocorrido contemporaneamente, afirmação esta corroborada pela rara ocorrência de camadas de sulfatos sobrepostas a de carbonatos e pela hipersalinidade que deu origem ao Membro Crato, consistindo em uma variação lateral de fácies entre estas duas unidades.

Assine (1992) inferiu espessuras da ordem de até 30 metros para as camadas lenticulares de gipsita, lateralmente contíguas a folhelhos cinza-esverdeados, carbonatos ou mesmo a arenitos. Esta unidade aflora principalmente na porção oeste da bacia, de Ipubi a Araripina (PE), mas ocasionalmente também na região nordeste da Chapada do Araripe, na área de Santana do Cariri (CE).

O topo do Membro Ipubi é marcado por descontinuidade erosiva de curta duração (figura 5), caracterizando um contato diastêmico com o Membro Romualdo (Assine, 2007). Arenitos conglomeráticos interpretados como fácies de canais fluviais, depositadas sob fluxos torrenciais esporádicos, sobrepõem os sulfatos. Neste contexto encontram-se ainda lamitos verdes calcíferos com fósseis não

marinhos, a exemplo de ostracodes de água doce. A porção oeste da bacia apresenta folhelhos calcíferos esverdeados ou avermelhados, sendo possível encontrar na mina de Lagoa de Dentro, em Araripina (PE), uma sucessão de folhelhos, arenitos e carbonatos, localizados acima dos evaporitos, com estruturas sedimentares indicativas de retrabalhamento por ondas (Berthou *et al.*, 1988).

A base do Membro Romualdo é caracterizada pela presença de arenitos interestratificados com folhelhos, como em seção levantada na antiga mina de gipsita na localidade de Romualdo, entre Crato e Barbalha (CE) (Chagas, 2006).

Rumo ao topo, os folhelhos ganham colorações mais escuras até um intervalo de cerca de vinte metros de folhelhos cinza escuros a pretos, ricos em matéria orgânica, com concreções fossilíferas, na borda leste da bacia (Assine, 2007). Diversos vertebrados são encontrados nesta seção dentro das concreções, a exemplo de dinossauros (Leonardi & Borgomanero, 1981), pterossauros (Price, 1971; Campos & Kellner, 1985), além de espécies atribuídas a paleofauna marinha, como tartarugas (Price, 1973) e peixes (Silva Santos & Valença, 1968).

Em direção ao topo desta sequência, interdigitados aos sedimentos pelítico-carbonáticos que abrigam os fósseis marinhos, Beurlen (1971) indica o retorno dos siltitos e arenitos com fósseis de água doce, a exemplo de conchostráceos e moluscos.

Ao analisar toda a sucessão de fácies descrita, é possível identificar uma granodecrescência rumo ao topo, partindo dos arenitos continentais da base que são pertencentes à Formação Barbalha. Estas litologias são cada vez mais intercaladas a pelitos, sendo que a argilosidade aumenta até dar lugar a uma superfície de máxima inundação marinha (*maximum marine-flooding surface*), representando o momento de máxima transgressão marinha e culminando em deposição de folhelhos diretamente sobre o embasamento cristalino na porção oeste da Bacia. A partir deste nível, há retomada de condições deposicionais essencialmente continentais, indicada pelo padrão granocrescente ascendente no Membro Romualdo (Assine, 1992).

Esta sequência faciológica pode representar, conforme Assine (1992), uma sedimentação contínua e sem hiatos significativos para a Bacia do Araripe. As feições paleocársticas no topo dos evaporitos e níveis de caliches, relatados por

Silva (1986), não significam necessariamente discordâncias, podendo apenas estar relacionadas a exposições subáreas com retrabalhamento local. Outras descontinuidades menores são comumente observáveis ao longo da Formação Santana, com parassequências decorrentes de variações menores do nível relativo do mar ou de flutuação no afluxo sedimentar, responsáveis pela interdigitação entre sedimentos marinhos e não-marinhos, bastante recorrentes em ambientes costeiros (Santos, 1982).

Deste modo, para Assine (1992), a sucessão descrita corresponde a um ciclo transgressivo-regressivo quase completo. Em que o início da sedimentação é caracterizado pelos arenitos fluviais da Formação Barbalha com a sobreposição da seção pelítico-carbonática da Formação Santana. Com isto, a ingressão marinha foi de curta duração, como consequência de eventos eustáticos globais que culminaram na elevação do nível do mar no Cretáceo, com o seu máximo atingido durante o Turoniano.

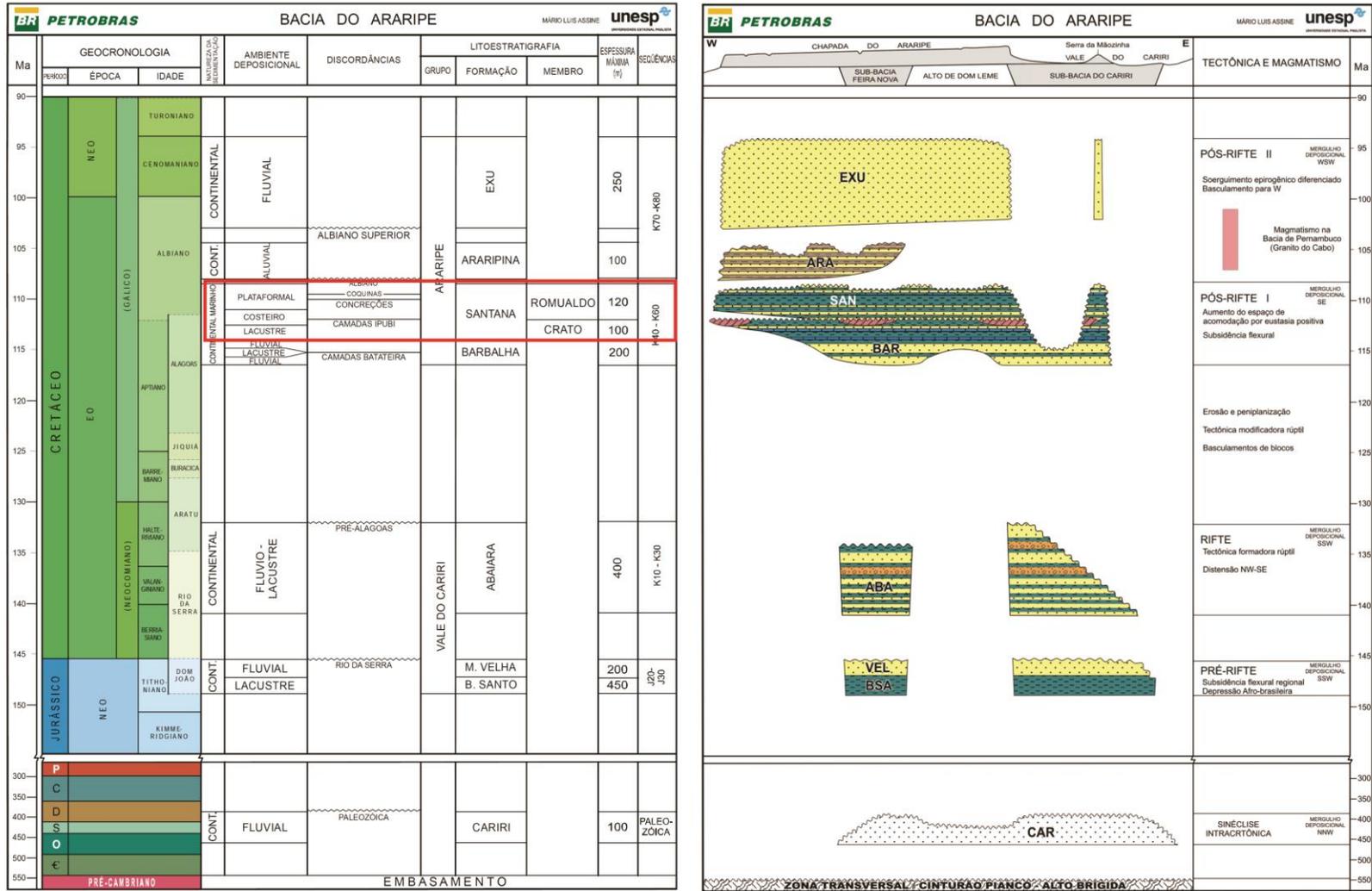


Figura 5 - Coluna cronoestratigráfica com as fases evolutivas da Bacia do Araripe. O retângulo em vermelho destaca o intervalo objeto de estudo do presente trabalho. Modificado de Assine (2007).

CAPÍTULO 3 – ESTADO DA ARTE

- 3.1 Apresentação
- 3.2 Bacia do Araripe
- 3.3 Bacia Sergipe-Alagoas
- 3.4 Bacia Potiguar

3.1 Apresentação

Este capítulo propõe-se ao estado da arte, de maneira sumarizada, dos principais estudos existentes referentes à caracterização do querogênio presente em rochas orgânicas, mais precisamente no intervalo Aptiano-Albiano, sob aspectos da petrografia e geoquímica orgânica. Para isto, será adotado como áreas de estudo a Bacia do Araripe e bacias adjacentes com estudos relacionados aos tópicos supracitados, como a Bacia de Sergipe-Alagoas e a Bacia Potiguar. Com isto, será possível correlacionar o conhecimento da literatura com as informações obtidas com a realização do presente trabalho.

3.2 Bacia do Araripe

A Bacia do Araripe é bastante conhecida por seu potencial paleontológico, já que apresenta fósseis excepcionalmente preservados. Porém, os trabalhos relacionados à palinofácies, palinologia e geoquímica orgânica desta bacia ainda são bastante escassos. A razão gás/óleo apresentada decai durante a geração de betume, de 508-131 m³/m³, mantendo-se essencialmente constante (81-84 m³/m³) até o final da geração de óleo. Os autores observam, também, que a distribuição de alcanos expulsos durante a hidropirólise é similar às proporções encontradas em amostras lacustres do Cretáceo Inferior do Brasil, sendo que as razões de isoprenoides e n-alcanos decaem com o aumento da maturação térmica através da janela de geração de óleo.

3.3 Bacia de Sergipe-Alagoas

A Bacia de Sergipe-Alagoas está localizada na margem continental da região nordeste brasileira, em uma faixa litorânea de cerca de 350km de extensão paralelo à costa com direção NE-SW. A área desta Bacia é de cerca de 45.760 km², e compreende parcialmente os estados de Sergipe, Alagoas e Pernambuco em suas porções emersas e submersas, Aquino & Lana (1990).

Conforme os trabalhos de Mello et al. (1988a; 1988b), as rochas geradoras de petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas podem ser subdivididas em dois grupos distintos, de acordo com o seu ambiente deposicional: as provenientes de ambiente lacustre de água doce e as de ambiente marinho evaporítico. As rochas geradoras

do primeiro grupo possuem grande concentração de hidrocarbonetos saturados, baixo teor de enxofre, altos teores de hidrocarbonetos n-alcenos de alta massa molecular (nC_{23} - nC_{25}) e razão pristano/fitano maior que um (Mello et al., 1988a; 1988b; Mello & Maxwell, 1990). Já as pertencentes ao segundo grupo apresentam elevados teores de enxofre, baixas concentrações de hidrocarbonetos saturados, sendo predominante as n-parafinas pares sobre as ímpares, presença de n-alcenos de baixa massa molecular (nC_{15} - nC_{17}) e razões pristano/fitano menores que um (Mello, 1988a; 1988b).

Regato (2008) analisou óleos provenientes da Bacia de Sergipe-Alagoas por meio de técnicas de cromatografia líquida, gasosa e gasosa acoplada à espectrometria de massas. A partir da cromatografia líquida nota-se uma predominância dos hidrocarbonetos saturados sobre os aromáticos, seguidos pelas resinas e asfaltenos (NSO). A partir dos biomarcadores identificados, a autora infere o ambiente deposicional como predominantemente marinho, mas com algumas amostras sendo influenciadas por sistemas terrestres e lacustres. Os biomarcadores associados à maturação térmica indicam diferentes graus de maturação ao longo da área de estudo.

Rebouças et. al. (2008) caracterizaram os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e saturados presentes em vinte e cinco amostras de óleos provenientes do campo de Pilar, na sub-bacia de Alagoas. Todas as amostras apresentaram a série homologada n-alcenos de nC_{10} a nC_{35} com predominância de ímpares sobre pares. Independentemente do valor do API e da profundidade do reservatório, não foram apresentadas diferenças consideráveis nos valores de razão pristano/fitano, F/nC_{18} e P/nC_{17} . Além destas características, os autores salientam a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com dois, três e quatro anéis condensados, exceto os esteranos triaromáticos (ETAs), e pertencentes às classes dos naftalenos (ANs), fluorenos (AFIs), fenantrenos (AFs), crisenos (ACs) e fluorenonas (AFOs) e seus derivados alquilados, em todos os óleos.

Coelho et. al. (2014) integraram dados palinológicos e de geoquímica orgânica de 51 amostras de poço da Bacia de Sergipe. Foi definido que a matéria orgânica amorfa tem maior representatividade no querogênio analisado, seguida por fitoclastos e palinomorfos (representados principalmente por esporos e pólenes do gênero *Classopollis*). O carbono orgânico total apresenta valores que chegam até a 6,39%, e os dados provenientes da pirólise *Rock-Eval* permitem classificar o tipo de

querogênio como tipo II. Os pesquisadores inferem, ainda, um bom potencial gerador para óleo e gás nesta bacia, denotado por valores de Índice de Hidrogênio que variam entre 200 e 550 mg HC/g de carbono orgânico total. Já a maturação térmica foi definida como predominantemente imatura, com valores de índice de coloração de esporos entre 4,0 a 4,5.

3.4 Bacia Potiguar

A Bacia Potiguar está localizada no extremo nordeste do Brasil, em sua margem equatorial, abarcando os estados de Rio Grande do Norte e uma porção do Ceará, com quase 40% de seus 60.000 km² de área estando emersa (Feijó, 1994). As principais rochas geradoras de petróleo na Bacia Potiguar são pertencentes às Formações Pendência e Alagamar (Rodrigues, 1983; Mello *et al.*, 1988; Santos Neto *et al.*, 1990 *apud* Spigolon & Santos, 2005).

Santos *et al.* (1999) avaliou a maturação térmica dos óleos provenientes da Formação Alagamar como bastante variável, a depender da localização desta dentro da bacia, sendo possível encontrar óleos desde um estágio pré-maturo de evolução térmica até amostras em que se encontram na fase principal de geração de petróleo, ao contrário do material proveniente da Formação Pendência, que já se encontra bastante evoluídos termicamente.

