

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

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROLÓGICA DAS
ROCHAS RICAS EM MATÉRIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO
SERRA DA LAPA E MORRO DO CALCÁRIO, BACIA DO
SÃO FRANCISCO – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE
GERAÇÃO E ARMAZENAGEM DE GÁS NATURAL**

ALEXANDRE MAYDANA BAUMHARDT

ORIENTADOR – Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

Porto Alegre, 2020

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

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROLÓGICA DAS
ROCHAS RICAS EM MATÉRIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO
SERRA DA LAPA E MORRO DO CALCÁRIO, BACIA DO
SÃO FRANCISCO – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE
GERAÇÃO E ARMAZENAGEM DE GÁS NATURAL**

ALEXANDRE MAYDANA BAUMHARDT

ORIENTADOR – Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Marleny Blanco González – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dra Maria do Carmo Ruaro Peralba – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre, 2020

<https://sabi.ufrgs.br/servicos/publicoBC/ficha.php>

preencher ficha catalográfica para verso da folha de rosto

AGRADECIMENTOS

Queria agradecer muito à minha família por todo apoio incondicional e de todas as formas possíveis, a Eunice Pufal por toda a paciência e companheirismo ao longo dessa trajetória, aos colegas de laboratório pelos conselhos e disposição, em especial aos amigos Airan Lima da Rosa, Gustavo Collares, Marcos Rossetti, Tiago Morais, Diego Lyra e Pedro Sulzbach pela parceria em todos momentos, bons e ruins. Essa conquista também é de vocês.

Agradeço ao CNPQ pela bolsa referente ao processo 134103/2016-5

Agradeço aos professores Wolfgang Kalkreuth e Taís Freitas pela paciência e orientação.

Agradeço a FINEP/FUSP pelo apoio financeiro ao projeto, ao BDEP/ANP e CPRM pela disponibilidade de dados e amostras para realização deste trabalho.

RESUMO

A crescente demanda brasileira e mundial por energia, mais especificamente por gás natural nos últimos anos tornou a análise dos processos geoquímicos e petrológicos em rochas geradoras, e tidas também como possíveis reservatórios não convencionais, determinante. A bacia do São Francisco é uma unidade tectônica que inclui grande parte do Estado da Bahia e Minas Gerais. O Grupo Vazante situa-se na porção sudoeste da Bacia do São Francisco, representado por uma espessa sequência dolomítica-pelítica de origem marinha. Ao total 23 amostras de 3 diferentes poços do grupo vazante com Carbono Orgânico Total (COT) superior a 1% e atingindo até 13,44% foram submetidas à análises de Pirólise Rock-Eval, reflectância de pirobetume, adsorção de metano, análise elementar e difração de Raio X, com o objetivo de avaliar o potencial de geração e armazenagem de gás natural de rochas ricas em matéria orgânica. Baseado em resultados de pirolise Rock-Eval, mais especificamente o Índice de Hidrogênio e Oxigênio; a caracterização da Matéria Orgânica como Pirobetume e posterior reflectância, estas rochas são consideradas pós maduras, resultando em baixo ou inexistente potencial de geração de hidrocarbonetos nos poços estudados. Resultados preliminares de adsorção de metano indicam baixo potencial para armazenagem de gás natural.

Palavras-chaves: Bacia do São Francisco; Grupo Vazante; Geoquímica Pirobetume; Gás Natural.

ABSTRACT

The growing Brazilian and world demand for energy, more specifically for natural gas, has in recent years analyzed geochemical and petrological processes in source rocks, for the potential of non-conventional natural gas resources such as *shale gas*. The present study focusses on the São Francisco Basin, a tectonic unit that includes largely the state of Bahia and Minas Gerais. The Vazante Group is located in the southwestern portion of São Fransisco Basin, represented by a thick marine sequence-pelitic dolomite. A set of 23 samples from 3 different wells from the Vazante Group with Total Organic Carbon contents (TOC) above 1% and reaching up to 13.44% were submitted to Rock-Eval Pyrolysis, Pyrobitumen reflectance, methane adsorption, elemental analysis, and X-ray diffraction, aiming to evaluate sourcing potential and storage of natural gas from sedimentary rocks rich in organic matter. The results of Rock-Eval Pyrolysis, specifically Hydrogen and Oxygen Indices, associated with Pyrobitumen and high vitrinite equivalent (VE) values suggest that the organic matter in the rocks studied is overmature, resulting in low or nonexistent hydrocarbon source potential in the studied wells. Preliminary results from methane adsorption indicates low potential for natural gas storage.