Spigolon & Santos (2005) realizaram uma caracterização geoquímica isotópica e molecular a partir do betume extraído de folhelhos provenientes das duas formações supracitadas, a fim de inferirem a respeito de condições paleoambientais e paleoclimáticas da Bacia Potiguar. Com base nos parâmetros analisados (como valores de carbono orgânico total - COT, dados de cromatografia gasosa e relações entre ¹³C e COT), os autores atribuíram um paleoambiente lacustre de baixa energia com pequenas variações de salinidade para a Formação Pendência, e um transicional, do tipo deltaico-lagunar com influência marinha, para a Formação Alagamar.

CAPÍTULO 4 – ASPECTOS METODOLÓGICOS

4.1 Apresentação

4.1. Descrição dos Métodos Utilizados

4.1.3 Preparação das amostras para análise em luz transmitida

4.1.4 Confeccção das lâminas petrográficas e análise quantitativa em luz transmitida

4.1.5 Medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE)

4.2 Preparação das amostras para análise em luz refletida

4.2.1 Análise em luz refletida

4.3 Métodos geoquímicos

4.3.1 Preparação das amostras

4.3.2 Difractometria de Raios-X

4.3.3 Carbono Orgânico Total (COT)

4.3.4 Análise elementar

4.3.5 Pirólise Rock Eval

4.1 Apresentação

Para que os objetivos propostos neste trabalho fossem alcançados, foram realizadas análises referentes a técnicas de geoquímica e petrografia orgânica, tendo como base dez amostras de afloramentos de rochas geradoras (folhelhos) dos membros Crato, Ipubi e Romualdo, todos pertencentes à Formação Santana (Aptiano-Albiano) da Bacia do Araripe.

A caracterização petrográfica foi subdividida em dois tipos de análises: as realizadas sob Luz Transmitida (medidas do Índice de Coloração de Esporos – ICE, e análise qualitativa da matéria orgânica) e as análises sob Luz Refletida (Reflectância da Vitritina e avaliação da qualidade do querogênio).

As análises geoquímicas compreendem as técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), COT - Carbono Orgânico Total, análise de extrato de rocha por técnica de Cromatografia Líquida Preparativa e Gasosa, Cromatografia Líquida Preparativa, Cromatografia a Gás, Cromatografia Acoplada à Espectrometria de Massas e Ensaio de Pirólise Rock Eval. Este capítulo irá, portanto, tratar da descrição detalhada de cada método escolhido para a execução das técnicas supracitadas.

4.1.2 Descrição dos Métodos Utilizados

4.1.3 Preparação das amostras para análise em luz transmitida

Para a análise, sob luz transmitida, da matéria orgânica presente na rocha, inicialmente as amostras são trituradas até atingirem granulometria menor que 7 mesh (2,83 mm), de modo que ao serem submetidas a uma peneira de tal diâmetro o material retido nas peneiras de 9 mesh (2,0 mm) e de 48 mesh (0,297 mm) seja descartado.

O que foi coletado após este processo, é então submetido a uma análise sob lupa binocular, com a finalidade de que sejam separados fragmentos de contaminantes e tipos de rochas sem interesse para análise de material orgânico. Foram separados cerca de 20 gramas de amostra de rocha com granulometria de 7 mesh, sendo que estas foram reservadas em béqueres de 50 ml para os posteriores processos de acidificação aos quais as amostras seriam submetidas.

A concentração da matéria orgânica, por ação de diferentes ácidos se inicia com adição de ácido clorídrico (HCl - 25 %) para eliminação dos carbonatos,

seguido da neutralização desta solução com água destilada e posteriormente a decantação do material sedimentar. Após esta fase, segue-se com a eliminação do material silicático presente na amostra através do ataque por ácido fluorídrico (HF - 40 %), sendo necessário novamente neutralizar a solução com água destilada e decantar o material remanescente. É obtido, assim, um material composto basicamente por matéria orgânica, que é passado em uma peneira de 12 mesh (1,68 mm), decantado e transferido para um tubo de ensaio de 50 ml, etiquetado com a respectiva nomenclatura de identificação da amostra.

Em cada tubo de ensaio, é então adicionado cloreto de zinco ($ZnCl_2$ com densidade de $1,95 \text{ g/cm}^3$), que após ser agitado para homogeneizar a solução, é submetido a descanso de cerca de 12 horas para que se recolha o material sobrenadante. A fração recém-separada é então reservada em um tubo com água destilada levemente acidificada com ácido clorídrico, a fim de evitar a floculação do material orgânico.

Com a adição de água destilada nos tubos de ensaio, seguido do processo de decantação do material orgânico, elimina-se o $ZnCl_2$. Com isso, pode-se confeccionar as lâminas delgadas que serão utilizadas em estudos petrográficos sob luz transmitida, bem como as seções polidas necessárias para as análises da matéria orgânica sob luz refletida.

4.1.4 Confeção das lâminas petrográficas e análise quantitativa em luz transmitida

O material orgânico concentrado, que foi obtido pelo processo descrito anteriormente, é recolhido em pequenas frações com o auxílio de uma micro-pipeta e transferido para uma lamínula de vidro com dimensão 32 x 24 mm. Posteriormente, esta solução é homogeneizada com cerca de uma gota de água destilada e seca em uma chapa aquecida à temperatura por volta de 37°C .

Depois do material seco, a lamínula é colada sobre uma lâmina com dimensão de 24 x 76 mm com o auxílio de duas gotas de um selante da marca *Entellan-Merck*. Por fim, o material que exceder as bordas da lâmina é removido com o uso de solvente tolueno.

Estando as lâminas petrográficas já confeccionadas, pode-se proceder a análise quantitativa da matéria orgânica. Para isto, utiliza-se como amostragem 500 partículas por lâmina. A contagem é feita tendo como base um retículo cruzado graduado em ocular de 10x e objetiva de 25x, considerando-se, no entanto, apenas as partículas que passam diretamente sobre o retículo, excluindo-se aquelas com tamanho inferior a 10 μm . Assim, os dados obtidos são registrados manualmente em folhas de contagem de acordo com a classificação de Tyson (1995).

4.1.5 Medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE)

A medida do Índice de Coloração de Esporos (ICE) é uma técnica comumente utilizada com a finalidade de relacionar as diferenças apresentadas na coloração de pólenes e esporos com os diferentes graus térmicos aos quais tais sedimentos foram submetidos (figura 6). Esta inferência pode ser realizada por meio da observação da mudança na coloração dos grãos de pólenes e esporos, os quais ficam mais escuros com o aumento da profundidade e, conseqüentemente, da temperatura.

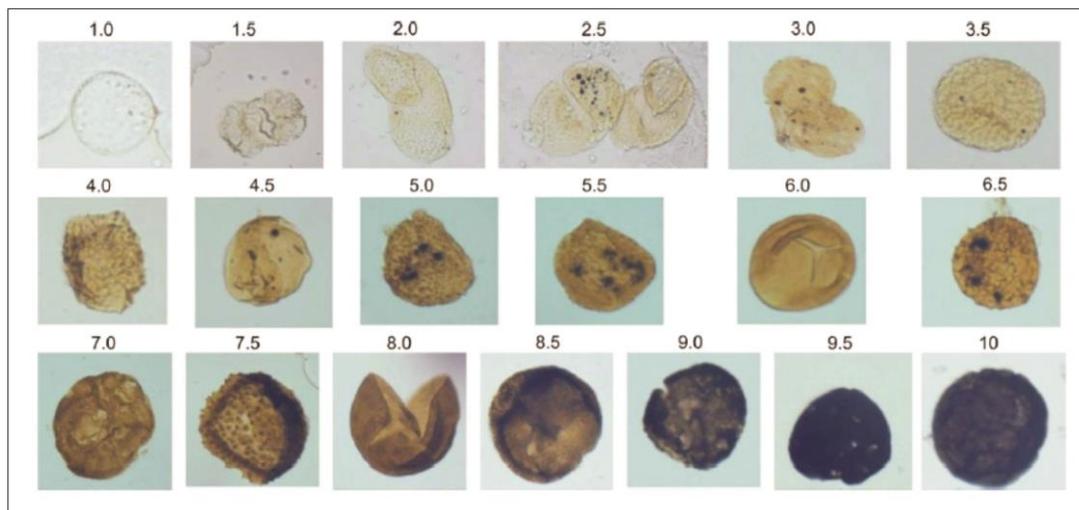


Figura 6 – Escala de 1.0 a 10, com a variação do Índice de Coloração de Esporos (ICE) – Robertson Research Limited (Barnard *et al.*, 1981).

Staplin (1969) apresentou uma escala de medida do Índice de Coloração Térmica que varia de um a cinco. Já Barnard *et al.* (1981), sugeriu uma escala de um a dez, a qual é adotada no presente estudo. Sendo os valores abaixo de 4.0 associado a rochas imaturas, maiores que 4.0 para rochas maduras e maiores que 8.0 relacionado a rochas senis.

As medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE) foram realizadas sobre lâminas palinológicas em microscopia de luz transmitida. Para a calibração das medidas do índice de coloração são utilizadas as lâminas padrão da *Robertson Research Limited*. Como ferramenta para isto, foi utilizado um microscópio Leica MPV-SP- IV, com lâmpada halogênica de 100 w (12V) e de mercúrio, do tipo HBO (100 w), com aumentos de 25x, 40x, 100x. As fotomicrografias foram obtidas, com o auxílio de uma câmera digital Leica Q Win (*Microsystems Imaging Solutions Ltd*) acoplada ao microscópio.

4.2 Preparação das amostras para análise em luz refletida

O concentrado de matéria orgânica obtido pelos processos de trituração e posterior acidificação das amostras de rocha, como descrito anteriormente, foi reservado também para a preparação das seções polidas submetidas à análise sob luz refletida.

Para a confecção da seção polida é necessário que a alíquota de querogênio, anteriormente reservada, seja homogeneizada a uma solução composta por 20% de resina do tipo Epóxi (Araldite CYD248) e 80% de Aradur Endurecedor (HYD951). Esta mistura é então colocada em plugs de plástico e submetidas à secagem e endurecimento durante cerca de 24 horas, sob temperatura ambiente, em uma capela fechada com exaustor para evitar a absorção de umidade pelos plugs recém confeccionados.

Depois deste processo, uma das faces das seções é desbastada com o auxílio de uma lixadeira automática rotativa da marca *Buehler*, modelo *Ecomet 4* e *Automet 2* com lixas de placas de diamante de 45 μm e 9 μm , com ordem decrescente de granulometria. Após o desbaste, a seção é polida com uma politriz automática da marca *Buehler* com suspensão de aluminas com granulometria de 0,3 μm e 0,05 μm , usando *pellon polishing cloth* e *silk cloth*, respectivamente. Por fim, a lavagem e eliminação de cada tipo de alumina na amostra é feita com banhos em jatos de água seguidos de intervalos de 2 minutos em ultrassom.

4.2.1 Análise em luz refletida

As análises das amostras através da técnica de microscopia em luz refletida foram realizadas com o auxílio de um microscópio *Leica DM 6000 M*, com luz branca não-polarizada incidente, com objetiva de 20x, utilizando-se óleo de imersão *Immersol 518 F* e oculares de 20x, com o padrão *Yttrium-Aluminium-Granada* de reflectância nominal de 0,895 Rrandom (%). Acoplada ao microscópio, uma câmera digital Leica (DFC280) e um monitor com resolução 256 pixels possibilitaram a obtenção de fotomicrografias digitais das amostras estudadas.

Esta técnica é relevante, principalmente, para que se possa realizar medidas de reflectância da vitrinita nas seções polidas e, assim, obter um parâmetro para avaliação do grau de maturação da amostra analisada. Como a ocorrência deste maceral em rochas orgânicas é relativamente baixa se comparada com amostras de carvão mineral, por exemplo, deve-se levantar o maior número de pontos possível na amostra, levando-se em consideração características que influenciam na reflectometria, como a presença de textura homogênea, ausência de oxidação, áreas com polimento perfeito e ausência de inclusões.

4.3 Métodos Geoquímicos

4.3.1 Preparação das amostras

Para que as amostras sejam submetidas às técnicas referentes à geoquímica orgânica, é necessário que estas sejam fragmentadas a uma granulometria de cerca de até 2,83 mm, passando pela peneira com malha de 7 mesh.

Após atingirem esta fração granulométrica, são reservados 25 gramas de sedimento retido entre as peneiras de 7 e 9 mesh (por volta de 2,0 mm), separando-se todo o material lítico, não interessante para análise de geoquímica orgânica. O sedimento restante deste processo é, por fim, pulverizado em um recipiente de ágata, até atingir uma fração necessária para passar em peneiras de 80 mesh (0,1777 mm).

4.3.2 Difractometria de Raio-X

A Difractometria de Raios-X é conhecida como uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, com ampla aplicabilidade em diversos ramos da ciência. Neste trabalho, esta técnica serviu para a determinação dos constituintes inorgânicos presentes nas amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Para a execução da mesma, cerca de 1 grama do material a ser analisado é pulverizado e disposto em uma lâmina de vidro, de modo que as partículas sejam desorientadas. Assim, é produzida uma radiação a partir da excitação de algum metal (a exemplo do cobre, cobalto, ferro e cromo), para que esta interaja com o material cristalino e reflita os raios-X produzidos, que possuem direções preferenciais particulares a cada espécie mineral.

Os minerais e/ou fases cristalinas são identificados através da medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas gerados. Os padrões apresentados através da análise total são comparados com padrões armazenados em um banco de dados, com o auxílio do *software DIFRACPLUS*.

4.3.3 Carbono Orgânico Total (COT)

Neste trabalho, as análises referentes ao Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas no Laboratório de Análises Geoquímicas do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (CEPAC/PUCRS). Esta análise visou determinar o teor de carbono orgânico presente nas rochas estudadas, levando-se em consideração a matéria orgânica solúvel (betume) e insolúvel (querogênio).

Para isto, as amostras foram pulverizadas e submetidas a um banho com ácido clorídrico para remoção do material carbonático, e secadas em forno a vácuo a uma temperatura de 100 °C durante uma hora. Posteriormente, foram queimadas em um analisador SC-444 de carbono e enxofre não dispersivo da marca Leco[®], com temperaturas de até 1357 °C em uma atmosfera livre de oxigênio. Com isso,

por meio de um detector de radiação do infravermelho, o equipamento supracitado realiza uma varredura na amostra, o que possibilita, através de adsorção, a determinação do teor de carbono orgânico presente, expressando-o em porcentagem por peso.

4.3.4 Análise elementar

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, com o auxílio de um equipamento da marca *Elementar* modelo *Vario Macro*, ilustrado na figura 7. Esta técnica consiste na determinação do teor de elementos principais presentes na matéria orgânica dispersa na rocha, como carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, usados nesse trabalho.



Figura 7 – Equipamento utilizado na análise elementar, modelo Vario MACRO, com carrossel de capacidade para sessenta amostras.

O carbono inorgânico, presente nos carbonatos, foi inicialmente removido por uma solução composta de ácido clorídrico e água destilada. Cada amostra foi queimada separadamente, tomando-se como base a norma ASTM 5373-93, em ambiente oxidante passando por dois fornos, um de combustão e o outro de oxidação, em que alcançam valores de 1150 °C e 850 °C, respectivamente.

A combustão gera gases que são levados por uma corrente de gás hélio a um terceiro forno de redução, em que são formados os gases N₂, CO₂, H₂O e SO₂ que

são quantificados. A solução com os gases formados é conduzida a três colunas, nas quais são detectados os valores de condutividade térmica (TCD). Os valores obtidos são expressos em porcentagem dos elementos C, H, N e S. Para estimar o teor de oxigênio nas amostras é necessário utilizar o valor da soma dos elementos analisados mais o teor de cinzas, subtraído de 100.

4.3.5 Pirólise Rock Eval

A utilização da técnica de Pirólise *Rock Eval* serve como subsídio para determinação do nível de maturação e do tipo de matéria orgânica nas rochas, possibilitando ainda inferir o potencial de geração de petróleo das mesmas.

Como proposto por Epistalié *et al.*(1977), o processo consiste na simulação da alteração térmica do querogênio em um sistema livre de oxigênio, a partir da submissão de cerca de 100 mg da amostra a temperaturas entre 300°C e 55°C, com uma taxa de acréscimo de cerca de 25°C por minuto. Com a queima do material, os compostos gerados são captados por um detector de ionização de chama (FID), sendo representados por três picos, como ilustrados na figura 8.

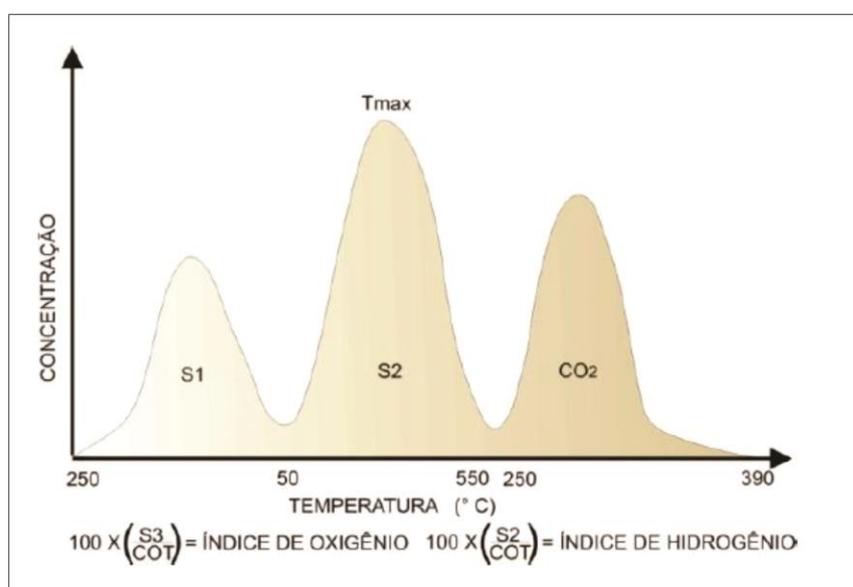


Figura 8 – Pirograma com os picos S₁, S₂ e S₃ produzidos durante a execução da técnica de Pirólise Rock Eval. Modificado de Epistalié (1977).

A representação dos compostos gerados durante a execução desta técnica, nos picos S_1 , S_2 e S_3 , corresponde, deste modo, a:

- S_1 – (mg HC/g rocha): indica os hidrocarbonetos livres na amostra anteriores ao processo de queima do querogênio em laboratório;
- S_2 – (mg HC/g rocha): se refere aos hidrocarbonetos que são gerados durante o processo de pirólise, o que representa o potencial de hidrocarbonetos que a rocha pode gerar, caso seja submetida a condições ideais de temperatura e pressão. A partir deste pico obtém-se também a T_{max} ($^{\circ}C$), ou seja, o valor da máxima temperatura em que houve a geração de hidrocarbonetos;
- S_3 (mg CO_2 /g rocha) - representa o CO_2 liberado pela queima da matéria orgânica durante a aplicação da técnica de pirólise.

Relacionando-se estes picos com os valores da análise do COT (carbono orgânico total), pode-se obter parâmetros como, por exemplo, o tipo de matéria orgânica. Para isto, utiliza-se as razões S_2/COT (mg HC/g COT), obtendo-se o Índice de Hidrogênio (IH) e S_3/COT (mg HC/g COT), para se obter o Índice de Oxigênio (IO). Estes dois índices são relacionados, de maneira aproximada, às razões H/C e O/C, obtidos pela análise elementar do querogênio como sugerido por Epistalié *et al.* (1977), para classificação da matéria orgânica em diagramas do tipo Van Kevrelen em matéria orgânica do tipo I, II, III ou IV (Tissot & Welt, 1984).

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS

Agnelo, L. S. 2003. *Estratigrafia física e deformação do sistema lacustre carbonático (Aptiano/Albiano) da Bacia do Araripe em afloramentos selecionados*. Dissertação. Universidade Federal de Pernambuco – Centro de Tecnologia e Geociências. 118p.

Almeida F. F. M. de 1967. *Origem e evolução da plataforma brasileira*. DGM / DNPM, Boletim 236. Rio de Janeiro, p. 1-36.

Almeida, F.F.M.; Hasui, Y. 1984. *O embasamento da Plataforma Sul Americana*. In: O Precambriano do Brasil, p. 1-5. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 378p.

Aquino G.S. & Lana M.C. 1990. *Exploração na Bacia de Sergipe- Alagoas: o “estado da arte”*. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, 4(1):75-84.

Araripe, P.T. & Feijó, F.J., 1994. *Bacia Potiguar*. Boletim de Geociências da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 8(1): 127-141.

Assine M. L. 1990. *Sedimentação e Tectônica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil*. Rio Claro, SP. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP. 124 p.

Assine M. L. 1992. *Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil*. Revista Brasileira de Geociências. 22 (3) p 298 – 300.

Assine M. L., 2007. *Bacia do Araripe*. Boletim de Geociências da Petrobrás, V.15, p.371-389.

Asmus, H.E. & Porto, R., 1972. *Classificação das bacias sedimentares brasileiras segundo a tectônica de placas*. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 26, Belém (PA), *Anais*, 2:67-90.

Barnard, P. C.; Collins, A. G.; Cooper, B. S. 1981. *Generation of hydrocarbons – time, temperature and source rock quality*. In: Brooks, J. (Ed.) *Organic maturation studies and fossil fuel exploration*. London: Academic Press. P. 441.

Baudin F.; Berthou P.Y. 1996. *Depositional environments of the organic matter of Aptian-Albian sediments from the Araripe Basin (NE Brazil)*. Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine. 20(1), 213.

Bardola T. P. 2015; *Caracterização paleoambiental dos carbonatos microbiais do Membro Crato, Formação Santana, Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe*. Dissertação de Mestrado; 147p. – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS.

Beurlen K. A 1962. *Geologia da Chapada do Araripe*. An. Acad. Bras. Ciênc., v. 34, nº 3, p. 365-370.

Beurlen K. 1963. *Geologia e Estratigrafia da Chapada do Araripe*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 17, Recife, Anais. Recife, SBG/SUDENE, suplemento47 p.

Beurlen, K. 1971. *As condições ecológicas e faciológicas da Formação Santana na Chapada do Araripe (Nordeste do Brasil)*. An. Acad. bras. Ctónc., 43(supl.):411-415.

Berthou, P.Y.; Dephces, K; Campos, D.A.; Herein, J.P.; Pierres, C. 1988. *New data on sedimentation, paleoenvironment and stratigraphy of the Chapada do Araripe*. Revista Brasileira de Geociências, **18**(3):315.

Bobco F. E. R. 2014; *Caracterização faciológica, petrográfica e isotópica dos evaporitos do Membro Ipubi, Bacia do Araripe, nordeste do Brasil*. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), 147p. – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS.

Braun O. P. G. 1966. *Estratigrafia dos Sedimentos da Parte Inferior da Região Nordeste do Brasil (Bacias do Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe)*. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, (Bol. 236), 75p.

Brito D. M.; Filho J. G. M.; Mendonça J. O.; Oliveira A. D. 2009. *Caracterização Organofaciológica do Intervalo Formacional Rio da Batateira – Santana, Bacia do Araripe*. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e desenvolvimento em Petróleo e Gás – Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás – ABPG, Fortaleza (Ceará).

Brito Neves, B. B.; Santos, E. J.; Van Schmus, W. R. 2000. *Tectonic History of the Borborema Province, Northeastern Brazil*. In: Cordani, U. G.; Milani, E. J.; Thomaz Filho, A.; Campos, D. A. (eds.) *Tectonic Evolution of South America*. Soc. Brás. Geol., Rio de Janeiro, 1:151-182.

Campos, D.A.& Kellner, A.W.A. 1985. *Panorama of the flying reptiles study in Brazil and South America*. An. Academia brasileira de Ciências, **57**(4):453-466.

Castro, D. L. & Castelo Branco, R. M. G. 1999. *Caracterização da Arquitetura Interna das Bacias do Vale do Cariri (NE do Brasil) com base em Modelagem Gravimétrica 3-D*. Brazilian Journal of Geophysics. **17**(2,3):129-145.

Castro R. G. 2015. *Caracterização geoquímica de folhelhos da Formação Ipubi (Bacia do Araripe) com base em biomarcadores saturados e compostos aromáticos*. Recife, PE. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – CTG - Programa de Pós Graduação em Geociências. 117 p.

Cavalcanti V. M. M., Viana M. S. M. 1990. *Faciologia dos sedimentos não lacustres da Formação Santana (Cretáceo Inferior do da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil)*. In. Seminário Sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, 1. Crato, 1990. Atas... Crato, DNPM. p. 193-207.

Chagas, D. B. *Litoestratigrafia da Bacia do Araripe: reavaliação e propostas para revisão*. 2006. 112 f. il. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

Coelho A. C. M. Q.; Dino L. A. R.; Portela H. A., 2014. *Avaliação do potencial gerador de petróleo da seção Aptiana-Albiana da Bacia do Sergipe, integrando análises palinofaciológicas e dados de geoquímica orgânica*. Brazilian Journal of Geology, **44**(4): 579-595, December 2014.

Durand, B., 1980. *Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen*, in: B. Durand (Ed.), *Kerogen: Organic matter from sedimentary rocks*: Editions Technip, Paris, 13-34.

Epistalié, J.; Laporte, J. L.; Madec, M.; Marquis, F.; Leplat, P.; Paulet, J.; Boutefeu, F. 1977. *Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution*. Revue Institut Français du Pétrole v. 32, p. 23-42.

Hashimoto A. T., Appi C.J., Soldan A.L., Cerqueira J.R. 1987. *O neo-Alagoas nas Bacias do Ceará, Araripe e Potiguar (Brasil): caracterização estratigráfica e paleoambiental*. *Brás. Geoc.*, 17(2): p118-122.

Leonardi, G. & Borgomanero, G. 1981. Sobre uma possível ocorrência de *Omithischia* na Formação Santana, Chapada do Araripe (Ceará). *Revista Brasileira de Geociências*, 11:1-4.

Lima, M.R. 1978. *O paleoambiente deposicional da Formação Santana (Grupo Araripe) segundo evidências palinológicas*. In: CONOR. BRAS. GEOL., 30. Recife, 1978. *Anais... Recife, SBG*. v. 2, p. 970-974.

Lima, M.R. 1979. *Considerações sobre a subdivisão estratigráfica da Formação Santana - Cretáceo do Nordeste do Brasil*. *Revista Brasileira de Geociências*; 9(2):116-121.

Matos, R. M. D. 1992. *The northeast Brazilian rift system*. American Geophysical Union USA. *Tectonics*, v. 11, n. 4, p. 766-791.

Mello, M.R., Maxwell, J.R., 1990. *Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin*. In: B.J. Katz, ed., *Lacustrine Basin Exploration – Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir N° 50, p. 77-98.

Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988a. *Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils*. *Marine and Petroleum Geology*, v.5, pp. 205-223.

Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988b. *Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins*. *Organic Geochemistry*, v.13, pp. 31-45.

Moura, M.V. & Borghi, L. *Análise das fácies siliciclásticas da parte superior da Formação Santana (baciado Araripe): caracterização de potenciais rochas-reservatórios*. In: IBP CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. *Anais, CD-ROM*.

Neumann V. H. de M. L. 1999. *Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica y Diagénesis de los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses de lá Cuenca de Araripe (Nororeste do Brasil)*, Barcelona, 1999.. (Tese de Doctorado) – Facultat de Geologia – Universitat de Barcelona, 225 p

Peters K.E. and Cassa M.R., 1994. *Applied source rock geochemistry*. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System From Source to Trap*, vol 60. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, pp. 93–120.

Ponte F. C. & Appi C. J. 1990. *Proposta de Revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe*. In: Congresso Brasileiro de Geologia., 36. Natal, 1990, Anais... Natal, SBG. v.1, p.211 - 226.

Ponte F. C & Ponte Filho F. C. 1996. *Evolução tectônica e classificação da Bacia do Araripe*. In: Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 4. Águas de São Pedro, 1996. Boletim... Rio Claro, UNESP / IGCE, p.123 - 133.

Price, L.1971. *A presença de Pterosauria no Cretáceo Inferior da Chapada do Araripe, Brasil*. An. Academia brasileira de ciências, **43**(supl.):s451-461.

Price L. I., 1971. *A presença de Pterosauria no Cretáceo Inferior da Chapada do Araripe, Brasil*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 43: 451-461.

Price L. 1973. *Quelônio Amphychelidia no Cretáceo Inferior do Nordeste do Brasil*. Revista Brasileira de Geociências, **3**(2):84-95.

Rand, H. M. & Manso, V. A. V. 1984. *Levantamento gravimétrico e magnetométrico da Bacia do Araripe*. In: Anais XXXIII Congr. Bras. Geol., Rio de Janeiro. 4:2011-2016.

Rebouças, L.M.C.; Nogueira, F.A.R.; Sabino, A.R; Moraes, R.J.R.; Sant'Ana, A.E.G., 2008. *HIDROCARBONETOS SATURADOS E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÓLEOS DO CAMPO PILAR, SUB-BACIA ALAGOAS: IDENTIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO*. Geochimica Brasiliensis, 22(2) 091-102, 2008.

Regali, M.S.P. 1989. *A idade dos evaporitos da plataforma continental do Ceará, Brasil, e sua relação com os outros evaporitos das bacias nordestinas*. Boletim 1G-USP, p. 139-143. (Publ. Esp. 7).

Regato, S. B. 2008. *Caracterização geoquímica de óleos selecionados da Bacia de Sergipe-Alagoas*. Dissertação. COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro. 134p.

Santos, M. E. M. *Ambiente deposicional da Formação Santana, Chapada do Araripe (PE/PI/CE)*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982, Salvador. Anais. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982, v. 4, p. 1412-1426.