Keywords: São Francisco Basin; Vazante Group; Geochemistry; Pyrobitumen; Natural Gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Localização dos poços estudados _____	9
Figura 2 Mapa Geológico delimitando a área da Bacia Intracratônica do São Francisco _____	10
Figura 3 Carta Estratigráfica da Bacia do São Francisco com ênfase no grupo do estudo _____	12
Figura 4 Coluna estratigráfica com destaque para as formações estudadas _____	13
Figura 5 Fluxograma da evolução térmica dos hidrocarbonetos _____	15
Figura 6 Fluxograma dos betumes sólidos e seus derivados, com ênfase nos pirobitumes _____	15
Figura 7 Diagrama esquemático do método manométrico para medidas de sorção de gás. (1) Evacuação de todo o sistema; (2) Preenchimento da célula de referência; (3) Fechamento da válvula 1 e equilíbrio térmico; (4) Abertura da válvula 2 para transferência do gás para a célula com amostra, início do processo de sorção; (5) Após o equilíbrio de pressão, fechamento da válvula 2 e replechimento da célula de referência. Repetição dos passos 3 e 5 até a pressão máxima desejada for alcançada. _____	20
Figura 8 Equipamento de Difração de Raios X utilizado _____	22
Figura 9 Relação entre o aumento da pressão e Adsorção de Metano de 4 amostras _____	29
Figura 10 Perfil esquemático correlacionando a profundidade com os parâmetros geoquímicos realizados referentes ao poço PSB – 05. _____	31
Figura 11 Perfil esquemático correlacionando a profundidade com os parâmetros geoquímicos realizados referentes ao poço PSB – 08. _____	32
Figura 12 Perfil esquemático correlacionando a profundidade com os parâmetros geoquímicos realizados referentes ao poço PSB - 09. _____	33
Figura 13 Diagrama de Van Krevelen de acordo com os valores de HI e OI. _____	35
Figura 14 Correlação entre a adsorção de metano e o COT das amostras analisadas. _____	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Estágios de maturação térmica da matéria orgânica _____	17
Tabela 2 Parâmetros que definem o tipo de querogênio e seus respectivos produtos _____	17
Tabela 3 Resultados de Carbono Orgânico Total (TOC) e Pirólise Rock-Eval de 23 amostras referentes a 3 poços. _____	23
Tabela 4 Resultados obtidos de Difração de Raios X apresentando os principais compostos encontrados de 23 amostras distribuídas em 3 poços. _____	25

*Tabela 5 Valores referentes as porcentagens de Nitrogênio - N%, Carbono - C%, Hidrogênio - H%, Enxofre - S%, Oxigênio - O% e Porcentagem de cinzas dos 3 poços estudados.*_____27

*Tabela 6 Resultados de análise petrológica realizados em pirobetume e convertidos para reflectância da Vitrinita*_____28

*Tabela 7 Resultados obtidos através da Adsorção de Metano de 4 amostras de 3 poços.*_____29

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM- *American Society for Testing and Materials*

BDEP- Banco de dados de exploração e produção

BRo – Reflectância do Pirobetume

CBM- Coalbed methane

CPRM- Companhia de Pesquisa de Recurso Minerais

CO₂- Dióxido de Carbono

COT- Carbono Orgânico Total DRX – Difração de Raio X

DIC- Detector de ionização de chama

EPE- Empresa de Pesquisa Energética

g- Gramas

GEUS- Geological Survey of Greenland and Denmark

GIXRD- Grazing incidence x-ray diffraction

H₂O- Água

H/C- Razão hidrogênio Carbono

IH- Índice de hidrogênio (mg HC/g COT)