Santos Neto, E. V; and Hayes, J. M. 1999. *Use of hydrogen and carbon stable isotopes characterizing oils from the Potiguar Basin (onshore), northeastern Brazil*. American Association of Petroleum Geologist Bulletin, 83, 496-518.

Schobbenhaus, C. & Campos, D.A. 1984. *A evolução da plataforma sul americana no Brasil e suas principais concentrações minerais*. In: Schobbenhaus, C; Campos, D. de Almeida; Derze, G.R.; Asmus, H.E., coord. Geologia do Brasil: texto explicativo do Mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais, escala 1:250.000. Brasília, DNPM/MME. p.9-53.

Silva, M.A.M. 1983. *The Araripe Basin, Northeastern Brazil: Regional Geology and Facies Analysis of a Lower Cretaceous Evaporitic Depositional Complex*. EUA. 290 p. (Tese de Doutorado, Columbia University).

Silva, M.A.M. 1986. *Lower Cretaceous sedimentary sequences in the Araripe Basin, Northeastern Brazil: a revision*. Rev. Bras Geoc., **16**(3):311-319.

Silva, M.A.M. 1988. *Evaporitos do Cretáceo da Bacia do Araripe: ambientes de deposição e história diagenética*. Bo/. Geoc. PETROBRAS, 2(1):53-63.

Silva Santos, R. & Valença, J.G. 1968. *A Formação Santana e sua paleoictiofauna*. An. Academia brasileira de Ciências, **40**(3):339-360.

Small A. L. 1913. *Geologia e suprimento de água subterrânea no Ceará e parte do Piauí*. Insp. Obras Contra Secas, (Publicação nq25), 80p.

Spigolon, A.L.D. & Santos, Neto E.V. 2005. *Geoquímica Orgânica do Eocretáceo da Bacia Potiguar: Implicações Paleoambientais e Paleoclimáticas*. X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005.

Spigolon A. L. D.; Lewan M. D.; Penteadó H. L. B.; Coutinho L. F. C.; Filho J. G. M. 2015. *Evolution of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen*. Organic Geochemistry 83–84 (2015) 27–53.

Staplin, F. L. 1969. *Sedimentary organic matter metamorphism and oil and gas occurrence*. Can. Petrol. Geol. Bull. V.17, p. 47-66.

Tyson, R. V. 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies Analysis*. London: Chapman & Hall, 615 p.

Warren, J.K. & Kendall, C.S.S. 1985. *Comparison of sequences formed in marine sabkha (subaerial) and salina (subaqueous) settings—modern and ancient*. AAPG Bull, 69(6):1013-1026.

CAPÍTULO 6 – PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA

CARTA DE RECEBIMENTO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO CIENTÍFICO



Jorge Danine de Oliveira Menezes <jorgedanine@gmail.com>

Dúvda

Pesquisas em Geociências <pesqgeoc@ufrgs.br>
Para: Jorge Danine de Oliveira Menezes <jorgedanine@gmail.com>

3 de janeiro de 2017 11:39

Prezados Jorge,

É com satisfação que confirmo o recebimento do manuscrito intitulado "Geoquímica e petrografia orgânica da Formação Santana, bacia do Araripe, nordeste do Brasil" para avaliação (Ref: Man 648).

Solicito que os comentários contidos nos arquivos anexados a este e-mail sejam considerados e que uma nova versão do manuscrito seja ressubmetida no prazo de dez dias a contar desta data. Por gentileza, envie a nova versão através do e-mail: pesqgeoc@ufrgs.br com a seguinte indicação: "Man 648 Menezes et al v2".

Atenciosamente,

--

Dr. Tiago Jalowitzki
Editor Adjunto - Pesquisas em Geociências
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<http://www.ufrgs.br/igeo/pesquisas/>
pesqgeoc@ufrgs.br

[Texto das mensagens anteriores oculto]

2 anexos



Man 648 Menezes et al.pdf
1554K



Recebimento Man 648 Menezes et al.pdf
539K

GEOQUÍMICA E PETROGRAFIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO SANTANA, BACIA DO ARARIPE, NORDESTE DO BRASIL

GEOCHEMISTRY AND ORGANIC PETROGRAPHY OF THE SANTANA FORMATION, ARARIPE BASIN, NORTHEASTERN BRAZIL

Jorge Danine de Oliveira MENEZES*¹, Karin GOLDBERG² & Marleny Blanco GONZALÉZ³

1,3 Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: jorgedanine@gmail.com marlenybg@gmail.com.

2 Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: karin.goldberg@ufrgs.br

Resumo

A aplicação de técnicas de geoquímica e petrografia orgânica na caracterização de dez amostras de folhelhos orgânicos teve o intuito de identificar intervalos potencialmente geradores na Formação Santana (Aptiano-Albiano) da Bacia do Araripe. Os valores de COT e de S₂ encontrados definem o potencial petrolífero das amostras estudadas como bom (Membros Crato e Romualdo) e muito bom (Membro Ipubi). Os valores de Tmax, ICE e medidas do poder de reflectância da vitrinite indicam que as amostras são imaturas a marginalmente maduras. Análises de DRX mostram que quartzo é o mineral mais abundante nas amostras, seguido pela esmectita e calcita, e subordinadamente gipsita, pirita, illita e caulinita. A petrografia sob luz transmitida indica MOA como o principal componente do querogênio, seguido por fitoclastos e palinomorfos. As amostras 5 a 8 (Membro Ipubi) apresentam as maiores razões atômicas dos elementos N, C, H e S e são constituídas por querogênio do tipo I (definido pelos valores IH e IO). As menores razões elementais ocorrem na amostra 9 (coletada entre as camadas de sal no Membro Ipubi), a única que possui querogênio do tipo III, e as amostras 1 a 4 e 10 (Membros Crato, Ipubi inferior e Romualdo), são compostas por querogênio do tipo II. O melhor intervalo gerador de petróleo da Formação Santana encontra-se no Membro Ipubi (amostras 5 a 8), imediatamente abaixo do sal. Apesar destas amostras estarem imaturas, sua gênese remete a um ambiente com condições altamente favoráveis a produção e preservação da matéria orgânica.

Palavras Chave: Folhelho Orgânico, Querogênio, Matéria Orgânica, Bacia do Araripe

Abstract

The application of organic geochemistry and petrography allowed the characterization of ten samples of organic shales to identify potential source rocks in the Santana Formation (Aptian-Albian) of the Araripe Basin. TOC and S₂ values define the oil potential of studied samples as good (Crato and Romualdo Members) and very good (Member Ipubi). The Tmax, SCI and measurements of vitrinite reflectance indicate that the samples are immature to marginally mature. XRD analysis shows that quartz is the most abundant mineral in the samples, followed by smectite and calcite, and subordinately gypsum, pyrite, illite and kaolinite. Petrographic analysis under transmitted light indicates AOM as the main kerogen component, followed by phytoclasts and palynomorphs. Samples 5 through 8 (Ipubi Member) display the highest atomic ratios of N, C, H and O and comprise kerogen type I (defined by HI and OI values). The lowest elemental ratios occurs in sample 9 (collected between salt layers in the Ipubi Member), the only one with type III kerogen, and samples 1 through 4 and 10 (Crato, lower Ipubi and Romualdo Members) are composed of type II kerogen. The best

hydrocarbon source rock in the Santana Formation is the Member Ipubi (samples 5-8), immediately below the salt. Although these samples are immature, their genesis is associated to environmental conditions highly favorable for production and preservation of organic matter.

Keywords: Organic Shale, Kerogen, Organic Matter, Araripe Basin

1 Introdução

A Bacia do Araripe é definida por Moura & Borghi (2005) como a mais extensa das bacias interiores do Nordeste do Brasil, localizando-se entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí em uma área de aproximadamente 9.000 km² (figura 1).

A maioria dos estudos na Bacia do Araripe versam acerca de sua evolução estratigráfica, tectônica e o seu potencial fossilífero, mundialmente conhecido (*e.g.* Assine, 1990; 1992; 2007; Beurlen, 1962; 1963: 1966; Ponte & Ponte, 1990; 1996; Price, 1971; 1973). Pouco se sabe, no entanto, em relação às características do material orgânico presente na composição de suas rochas potencialmente geradoras de petróleo.

Os trabalhos pioneiros direcionados à caracterização geoquímica e petrográfica das rochas orgânicas desta bacia, como os de Baudin & Berthou (1996), por exemplo, já atribuíam ao Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe um significativo potencial gerador de hidrocarbonetos, devido a valores de Carbono Orgânico Total (COT) que podem chegar até a 45,9%. Além desta característica, estes autores definem o querôgenio constituinte deste intervalo, a partir de dados provenientes da técnica de Pirólise *Rock Eval*, como tipos I e II, principalmente.

Brito *et al.* (2009) realizaram análises palinológicas e de geoquímica orgânica em 17 amostras de testemunho de sondagem provenientes das formações Rio da Batateira e Santana, da Bacia do Araripe, determinando valores de Carbono Orgânico Total (COT) que variam entre 0,40 a 2,46%, e de Enxofre Total até 0,73%.

Castro (2015), com base na análise de quatro amostras de folhelhos orgânicos pertencentes ao Membro Ipubi, detectou altos valores de COT para estas rochas, sugerindo alto potencial para geração de hidrocarbonetos. Além disso, parâmetros obtidos por análises por Pirólise *Rock Eval* caracterizaram as amostras como muito imaturas, possuindo matéria orgânica associada a querogênio tipo I.

O presente trabalho buscou identificar e caracterizar em detalhe os intervalos potencialmente geradores da Formação Santana (Aptiano-Albiano) na Bacia do Araripe através de técnicas de geoquímica e petrografia orgânicas, levando em consideração o contexto estratigráfico destes intervalos, visando seu caráter preditivo. Este trabalho agrega, portanto, conhecimento a respeito do tipo, grau de maturação e qualidade da matéria orgânica

constituente das rochas geradoras na área em estudo, essenciais para o entendimento de qualquer sistema petrolífero.

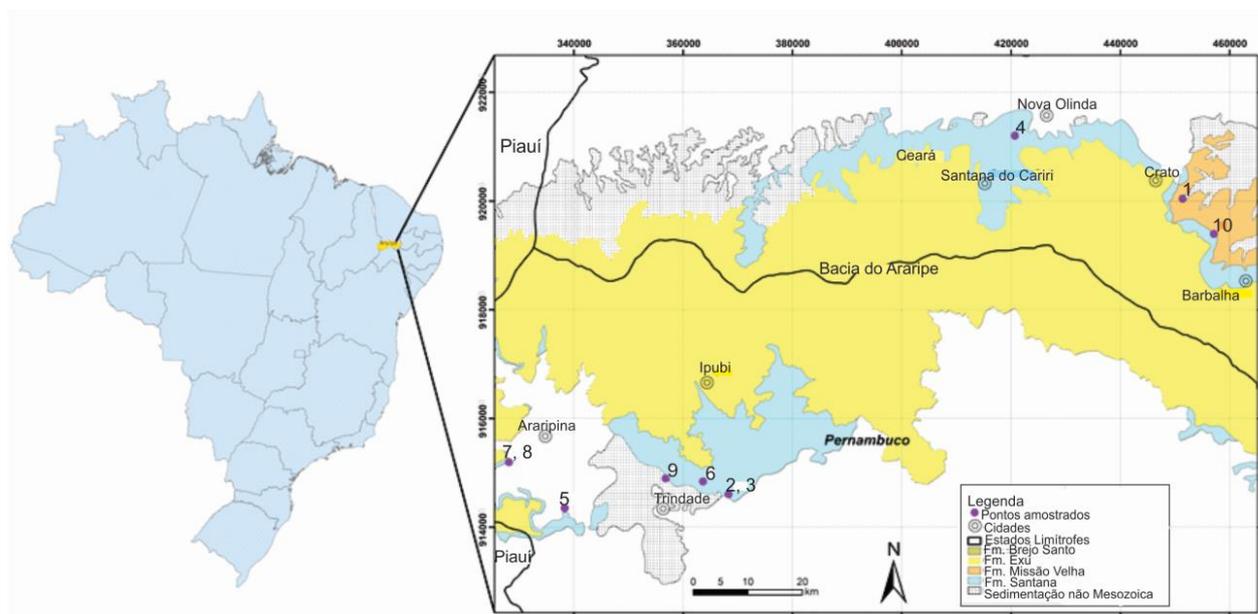


Figura 1 – Mapa de localização da Bacia do Araripe no Nordeste do Brasil, com os pontos de coleta de amostras numerados de 1 a 10. Extraído de Bardola (2015) (modificado de Assine, 2007).

2 Área, materiais e métodos

2.1 Geologia Regional

A área de estudo está inserida na unidade geotectônica da Província Borborema (Brito Neves *et al.*, 2000), destacando-se em meio à geomorfologia da Região Nordeste do Brasil devido à presença da Chapada do Araripe (figura 2). A Bacia do Araripe apresenta-se como uma feição geomorfológica alongada de direção EW e topo plano que mergulha suavemente para oeste, limitando-se assim por escarpas erosivas e íngremes (Assine, 2007).

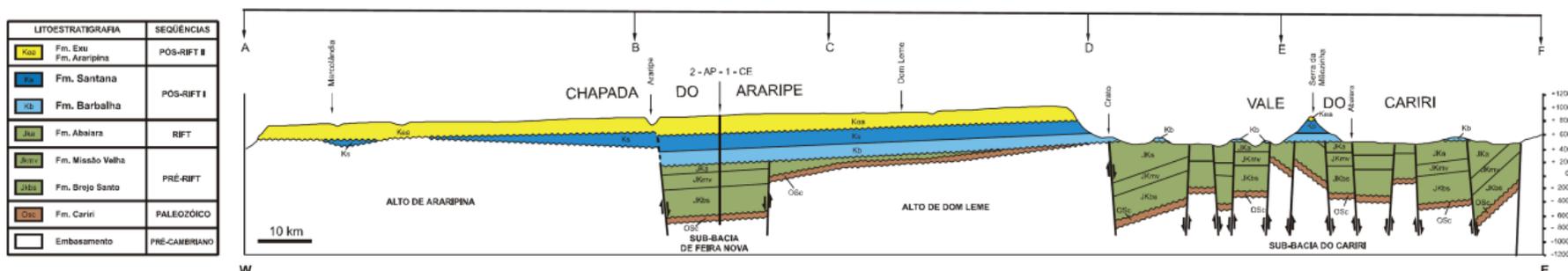
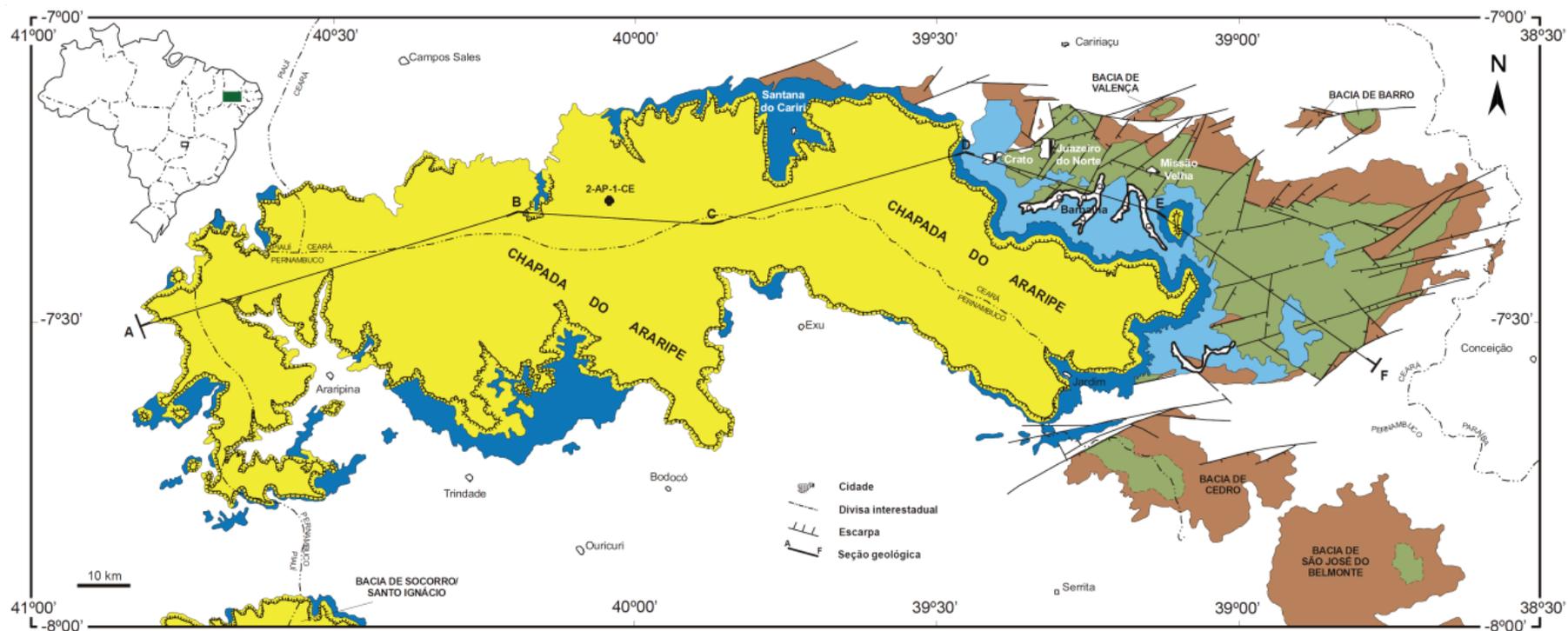


Figura 2 – Mapa geológico da Bacia do Araripe (Assine, 2007).

Conforme Ponte & Ponte Filho (1996), a configuração geológica e estratigráfica atual das bacias interiores do nordeste brasileiro pode ser atribuída aos processos de rifteamento que culminaram na fragmentação do Supercontinente Gondwana (Neo-Jurássico/Eo-Cretáceo), resultando na abertura do Atlântico Sul. Tais processos podem ser subdivididos em três principais estágios: I) Pré-Rifte, com suave subsidência regional; II) Sin-Rifte, com rápida subsidência local e III) Pós-Rifte, onde há retomada da fase de suave subsidência regional.

O estágio Pré-rifte inclui as sequências paleozoica (composta pela Formação Cariri) e juro-neocomiana (constituída pelas Formações Brejo Santo, Missão Velha e Abaiara) (Assine, 1992; 2007). O estágio Sin-Rifte compreende a sequência aptiana-albiana, representada pelas Formações Barbalha e Santana, esta última alvo do presente estudo. O estágio Pós-Rifte inclui a sequência albiana-cenomaniana, que abrange a Formação Exu.

A porção inferior da Formação Santana é formada pelo Membro Crato (Beurlen, 1962), constituído por uma associação pelítico-carbonática, de origem atribuída a sistemas lacustres, com influxo terrígeno e turvação da água paulatinamente decrescentes. Esta seção é composta por uma intercalação de folhelhos papiráceos calcíferos com calcários micríticos laminados em extensos bancos, fossilíferos, com espessuras que podem chegar a até mais de duas dezenas de metros, além de folhelhos pirubetuminosos ricos em matéria orgânica (Assine, 1992).

Os calcários laminados dão lugar a evaporitos associados a folhelhos verdes e/ou pretos (pirobetuminosos) (Assine, 1992). Os evaporitos não possuem grande variação na composição química, sendo constituídos basicamente por sulfatos de cálcio, geralmente em forma de gipsita laminada primária com cristais colunares dispostos em paliçadas (*palisades*) (Silva, 1983; 1988). As camadas lenticulares de gipsita, lateralmente contíguas a folhelhos cinza-esverdeados, carbonatos ou mesmo a arenitos, tem espessuras da ordem de até 30 metros (Assine, 1992). Esta unidade aflora principalmente na porção oeste da bacia, de Ipubi a Araripina (PE), mas ocasionalmente também na região nordeste da Chapada do Araripe, na área de Santana do Cariri (CE).

O Membro Romualdo assenta em contato diastêmico sobre o topo do Membro Ipubi (Assine, 2007), com arenitos conglomeráticos interpretados como fácies de canais fluviais sobrepostos aos sulfatos. A base do Membro Romualdo é caracterizada pela presença de arenitos interestratificados com folhelhos (Chagas, 2006). Rumo ao topo, os folhelhos ganham colorações mais escuras até um intervalo de cerca de vinte metros de folhelhos cinza escuros a pretos, ricos em matéria orgânica, com concreções fossilíferas, na borda leste da

bacia (Assine, 2007). Diversos vertebrados são encontrados nesta seção dentro de concreções carbonáticas, a exemplo de dinossauros (Leonardi & Borgomanero, 1981), pterossauros (Price, 1971; Campos & Kellner, 1985), além de espécies atribuídas a paleofauna marinha, como tartarugas (Price, 1973) e peixes (Silva Santos & Valença, 1968). A presença de equinodermas (Beurlen, 1966) indica condições francamente marinhas. Em direção ao topo, Beurlen (1971) indica o retorno dos siltitos e arenitos com fósseis de água doce (conchostráceos e moluscos).

Deste modo, a sucessão sin-rifte corresponde a um ciclo transgressivo-regressivo quase completo (Assine, 1992), com os arenitos fluviais da Formação Barbalha sobrepostos pela seção pelítico-carbonática da Formação Santana. A ingressão marinha foi de curta duração, como consequência de eventos eustáticos globais que culminaram na elevação do nível do mar no Cretáceo, com o seu máximo atingido durante o Turoniano.

2.2 Materiais e métodos

Para as análises petrográficas e geoquímicas, foram selecionadas dez amostras de folhelhos com valor de carbono orgânico total a partir de 1% de massa, coletadas em afloramentos de potenciais rochas geradoras nos membros Crato, Ipubi e Romualdo, Formação Santana (Aptiano-Albiano) da Bacia do Araripe (figura 1).

Estas amostras foram submetidas às técnicas de análise óptica de petrografia sob luz branca transmitida (medidas do Índice de Coloração de Esporos – ICE, e análise qualitativa da matéria orgânica) e sob luz fluorescente (Reflectância da Vitrinita e avaliação da qualidade do querogênio), além de análise do percentual de Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock Eval*, difratometria de Raios-X e análise elementar, detalhados abaixo. Todas as análises (com exceção do percentual de COT) foram realizadas no laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo e no laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises petrográficas somaram 300 pontos de contagem em cada amostra analisada. A análise do COT foi realizada no Laboratório de Análises Geoquímicas do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (CEPAC/PUCRS).

2.2.1 Métodos Petrográficos

Conforme a metodologia proposta por Durand (1980) & Tyson (1995), as amostras submetidas às análises petrográficas foram, inicialmente, trituradas até atingirem a granulometria de 7 mesh (2,83 mm), posteriormente este material foi banhado em ácido clorídrico (HCl - 25 %) para eliminação dos carbonatos, seguido da neutralização desta solução com água destilada e posteriormente a decantação do material sedimentar. Depois deste processo, eliminou-se o material silicático através do ataque por ácido fluorídrico (HF - 40 %), sendo necessário novamente neutralizar a solução com água destilada e decantar o material remanescente.

O material obtido nesta etapa é composto, basicamente, por matéria orgânica, que foi passado em uma peneira de 12 mesh (1,68 mm), decantado e transferido para um tubo de ensaio de 50 ml, etiquetado com a respectiva nomenclatura de identificação da amostra. Em cada tubo de ensaio, adicionou-se cloreto de zinco ($ZnCl_2$ com densidade de $1,95 \text{ g/cm}^3$), que após ser agitado para homogeneizar a solução, foi submetido a descanso de cerca de 12 horas para recolher o material sobrenadante. A fração recém separada é então reservada em um tubo com água destilada levemente acidificada com ácido clorídrico, a fim de evitar a floculação do material orgânico.

Com a adição de água destilada nos tubos de ensaio, seguido do processo de decantação do material orgânico, elimina-se o $ZnCl_2$. Com isso, pôde-se confeccionar as lâminas delgadas que foram utilizadas nos estudos petrográficos sob luz transmitida, bem como as seções polidas necessárias para as análises da matéria orgânica sob luz refletida. Na avaliação do material orgânico sob luz transmitida, foi utilizado um microscópio Leica MPV – SP – IV com oculares de 10x e objetiva de 20x, tendo como amostragem pelo menos 500 pontos em cada lâmina. As imagens das amostras analisadas na petrografia foram obtidas a partir de uma câmera digital Leica Q Win (Microsystems Imaging Solutions Ltd).

Depois que o querogênio presente nas amostras foi obtido pelo método descrito anteriormente, parte dele foi homogeneizada a uma solução composta por 20% de resina do tipo Epóxi (Araldite CYD248) e 80% de Aradur Endurecedor (HYD951), esta mistura foi reservada em plugs de plástico e, após secagem, realizou-se o polimento de uma das faces segundo os procedimentos propostos por Bustin et al (1989).

As medidas de reflectância da vitrinita foram feitas com o auxílio de um microscópio Leica DM600, com luz branca não-polarizada incidente, objetiva de 20x, e óleo de imersão *Immersol 518 F*, com o padrão *Yttrium-Aluminium-Granada* de reflectância nominal de 0,895 Rrandom (%). Acoplada ao microscópio, uma câmera digital Leica

(DFC280) e um monitor com resolução 256 pixels possibilitaram a obtenção de fotomicrografias digitais das amostras estudadas. Os valores em porcentagens de “Rr” foram obtidos a partir da comparação automática entre os valores de reflectância medidos e uma base de dados conhecidos, através do *software* FOSSIL, ISO 7404-5 (2009).

O método de índice de coloração de esporos utilizado neste trabalho foi o proposto por Barnard *et al.* (1981), que possibilita associar valores numéricos numa escala de 1 a 10, com intervalos de 0,5, a variações de cor ocorridas em esporomorfos da amostra estudada (esporos e grãos de pólen). O acréscimo da profundidade e da temperatura, no sistema deposicional em que as rochas estão inseridas, possibilitam que a coloração do composto orgânico varie de amarelo claro (baixas temperaturas) até preto, em temperaturas mais elevadas. A determinação do índice de coloração de esporos foi efetuada a partir da observação sob luz branca transmitida das amostras estudadas, baseada na tabela de lâminas padrão da *Robertson Research International Limited*, Tyson (1995).

2.2.2 Métodos geoquímicos

Para a determinação do teor de carbono orgânico total (COT) nas amostras analisadas, foi reservado em postes plásticos devidamente etiquetados cerca de 0,5 gramas de rocha previamente fragmentadas, trituradas e homogeneizadas por processo de quarteamento. Após as amostras atingirem uma fração inferior a 80 *mesh*, as mesmas foram acidificadas com ácido clorídrico (HCl 10%), para eliminação dos carbonatos, e lavada com água destilada até que os produtos da reação com o ácido fossem eliminados.

Posteriormente, as amostras foram queimadas em um analisador SC-444 de carbono e enxofre não dispersivo da marca Leco[®] que, por meio de um detector de radiação do infravermelho, é realizada uma varredura na mesma, que, através de adsorção, determina o teor de carbono orgânico presente, expressando-o em porcentagem por peso.

A técnica de Pirólise *Rock Eval* foi conduzida segundo a metodologia proposta por Espitalié *et al.* (1977). Esta análise é realizada em um ambiente com atmosfera inerte, onde cerca de 10 gramas de rocha são queimados em temperaturas de 300 a 550 °C, utilizando hélio com gás carregador, em aproximadamente 20 minutos. Detectores de ionização de chama e condutividade térmica presentes no equipamento mensuram os hidrocarbonetos e CO₂ liberados neste processo, representando-os em três picos, sendo: o pico S₁, associado aos hidrocarbonetos livres presentes na rocha geradora; o pico S₂, que é relacionado aos hidrocarbonetos originados pelo craqueamento térmico primário; e o pico S₃, que é atribuído ao dióxido de carbono (CO₂) liberado durante a execução desta técnica. As interpretações

realizadas a partir da obtenção destes parâmetros trazem informações a respeito da qualidade, origem, estado de preservação e tipo de querogênio, através do índice de hidrogênio (IH), índice de oxigênio (IO) e da temperatura máxima em que ocorre a queima do querogênio, que corresponde àquela em que ocorre o pico S₂.

A técnica de Análise Elementar teve como finalidade a determinação dos principais elementos presentes na matéria orgânica, tais como o carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (que foram utilizados neste trabalho). Inicialmente, o carbono inorgânico foi removido das amostras com uma solução composta por ácido clorídrico e água destilada. Em um equipamento da marca *Elementar* modelo *Vario Macr* as amostras foram queimadas separadamente, tomando-se como base a norma ASTM 5373-93, em ambiente oxidante passando por dois fornos, um de combustão e o outro de oxidação, em que alcançam valores de 1150 °C e 850 °C, respectivamente.

A combustão gera gases que são levados por uma corrente de gás hélio a um terceiro forno de redução, em que são formados os gases N₂, CO₂, H₂O e SO₂, esta solução é então conduzida a três colunas, nas quais são detectados os valores de condutividade térmica (TCD), que são expressos em porcentagem dos elementos C, H, N e S.