IO- Índice de oxigênio

IP- Índice de produção

Km- Quilômetros

Ma- Milhões de anos

MG- Minas Gerais

mg HC- Miligramas de hidrocarboneto

mm- milímetros

MPa- Megapascal

N2 – Gás de nitrogênio

OI- *Oxygen index*

PDF- *Powder Diffraction File*

PI - *Production index*

PSB– Projeto Sondagem Bambuí

RVE- Reflectância da vitrinista equivalente

SO2 – Dióxido de Enxofre

S1- Quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na rocha

S2- Quantidade de hidrocarbonetos gerados durante o craqueamento da matéria orgânica

S3- Quantidade de dióxido de Carbono liberado pelo craqueamento do querogênio

Tmax- Temperatura máxima (°C)

TOC – *Total organic carbon*

UFRGS- Universidade Federal do Rio Grande do Sul

VE- *Vitrinite Equivalent*

°C- Graus Celcius

µm- Micrômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	7
1.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	8
1.3 ESTADO DA ARTE	8
1.3.1 <i>Localização</i>	8
1.3.2 <i>Bacia do São Francisco</i>	9
1.3.3 <i>Grupo Vazante</i>	11
1.3.4 <i>Formação Morro do Calcário e Serra da Lapa</i>	13
1.3.5 <i>Pirobetume</i>	14
1.4 METODOLOGIA	15
1.4.1 <i>Amostragem</i>	15
1.4.2 <i>Pirólise Rock-Eval e Carbono Orgânico Total</i>	16
1.4.3 <i>Reflectância de Pirobetume e Vitrinita Equivalente (VE)</i>	18
1.4.3.1 <i>Preparação das Amostras para análise óptica</i>	18
1.4.3.2 <i>Medidas de Reflectância</i>	18
1.4.4 <i>Adsorção de Metano</i>	19
1.4.5 <i>Análise elementar e Porcentagem de Cinzas</i>	20
1.4.6 <i>Difração de Raio X</i>	21
2 RESULTADOS	23
2.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E PIRÓLISE ROCK-EVAL	23
2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	24
2.3 ANÁLISE ELEMENTAR	26
2.4 REFLECTÂNCIA DA VITRINITA EQUIVALENTE	27
2.5 ADSORÇÃO DE METANO	28
3 DISCUSSÃO	30
3.1 QUÍMICA MINERAL	30
3.2 MATURAÇÃO	30
3.3 ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA	34
3.4 ARMAZENAGEM DE GÁS NATURAL	35
4 CONCLUSÃO	36
5 REFERÊNCIAS	38
6 APÊNDICE	43
7 CARTA DE SUBMISSÃO	55
8 ARTIGO	56

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O forte crescimento da demanda brasileira e mundial por energia, correspondeu a 12% da Oferta Interna de Energia em 2016 (MME, 2018). No âmbito de combustíveis fósseis, os progressos na produção e exploração do *shale gas* nos Estados Unidos têm potencial para modificar o quadro geopolítico mundial da energia, enquanto a confirmação das reservas de petróleo e gás do pré-sal no Brasil alteram o papel e a posição brasileira no cenário mundial da energia (EPE,2018).

A geração de gás natural no Brasil esteve até agora predominantemente associada ao petróleo principalmente devido à pesquisa e desenvolvimento da produção de hidrocarbonetos em campos marítimos (Koehler, 2012). A EPE prognostica a exploração de áreas mais propensas ao gás natural relacionado às bacias terrestres não convencionais. Segundo estimativas do estudo de Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050, a produção exclusiva dos recursos convencionais poderá alcançar 200 milhões de m³ /dia em 2050, aumentando em cerca de quatro vezes a produção presente, junto a produção de gás não convencional, o Brasil poderá atingir uma produção diária de até 450 milhões de m³ /dia em 2050 (EPE,2018).

Como resultado da melhor eficiência energética e menor quantidade de emissões de poluentes e gases do efeito estufa em comparação com outros combustíveis fósseis de avanços tecnológicos responsáveis pela diminuição no custo de produção e da diminuição das descobertas de reservatórios convencionais, o processo de geração e armazenamento de gás natural em rochas não convencionais e em Carvão (CBM) comumente relacionadas a baixas porosidades e permeabilidades, se tornou um importante alvo de estudo da indústria petrolífera (Reis, 2018).