A técnica de Difratomia de Raios-X foi realizada com o intuito de se definir os constituintes inorgânicos presentes nas amostras estudadas. Para isto, reservou-se cerca de um grama de material, já pulverizado e homogeneizado, em potes plásticos individuais devidamente etiquetados. Para a produção dos raios-x o material é disposto em uma lâmina de vidro para que as partículas sejam desorientadas, depois se utiliza a interação entre algum metal (cobre, cobalto, ferro e cromo) e a amostra. Os minerais e/ou fases cristalinas são identificados através da medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas gerados. Os padrões apresentados através da análise total foram comparados com padrões armazenados em um banco de dados, com o auxílio do *software DIFRACPLUS*.

3 Resultados e Discussões

3.1 Difratomia de Raios-X (DRX)

As análises de difratometria de Raios-X (DRX) indicam a presença de basicamente seis minerais nas amostras estudadas. Comparativamente, o quartzo é o mineral mais

abundante, estando presente em todas as amostras, seguido pela esmectita (ausente apenas nas amostras do Membro Crato) e calcita, ausente em apenas uma amostra do Membro Ipubi.

No Membro Crato é identificado caulinita, em um discreto pico do difratograma, como ilustrado na figura 3A. O Membro Ipubi apresenta gipsita, pirita e ilita (que também aparece no Membro Romualdo) (figura 3B).

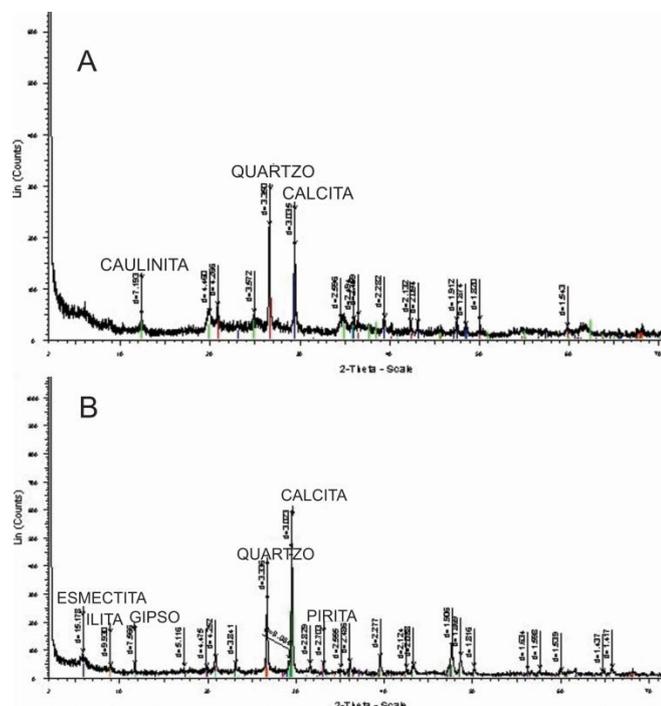


Figura 3 – **A** – Difratograma da amostra 1 (Membro Crato), apresentando a ocorrência de caulinita, quartzo e calcita. **B** - Difratograma da amostra 6 (Membro Ipubi), apresentando a ocorrência de esmectita, ilita, gipsita, quartzo, calcita e pirita.

3.2 Petrografia Orgânica

A caracterização da matéria orgânica dispersa por meio de métodos petrográficos possibilita identificar o tipo e qualidade do querogênio analisado, e inferir as condições paleoambientais e paleodeposicionais nas quais tais litologias foram depositadas.

A análise petrográfica sob luz transmitida da matéria orgânica possibilitou identificar três principais grupos de matéria orgânica dispersa: Matéria Orgânica Amorfa (MOA), fitoclastos e palinórfos (tabela 1).

Tabela 1 – Tipo de matéria orgânica dispersa presente nas amostras estudadas, tomando 300 pontos de amostragem; valores de reflectância da vitrinite em porcentagem de R_o e medidas do índice de coloração de esporos.

Amostra	Membro	MOA (%)	Fitoclastos (%)	Palinomorfos (%)	Reflectância da Vitrinita (% Ro)	Índice de Col. De Esporos
1	Crato	86,7	11	2,3	Ausente	3,0
2	Ipubi	79	16	5	0,60	3,5
3	Ipubi	89,7	10,3	Ausente	0,44	Ausente
4	Ipubi	68	25,7	6,3	Ausente	3,5
5	Ipubi	91,7	8,3	Ausente	0,29	Ausente
6	Ipubi	70,7	11,6	17,7	Ausente	3,5
7	Ipubi	62,7	20,3	17	0,48	3,0
8	Ipubi	90	8	2	Ausente	4,0
9	Ipubi	59,3	28	12,7	0,74	4,0
10	Romualdo	89	10,7	0,3	Ausente	3,0

No Membro Crato, a MOA representa 86,7% dos macerais identificados. Apresenta-se bem preservada, porém dispersa sob a forma de microclastos, de coloração bege a amarelado com baixo poder de fluorescência. Os fitoclastos perfazem 11% do material identificado (figura 4A e 4B) e ocorrem inclusos na matéria orgânica amorfa, quando são partículas menores, ou ainda envoltos pela MOA, geralmente quando são partículas maiores. A morfologia dos fitoclastos é equidimensional a pseudomórfica e a coloração é opaca. Estes constituintes tem origem continental, derivada de tecidos de composição lenhosa.

O Membro Ipubi possui a maior diversidade de material orgânico particulado da Formação Santana. A MOA, por exemplo, constitui 79% de todo o material orgânico presente, ocorrendo majoritariamente sob a forma granular e, em poucos casos, bem preservada, podendo também ser encontrada sob a forma pelicular (figura 4C). O nível de preservação da matéria orgânica amorfa está relacionado ao seu grau de oxidação, sendo tanto mais oxidada quanto mais retrabalhada. Isto se reflete ainda em sua coloração, que varia de bege claro a marrom-alaranjado, à medida em que estão mais e menos oxidadas respectivamente. A fluorescência da MOA, apesar de baixa, ainda é a maior fluorescência dentre os Membros analisados, apresentando uma coloração alaranjada. A matéria orgânica amorfa pode, ainda, ocorrer sob a forma de grumos com inclusões minerais (pirita, principalmente) e fitoclastos, em menor frequência. Os fitoclastos representam 14,5% do material identificado no Mb. Ipubi, sendo representados basicamente por fitoclastos opacos.

A matéria orgânica amorfa, no Membro Romualdo, perfaz 68% do material identificado, apresentando coloração mais translúcida se comparada com os demais membros.

Sua morfologia é granular, com pouco retrabalhamento, o que sugere uma melhor preservação da matéria orgânica dispersa. O grupo dos fitoclastos compõe 25,7% do material analisado, sendo representado principalmente por fungos com forma alongada e coloração marrom escuro. Ocorrem, também, inclusões de fitoclastos opacos equidimensionais, porém em menor frequência.

Pode-se observar, da base para o topo da Formação Santana (Mbs. Crato-Ipubi-Romualdo), uma diminuição progressiva na concentração de MOA e aumento na de fitoclastos. Os palinomorfos encontrados nos três membros estudados são pouco abundantes, representando 2,3 % do querogênio identificado no Membro Crato, 6,5% no Membro Ipubi e 6,3% no Membro Romualdo. A presença dos palinomorfos é representada basicamente por esporomorfos e poléns, estes últimos pertencem ao gênero *Classopolis*, tipicamente associado a *gymnospermas* cretáceas (figura 4 D, E, F).

A análise petrográfica sob luz refletida mostrou a presença de liptinita no Membro Crato, além da ocorrência de betumen em meio ao material mineral (figura 4 G, H), o que ocorre também nas amostras 5 e 8, do Membro Ipubi (figura 4 I, J). Isto evidencia a influência de material algálico como fonte de matéria orgânica depositada nesta porção da bacia.

A análise do poder reflector da vitrinita, usada para estimar o grau de maturação das rochas geradoras, foi dificultada pelo fato de que fato das amostras estudadas não eram abundantes em vitrinita. Esta técnica foi complementada com os dados provenientes da Pirólise *Rock Eval*.

Das dez amostras de folhelhos orgânicos analisadas, cinco apresentaram vitrinita (figura 4 K, L). Todas as amostras com vitrinitas são pertencentes ao Membro Ipubi, não foram encontradas vitrinitas nos Membros Crato e Romualdo. Os valores percentuais em Rrandom de reflectância obtidos são apresentados na tabela 1.

A maior parte do material identificado é de baixa qualidade, apresentando tamanhos pequenos, impurezas, superfícies granulares, e inclusões de pirita. Nas amostras em que foi possível medir a reflectância da vitrinita, os valores obtidos permitem classificá-las como imaturas, com reflectâncias de 0,29 a 0,60 em % Rrandom. A amostra 9, no entanto, apresentou o valor de 0,74, em % de Rrandom, o que é justificável pelo fato desta amostra se encontrar impregnada por betumen, o que altera o valor medido.

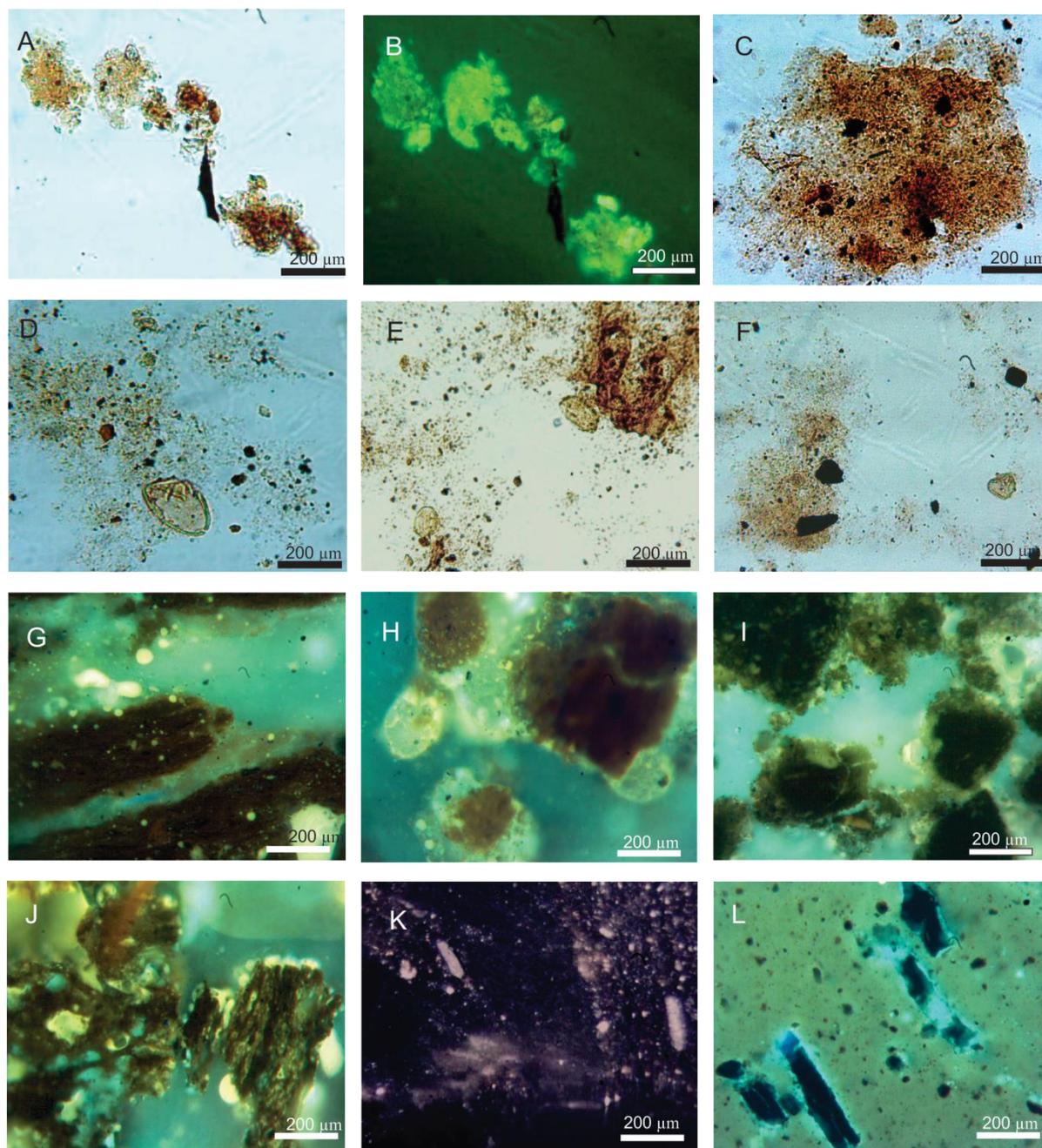


Figura 4 - Fotomicrografias representativas dos tipos de querogênio encontrados nas amostras estudadas. **A** – MOA dispersa associada a fitoclasto opaco sob luz transmitida, Membro Ipubi. **B** – MOA dispersa associada a fitoclasto opaco sob luz refletida, Membro Ipubi. **C** – MOA de forma pelicular, com possível proveniência de retrabalhamento algálico, sob luz transmitida, Membro Ipubi. **D, E** – Grãos de pólen do gênero *Classopolis* associados a MOA e fitoclastos opacos dispersos, com moderado retrabalhamento em luz transmitida. **F** – MOA de cor bege, encontrada no Membro Romualdo, com fitoclastos opacos dispersos em seu centro e esporomorfo na porção direita da fotomicrografia. **G** – Betumen associado a matéria mineral em amostra do Membro Crato sob luz azul incidente (fluorescência). **H** – Liptinita e betumen presentes em amostra do Membro Crato, sob luz refletida. **I, J** – Impregnação de betumen em meio a amostra pertencente ao Membro Ipubi em luz azul

incidente (fluorescência). **K, L** - fragmentos de vitrinita dispersos em uma matriz essencialmente composta por material mineral (pirita), sob luz transmitida (**K**) e luz azul incidente (fluorescência) (**L**).

3.3 Geoquímica Orgânica

Os dados obtidos pela análise do Carbono Orgânico Total (COT) e pela Pirólise *Rock-Eval* são sumarizados na tabela 2, e interpretados a partir dos parâmetros de Peters and Cassa (1994) e Heroux et al. (1979). O valor do COT presente na amostra pertencente ao Membro Crato é de 2,34% em massa, o que lhe confere um potencial petrolífero bom. Já os valores encontrados nas amostras referentes ao Membro Ipubi variam de 1,01 a 29,50 % em massa, com bom a excelente potencial petrolífero. A amostra pertencente ao Membro Romualdo também apresenta um potencial bom, com COT de 2,44% em massa.