Este estudo foca na Bacia Intracratônica do São Francisco por ser umas das maiores bacias sedimentares brasileiras terrestres e situar-se próxima a grandes centros urbanos com grandes demandas energéticas e provedoras de uma melhor infraestrutura, justificou geológica e financeiramente a realização de duas campanhas de pesquisas principais para hidrocarbonetos, uma pré quebra do

monopólio da Petrobras, nos anos 60, 70, 80 e outra após quebra do monopólio, de 2005 até o momento atual (Reis, 2018).

Para a obtenção de resultados, em que é cogitada a hipótese que o alto valor de Carbono Orgânico Total remanescente nas amostras poderiam resultar em rochas potencialmente geradoras e possíveis reservatórios não convencionais de gás, consideram-se análises petrográficas, geoquímicas e de adsorção de metano de poços referentes à Bacia do São Francisco.

1.2 Justificativa e Objetivos

As discussões sobre mudanças climáticas têm justificado pesquisas e investigações em diversas áreas, porém o maior desafio continua sendo a otimização da visão do futuro com mudanças nas tendências e nos paradigmas atuais.

A análise dos processos geoquímicos e petrológicos em rochas geradoras e tidas também como possíveis reservatórios não convencionais são determinantes para a melhor compreensão da diagênese, ambiente deposicional, evolução térmica, maturação da matéria orgânica e do sistema petrolífero, com o intuito de avaliar a qualidade do potencial de geração e armazenamento de hidrocarbonetos.

Esse trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de geração e armazenamento de gás natural de rochas ricas em matéria orgânica das Formações Serra da Lapa e Morro do Calcário, Bacia do São Francisco.

1.3 Estado da Arte

1.3.1 Localização

A área de estudo e conseqüente locação dos poços encontram-se inseridos na Bacia do São Francisco, mais especificamente na porção noroeste de Minas Gerais, entre a cidade de Paracatu (ao noroeste) e Vazante (ao sul), entre a rodovia federal BR-040 e a rodovia estadual MG-188. Os Poços PSB-05, PSB-08 e PSB-09 localizam-se respectivamente nas coordenadas 306575 E – 8063808 N, 311163,9 E – 8074115,9 N e 302096 E – 8083371,5 N (Figura 1).