Tabela 2 – Resultados do TOC, parâmetros da Pirólise Rock Eval e reflectância da vitrinita obtidos

	Membro/ Formação	COT (% em massa)	S1 (mg HC/g)	S2 (mg HC/g)	S3 (mg CO2/g)	Tmax (°C)	Índice de Hidrogênio S ₂ x100/COT	Índice de Oxigênio S ₃ x100/COT	Índice de Produção (S1/(S1+S2))
1	Crato	2,34	0,29	7,44	0,49	433	318	21	0,04
2	Ipubi	1,22	1,62	2,08	0,57	361	170	47	0,44
3	Ipubi	1,63	2,51	4,18	0,78	372	256	48	0,38
4	Ipubi	7,36	0,10	3,08	0,47	433	42	6	0,03
5	Ipubi	17,97	7,04	137,67	2,84	411	766	16	0,05
6	Ipubi	18,08	8,29	154,58	2,32	413	855	13	0,05
7	Ipubi	24,70	8,70	170,63	2,98	404	691	12	0,05
8	Ipubi	29,50	9,17	243,12	4,06	407	824	14	0,04
9	Ipubi	1,01	0,04	0,05	0,33	0	5	33	0,44
10	Ipubi/ Romualdo	2,44	0,36	13,56	1,13	427	556	46	0,03

A variação dos valores de carbono orgânico total encontrados nas amostras analisadas é reflexo das variações faciológicas e estratigráficas das litologias analisadas, como consequência das condições de produção e preservação da matéria orgânica no ambiente deposicional.

As amostras que se encontram na base e no topo da Formação Santana (Membros Crato e Romualdo, respectivamente) estão intercaladas com camadas de arenitos e rochas carbonáticas. Estes membros estão separados por uma camada de evaporitos sobreposta a folhelhos orgânicos (Membro Ipubi). O teor percentual de COT apresentado pelas rochas do Membro Ipubi sugere dois potenciais grupos para geração de petróleo; o primeiro, localizado bem na base do Membro e intercalado com camadas de rochas carbonáticas, e o segundo grupo imediatamente subjacente à camada de gipsita.

Os valores de COT do primeiro grupo oscilam de 1,22 a 1,63%, de potencial gerador limitado. Os valores de COT do segundo grupo, com variação de 7,36 a 29,50% em massa, conferem a estas rochas um excelente potencial gerador petrolífero, sugerindo uma alta produtividade e preservação da matéria orgânica no ambiente deposicional. O menor valor de COT encontrado (1,01%) é oriundo da amostra 9, localizada entre as duas camadas de gipsita. Esta litologia, além de ser uma camada de apenas poucos centímetros de espessura, possui um baixo potencial petrolífero, como reflexo do baixo poder de preservação da matéria orgânica.

Bobco (2014) considera que os folhelhos orgânicos intercalados com os evaporitos indicariam eventuais entradas de água doce dentro do corpo aquoso salino, favorecendo a concentração de matéria orgânica. Outra possibilidade seria a estratificação da coluna d'água, com a formação de águas oxigenadas e dulcícolas na porção superior da coluna e águas anóxicas e salinas na porção inferior. A matéria orgânica gerada na superfície do corpo aquoso decantaria e seria facilmente preservada, graças às condições anóxicas do fundo, que inibe a presença de organismos bentônicos e bactérias decompositoras aeróbicas. A alternância entre as camadas evaporíticas e siliciclásticas evidenciada em vários pontos da bacia sugere que a primeira hipótese seja a mais plausível, com períodos de entrada de água doce no corpo aquoso intercalados com períodos de maior concentração da salmoura (Bobco, 2014).

A análise da relação entre o índice de hidrogênio (IH) e o carbono orgânico total (COT) das amostras estudadas (figura 5) demonstra que estes dois parâmetros estão

associados, com valores mais altos de COT coincidentes com valores mais altos de IH. O aumento nos valores de índice de hidrogênio comumente ocorre em estratos depositados onde a coluna d'água é mais anóxica, culminando conseqüentemente em melhores condições para preservação da matéria orgânica.

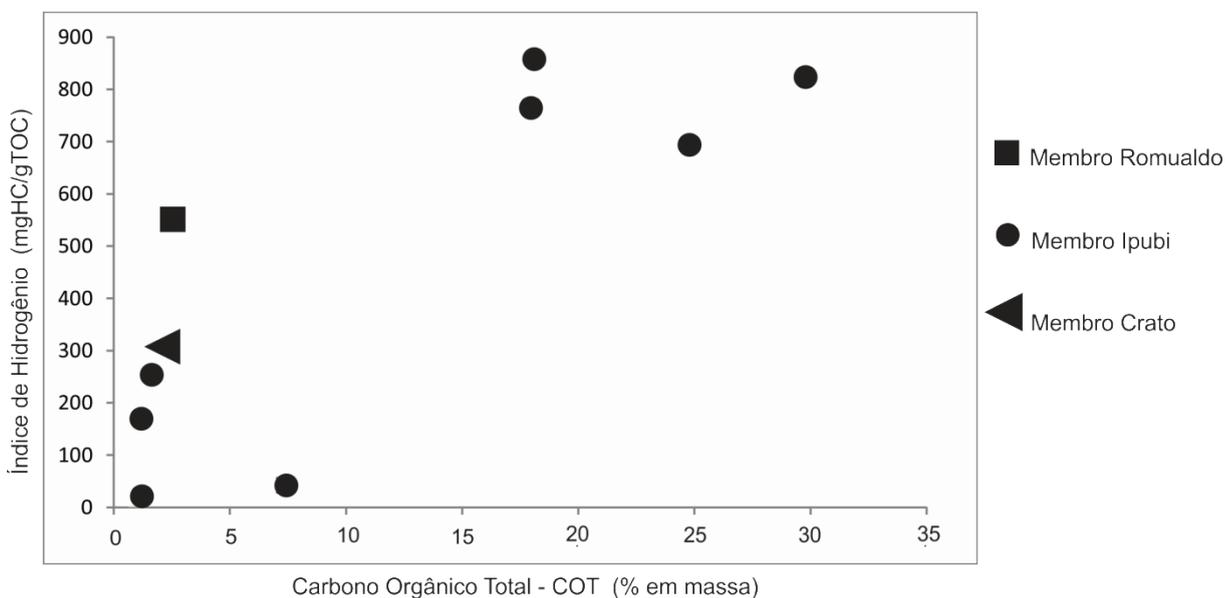


Figura 5 – Relação entre o Índice de Hidrogênio e o COT nas amostras estudadas.

O parâmetro S_2 (mg HC/g de rocha), obtido pela Pirólise *Rock Eval*, é utilizado como estimativa do potencial de geração de hidrocarbonetos a partir do craqueamento do querogênio. Os resultados desta análise mostram valores que variam de 0,05 a 243,12 mg HC/g de rocha. As amostras dos Membros Crato e Romualdo apresentam 7,44 e 13,56 mg HC/g de rocha respectivamente, indicando um potencial petrolífero bom e muito bom. No Membro Ipubi, ocorre um acréscimo na produção de hidrocarbonetos, observados pela Pirólise *Rock Eval*, em direção ao topo estratigráfico deste Membro, com exceção da amostra 9 (tabela 2), que apresenta um pobre potencial petrolífero, com o menor valor de S_2 encontrado, 0,05 mg HC/g de rocha.

Para o Membro Ipubi, foram encontrados valores de S_2 que variam entre 2,08 e 4,18 mg HC/g de rocha, nas amostras 2 e 4, sendo considerado como um razoável potencial petrolífero. As amostras 5 a 8 possuem um excelente potencial petrolífero, com valores de 137,67 a 243,12 mg HC/g de rocha produzidos durante o processo de pirólise. Ao analisar a relação entre os valores de S_2 e COT (figura 6), observa-se que estes dois parâmetros são diretamente proporcionais, com as amostras que apresentam os valores mais altos de S_2 apresentando os valores mais altos de COT, reflexo de um

aumento da produção e preservação da matéria orgânica no sistema. As amostras com valores mais altos de índice de hidrogênio (IH) e do parâmetro S_2 podem estar relacionadas a um decréscimo no nível de bioturbação (oxigenação) na coluna d'água e, conseqüentemente, geração de condições propícias à preservação da matéria orgânica.

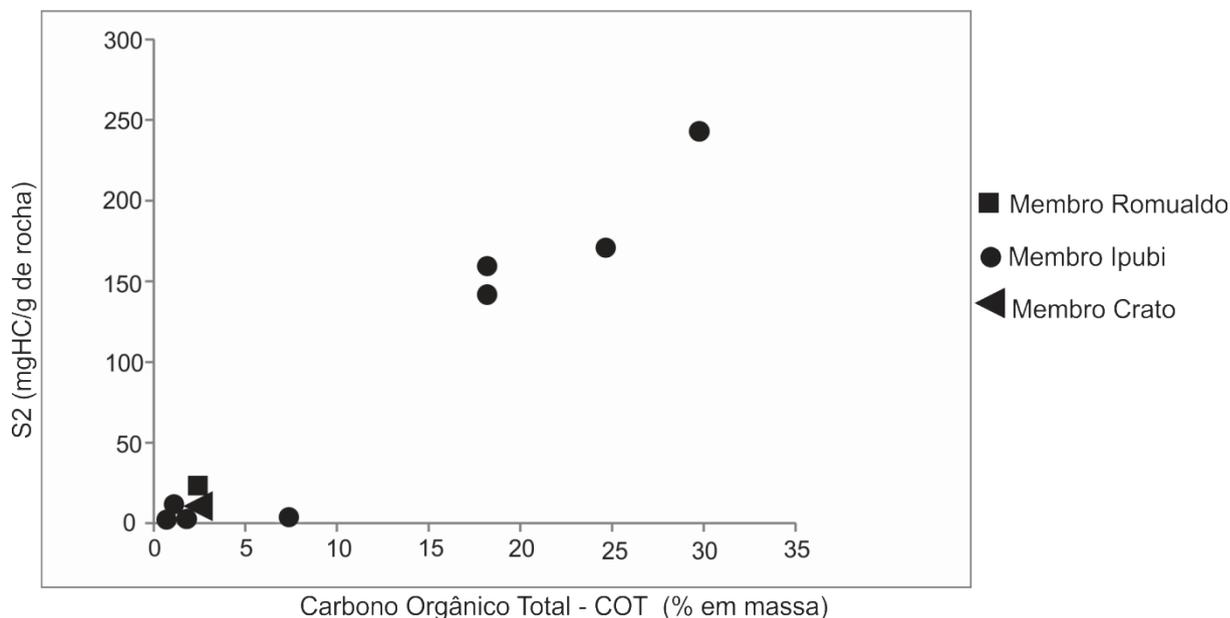


Figura 6 – Relação entre o S_2 e o COT apresentada pelas amostras em estudo.

Em complementação à estimativa do estado de maturação das amostras analisadas foi utilizado o parâmetro T_{max} , que corresponde à temperatura em que ocorre a máxima produção de hidrocarbonetos durante o pico S_2 , na Pirólise *Rock Eval*. Os valores obtidos variam entre 361 a 433 °C (tabela 2), o que permite classificar o estado de maturação das amostras analisadas como imaturo a marginalmente maturo (Peters & Cassa, 1994).

Os parâmetros S_1 e S_2 , obtidos pela Pirólise *Rock Eval*, possibilitaram calcular o Índice de Produção (IP). Os valores encontrados são, em maioria, abaixo de 0,10, denotando grau imaturo para as amostras, com exceção das amostras 2, 3 e 9 (tabela 2), que apresentam os maiores valores de IP, e os menores valores de T_{max} , COT e S_2 . Esta relação pode ser atribuída ao fato de que tais amostras estão impregnadas por betumen, o que alterou o valor do IP, colocando-as no pico da janela de geração de petróleo.

A coloração apresentada pelos esporomorfos identificados neste trabalho varia de bege a marrom claro, com índice de coloração de esporos variando entre 3.0 a 4.0 (Robertson Research Limited) (tabela 1). Estes valores também sugerem um nível de maturação da matéria orgânica imaturo a marginalmente maturo.

Tal estado de maturação das amostras é corroborado pelos valores de reflectância da vitrinita medidos. Os valores encontrados indicam, majoritariamente, material imaturo (0,29 – 0,48% Rrandom). A amostra 2 está marginalmente com baixo grau de maturação (0,60% Rrandom), e a amostra 9 apresenta o maior valor de reflectância medido (0,74% Rrandom), valor este alterado devido a presença de betumen impregnado à rocha, que interfere no valor real da maturação térmica associada ao valor de reflectância da vitrinita medido.

A relação entre os índices de hidrogênio e de oxigênio, a partir da plotagem dos valores obtidos da pirólise *Rock Eval* no diagrama modificado de Van Krevelen (figura 7), permite definir o tipo de querogênio constituinte das amostras. A amostra 1 (Membro Crato) é associada a querogênio do tipo II. As amostras 2, 3 e 4, do Membro Ipubi, são constituídas de querogênio do tipo II, o que lhes confere potencial de geração de óleo e gás, com proveniência de sistemas com influência lacustre e marinha. Já as amostras 5 a 8 (Membro Ipubi) são compostas de querogênio do tipo I, com origem lacustre e potencial de geração de óleo. A amostra 9, intercalada nas camadas de gipsita, é proveniente de querogênio do tipo III, o que lhe confere potencial gerador de gás, e foi depositada em sistemas com influência predominantemente continental. A amostra 10 (Membro Romualdo) é composta por querogênio do tipo II.

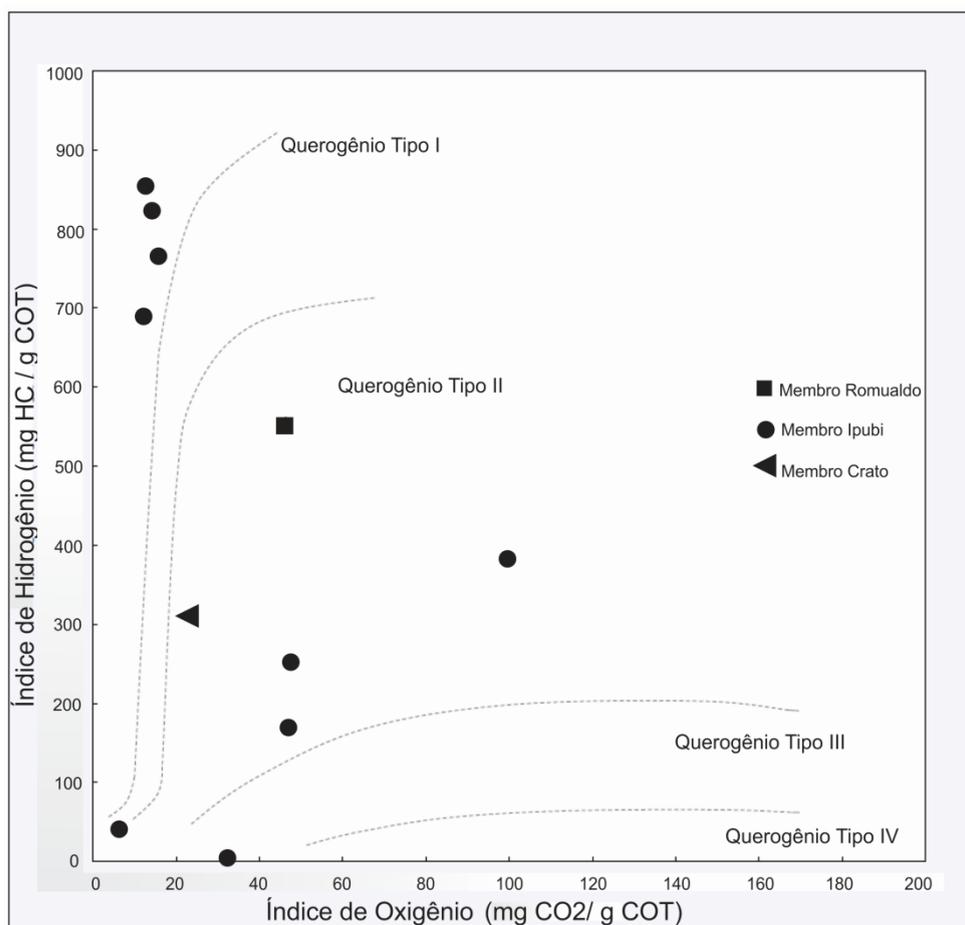


Figura 7 – Diagrama modificado de Van Krevelen, mostrando a relação entre o índice de hidrogênio e de oxigênio das amostras e o tipo de querogênio associado a cada uma delas.