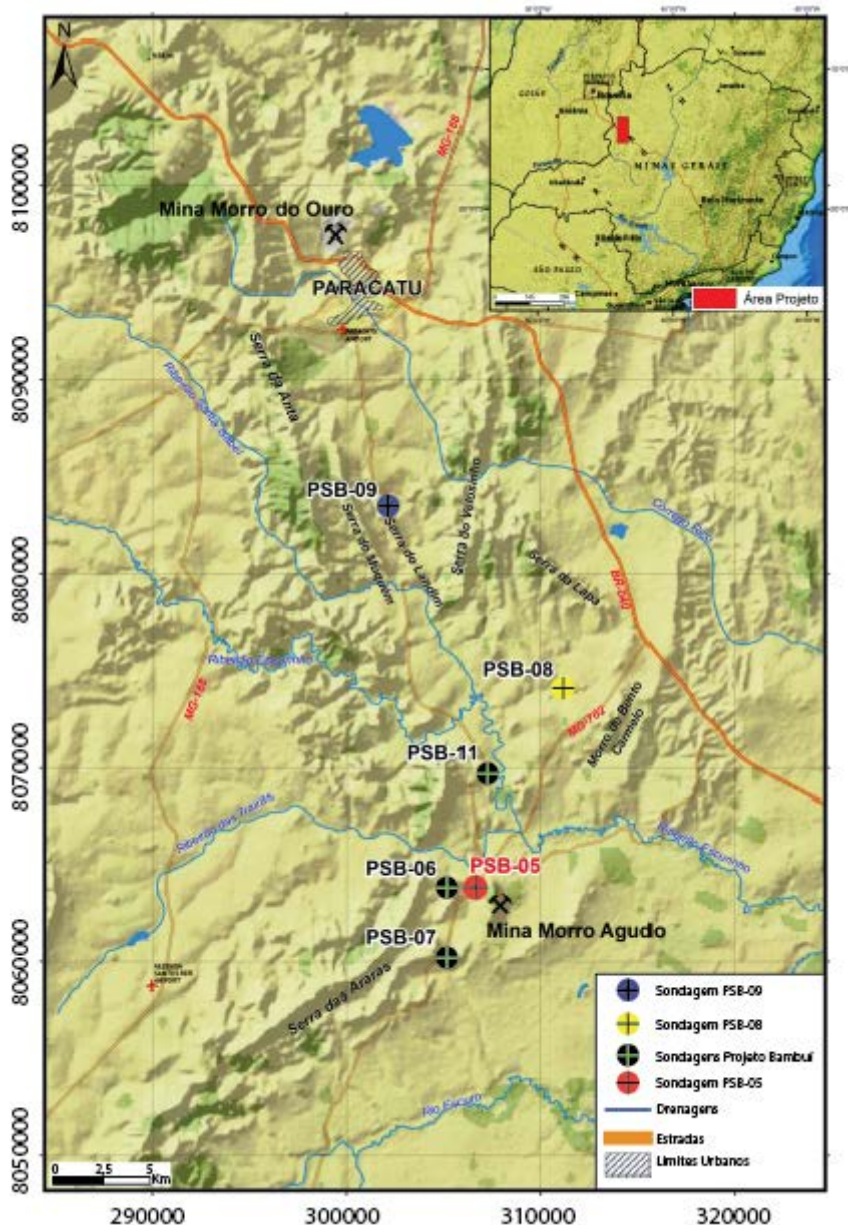


Figura 1 Localização dos poços estudados (modificado de DIAS & SOTERO, 2017)

1.3.2 Bacia do São Francisco

A Bacia do São Francisco é uma bacia Intracratônica Neoproterozóica que recobre o Cráton São Francisco e se estende ao longo de 370.000 Km² entre os estados de Minas Gerais e Bahia (Almeida, 1977; Alkmin, 2004; Dignart, 2013). Geologicamente limita-se a sudeste pela Faixa Araçuaí, a nordeste pelo Cráton do São Francisco, a norte pela Faixa Rio Preto e a oeste pela Faixa Brasília (Figura 2). Seus depósitos sedimentares recobrem o embasamento, composto de rochas granito-gnaissicas arqueanas e paleoproterozóicas referentes aos Supergrupos Rio das Velhas e Minas (Teixeira et al., 2000).