3.3.2 Análise Elementar

Os dados obtidos pela análise elementar são apresentados na tabela 3. As razões atômicas de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre total são maiores para as amostras 5 a 8, pertencentes ao Membro Ipubi. Ao comparar, individualmente, estes elementos com os valores de carbono orgânico total (COT), nota-se uma relação diretamente proporcional entre estes parâmetros, com os maiores valores de COT coincidentes com os maiores valores das razões atômicas de N, C, H e S.

Tabela 3 – Valores das razões atômicas dos elementos N, C, H e S, obtidos pela análise elementar, e o tipo de querogênio (definido pelos parâmetros obtidos pela pirólise *Rock Eval*) relacionado a cada amostra.

Amostra	N	C	H	S	Tipo de querogênio
1	0,17	2,75	1,21	0,45	II
2	0,14	1,85	1,18	1,15	II
3	0,17	3,16	1,26	1,61	II
4	0,17	2,76	1,24	0,28	II
5	0,61	25,77	3,64	4,91	I
6	0,53	31,07	4,24	5,51	I
7	0,83	36,78	4,66	7,47	I
8	0,79	37,20	4,68	7,05	I
9	0,09	0,39	0,81	0,08	III
10	0,15	4,39	1,50	0,38	II

Na tabela 3 verifica-se, ainda, a afinidade entre as razões elementares e o tipo de querogênio, identificado pelos parâmetros da Pirólise *Rock Eval*. As amostras 5 a 8, com os maiores valores de COT, N, C, H e S, são constituídas por querogênio do tipo I, enquanto que os menores valores destes parâmetros ocorre na amostra 9, a única que possui querogênio do tipo III. Os valores intermediários encontrados nas amostras 1 a 4 e 10 possuem querogênio do tipo II. Assim, tal comportamento pode ser decorrente não apenas do tipo de querogênio presente nas amostras estudadas, mas também das condições de produção e preservação da matéria orgânica no sistema deposicional.

4 Conclusões

As análises de petrografia e geoquímica orgânica de folhelhos orgânicos da Formação Santana indicaram que:

- os folhelhos são compostos predominantemente por quartzo, seguido pela esmectita e calcita, por vezes gipso, pirita e ilita e raramente caulinita;
- matéria orgânica amorfa é o principal componente do querogênio, seguido por fitoclastos e palinórfos;
- os fitoclastos são opacos e tecidos de composição lenhosa, aumentando a concentração do material particulado em direção ao topo da Formação Santana, o que sugere maior influência continental na sedimentação do Membro Romualdo;

- os palinomorfos são representados por esporomorfos e pólenes de *Classopolis*, relacionado a *gymnospermas* e indicativo de condições climáticas áridas;
- com exceção da amostra 9 (intercalada nas camadas de gipsita do Membro Ipubi), todas as amostras possuem potencial petrolífero de bom a excelente, indicado pelo parâmetro S₂ (mg HC/g de rocha), obtido pela Pirólise *Rock Eval*. No Membro Ipubi, o potencial gerador de hidrocarbonetos aumenta em direção ao topo estratigráfico;
- o querogênio é do tipo II no Membro Crato, dos tipos I, II e III no Membro Ipubi e tipo II no Membro Romualdo, caracterizando a matéria orgânica dispersa com origem diversa, de influência algálica, marinha e continental, conforme sugerido pelos índices de hidrogênio e de oxigênio;
- as amostras são imaturas a marginalmente maduras, conforme indicado pelos valores do índice de coloração de esporos e Tmax;
- vitrinita só foi encontrada no Membro Ipubi, onde os valores de reflectância também indicam material imaturo;
- as maiores razões atômicas de N, C, H e S estão relacionadas aos maiores valores de COT e querogênio do tipo I, enquanto que o menor valor ocorre onde o querogênio é do tipo III, e valores intermediários coincidem com querogênio do tipo II;
- a integração das técnicas adotadas no presente estudo indica que os folhelhos analisados foram depositados sob condições de anoxia na coluna d'água, onde havia bioturbação e melhores condições de preservação da matéria orgânica, conseqüentemente. Estas condições estiveram vigentes principalmente durante a deposição do topo do Membro Ipubi, imediatamente abaixo das camadas de gipsita. Este intervalo possui o maior potencial gerador de petróleo, porém o grau de maturação térmica é imaturo.

Referências

- Almeida F. F. M. de 1967. *Origem e evolução da plataforma brasileira*. DGM / DNPM, Boletim 236. Rio de Janeiro, p. 1-36.
- Almeida, F.F.M.; Hasui, Y. 1984. *O embasamento da Plataforma Sul Americana*. In: O Precambriano do Brasil, p. 1-5. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 378p.
- Assine M. L. 1990. *Sedimentação e Tectônica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil*. Rio Claro, SP. Dissertação de Mestrado, IGCE/UNESP. 124 p.

- Assine M. L. 1992. *Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil*. Revista Brasileira de Geociências. 22 (3) p 298 – 300.
- Assine M. L., 2007. *Bacia do Araripe*. Boletim de Geociências da Petrobrás, V.15, p.371-389.
- ASTM. D 5373 – 93. *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*. In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 1996. v.05.05, p. 453-456
- Barnard, P. C.; Collins, A. G.; Cooper, B. S. 1981. *Generation of hydrocarbons – time, temperature and source rock quality*. In: Brooks, J. (Ed.) *Organic maturation studies and fossil fuel exploration*. London: Academic Press. P. 441.
- Baudin F.; Berthou P.Y. 1996. *Depositional environments of the organic matter of Aptian-Albian sediments from the Araripe Basin (NE Brazil)*. Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine. 20(1), 213.
- Berthou, P.Y.; Depehces, K; Campos, D.A.; Herein, J.P.; Pierres, C. 1988. *New data on sedimentation, paleoenvironment and stratigraphy of the Chapada do Araripe*. Revista Brasileira de Geociências, **18**(3):315.
- Beurlen K. 1962. *Geologia da Chapada do Araripe*. An. Acad. Bras. Ciênc., v. 34, nº 3, p. 365-370.
- Beurlen K. 1963. *Geologia e Estratigrafia da Chapada do Araripe*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 17, Recife, Anais. Recife, SBG/SUDENE, suplemento47 p.
- Beurlen K. 1966. *Novos equinóides no Cretáceo do Nordeste do Brasil*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, 38(3/4): 455-464.
- Beurlen, K. 1971. *As condições ecológicas e faciológicas da Formação Santana na Chapada do Araripe (Nordeste do Brasil)*. An. Acad. bras. Ctónc.,**43**(supl.):411-415.
- Beurlen K. 1963. *Geologia e Estratigrafia da Chapada do Araripe*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 17, Recife, Anais. Recife, SBG/SUDENE, suplemento47 p.
- Bobco F. E. R. 2014; *Caracterização faciológica, petrográfica e isotópica dos evaporitos do Membro Ipubi, Bacia do Araripe, nordeste do Brasil*. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), 147p. – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS.
- Braun O. P. G. 1966. *Estratigrafia dos Sedimentos da Parte Inferior da Região Nordeste do Brasil (Bacias do Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe)*. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, (Bol. 236), 75p.

- Brito D. M.; Filho J. G. M.; Mendonça J. O.; Oliveira A. D. 2009. *Caracterização Organofaciológica do Intervalo Formacional Rio da Batateira – Santana, Bacia do Araripe*. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e desenvolvimento em Petróleo e Gás – Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás – ABPG, Fortaleza (Ceará).
- Brito Neves, B. B.; Santos, E. J.; Van Schmus, W. R. 2000. *Tectonic History of the Borborema Province, Northeastern Brazil*. In: Cordani, U. G.; Milani, E. J.; Thomaz Filho, A.; Campos, D. A. (eds.) *Tectonic Evolution of South America*. Soc. Brás. Geol., Rio de Janeiro, 1:151-182.
- Campos, D.A.& Kellner, A.W.A. 1985. *Panorama of the flying reptiles study in Brazil and South America*. An. Academia brasileira de Ciências, **57**(4):453-466.
- Cavalcanti V. M. M., Viana M. S. M. 1990. *Faciologia dos sedimentos não lacustres da Formação Santana (Cretáceo Inferior do da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil)*. In. Seminário Sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, 1. Crato, 1990. Atas... Crato, DNPM. p. 193-207.
- Chagas, D. B. *Litoestratigrafia da Bacia do Araripe: reavaliação e propostas para revisão*. 2006. 112 f. il. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
- Durand, B., 1980. *Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen*, in: B. Durand (Ed.), *Kerogen: Organic matter from sedimentary rocks*: Editions Technip, Paris, 13-34.
- Epistalié, J.; Laporte, J. L.; Madec, M.; Marquis, F.; Leplat, P.; Paulet, J.; Boutefeu, F. 1977. *Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution*. Revue Institut Français du Pétrole v. 32, p. 23-42.
- Hashimoto A. T., Appi C.J., Soldan A.L., Cerqueira J.R. 1987. *O neo-Alagoas nas Bacias do Ceará, Araripe e Potiguar (Brasil): caracterização estratigráfica e paleoambiental*. Brás. Geoc., 17(2): p118-122.
- International organization for standardization (ISO) 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals*. ISO 7404-3:2009. Third edition. Geneva, Switzerland. 14p.
- Leonardi, G. & Borgomanero, G. 1981. Sobre uma possível ocorrência de *Omithischia* na Formação Santana, Chapada do Araripe (Ceará). Revista Brasileira de Geociências, **11**:1-4.
- MOURA, M.V. & BORGHI, L. *Análise das fácies siliciclásticas da parte superior da Formação Santana (baciado Araripe): caracterização de potenciais rochas-*

- reservatórios*. In: IBP CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. **Anais** CD-ROM.
- Neumann V. H. de M. L. 1999. *Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica y Diagénesis de los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses de lá Cuenca de Araripe (Nororeste do Brasil)*, Barcelona, 1999. (Tese de Doctorado) – Facultat de Geologia – Universitat de Barcelona, 225 p.
- Peters K.E. and Cassa M.R., 1994. *Applied source rock geochemistry*. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System From Source to Trap*, vol 60. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, pp. 93–120.
- Ponte F. C. & Appi C. J. 1990. *Proposta de Revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe*. In: Congresso Brasileiro de Geologia., 36. Natal, 1990, Anais... Natal, SBG. v.1, p.211 - 226.
- Ponte F. C & Ponte Filho F. C. 1996. *Evolução tectônica e classificação da Bacia do Araripe*. In: Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 4. Águas de São Pedro, 1996. Boletim... Rio Claro, UNESP / IGCE, p.123 - 133.
- Price L. I., 1971. *A presença de Pterosauria no Cretáceo Inferior da Chapada do Araripe, Brasil*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 43: 451-461.
- Price, L. 1973. *Quelônio Amphychelidia no Cretáceo Inferior do Nordeste do Brasil*. Revista Brasileira de Geociências, 3(2):84-95.
- Rand, H. M. & Manso, V. A. V. 1984. *Levantamento gravimétrico e magnetométrico da Bacia do Araripe*. In: Anais XXXIII Congr. Bras. Geol., Rio de Janeiro. 4:2011-2016.
- Schobbenhaus, C. & Campos, D.A. 1984. *A evolução da plataforma sul americana no Brasil e suas principais concentrações minerais*. In: Schobbenhaus, C; Campos, D. de Almeida; Derze, G.R.; Asmus, H.E., coord. *Geologia do Brasil: texto explicativo do Mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais*, escala 1:250.000. Brasília, DNPM/MME. p.9-53.
- Silva, M.A.M. 1983. *The Araripe Basin, Northeastern Brazil: Regional Geology and Facies Analysis of a Lower Cretaceous Evaporitic Depositional Complex*. EUA. 290 p. (Tese de Doutorado, Columbia University).
- Silva, M.A.M. 1988. *Evaporitos do Cretáceo da Bacia do Araripe: ambientes de deposição e história diagenética*. Bo/. Geoc. PETROBRAS, 2(1):53-63.
- Silva Santos, R. & Valença, J.G. 1968. *A Formação Santana e sua paleoictiofauna*. An. Academia brasileira de Ciências, 40(3):339-360.

- Small A. L. 1913. *Geologia e suprimento de água subterrânea no Ceará e parte do Piauí*. Insp. Obras Contra Secas, (Publicação nº25), 80p.
- Tyson, R. V. 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies Analysis*. London: Chapman & Hall, 615 p.

ANEXOS

03/01/2017

<https://www1.ufrgs.br/Posgraduacao/InformacoesAluno/HistoricoCurso.php?Cod=&Imprime=1>

Aluno



Jorge Danine de Oliveira Menezes

246261

Lista das atividades de ensino do aluno avaliadas pelo curso.

HISTÓRICO CURSO
GEOCIÊNCIAS - Mestrado Acadêmico - 03/03/2014

Período Letivo	Código	Disciplina	Créditos	Conceito	Situação
2014/02	GEB00121	PALEOCLIMATOLOGIA	2	C	Aprovado
2014/02	GEP00099	Petrologia Orgânica	5	A	Aprovado
2014/02	GEP92-56	T.E. em Geoquímica: Técnicas Analíticas Aplicadas a Geologia do Petróleo	2	A	Aprovado
2014/01	GEB00046	Análise estratigráfica	6	A	Aprovado
2014/01	GEB00044	Estratigrafia Avançada	4	C	Aprovado
2014/01	GEB00045	Fácies e Sistemas Depositionais	5	B	Aprovado
		Inglês em 31/05/2014	-	-	-

Totais

Créditos Cursados com Aprovação neste Curso: 24
 Total: 24