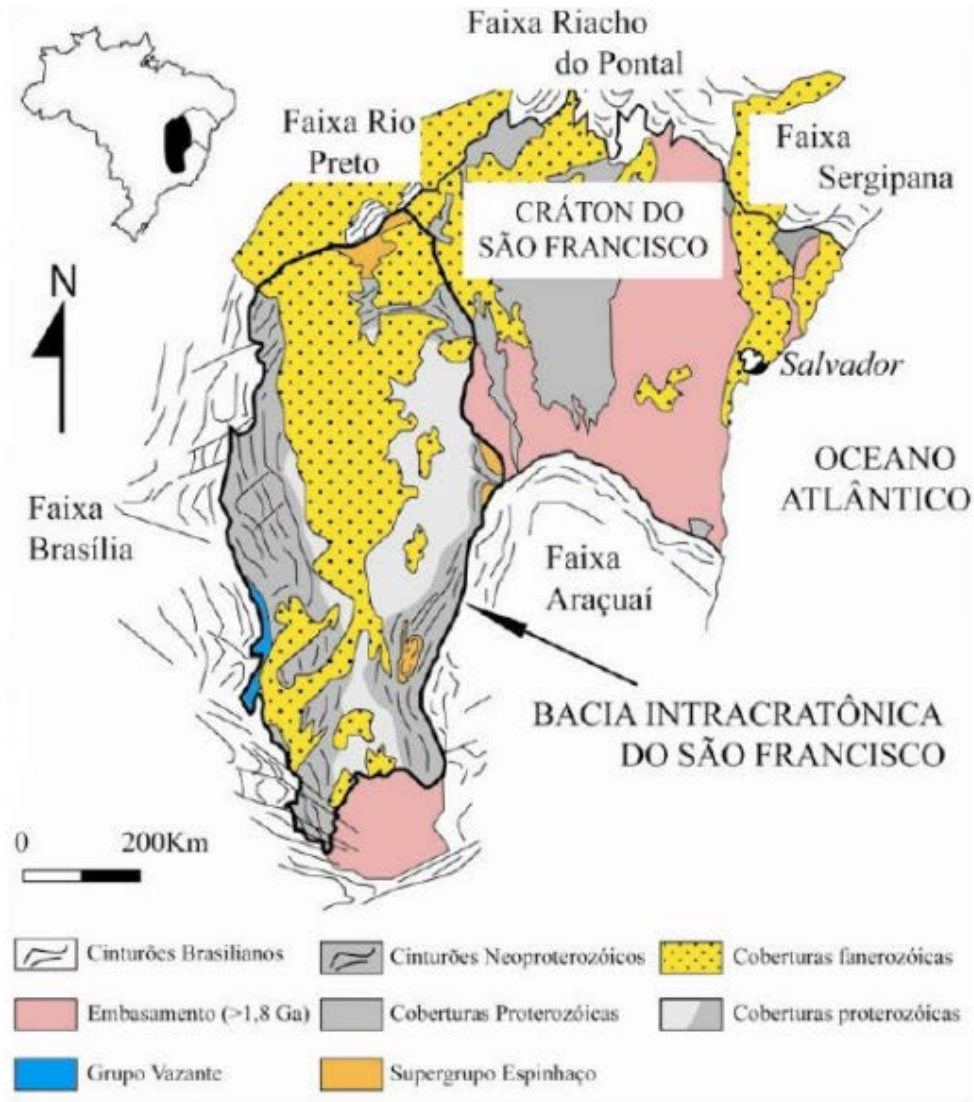


Figura 2 Mapa Geológico delimitando a área da Bacia Intracratônica do São Francisco (Retirado de Marques 2015)

Estes depósitos sedimentares são constituídos pelos Arenitos quartzosos Paleo-Mesoproterozóicos do Supergrupo Espinhaço, a Sequência pelítica carbonática de origem Meso-Neoproterozóica do Grupo Vazante, os carbonatos e pelitos Neoproterozóicos do Grupo Bambuí, sedimentos glaciais Paleozóicas do Grupo Santa Fé, rochas siliciclásticas do Grupo Areado, arenitos do Grupo Urucua e as rochas vulcânicas do Grupo Mata da Corda (Figura 2) (Uhlein et al., 1999; Alkmim and Martins-Neto, 2001, 2012; Castro and Dardenne, 2000; Fragoso et al., 2011; Campos and Dardenne, 1994; Sgarbi et al., 2001; Pimentel et.al., 2011).

1.3.3 Grupo Vazante

O Grupo Vazante está localizado na porção sudoeste da Bacia do São Francisco, limitado a oeste pela Faixa de dobramentos Brasília e se estendendo por até 300 Km no sentido Norte-Sul (Dardenne, 2000, 2001).

O modelo geotectônico de deposição do Grupo Vazante (Figura 3) ainda é alvo de controvérsias. Atualmente existem 4 modelos vigentes para sua idade e tectônica de deposição. Segundo Dardenne (2000), durante a colisão da Faixa Brasília com o Cráton do São Francisco houve uma rápida subsidência da bacia de antepaís em 790 Ma, indicando assim uma idade Neoproterozóica. Outro modelo, baseado em estudos geocronológicos e isotópicos através de isótopos de Neodímio foi proposto por Pimentel et al. (2011), afirmando que o Grupo Vazante havia sido depositado numa margem passiva de idade Mesoproterozóica correlata lateralmente ao Grupo Paranoá.

Misi et al. (2011, 2014) sugere como modelo estratigráfico e geotectônico, baseado em resultados de dados geocronológicos através de Re-Os fornecidos por Geboy et al. (2013) e valores isotópicos de Estrôncio, que o Grupo Vazante foi deformado por uma falha reversa, creditando idades Neoproterozóicas para as Formações basais (Santo Antônio do Bonito e Rocinha) e Mesoproterozóicas para as sucessões médias e superiores do Grupo Vazante.

Um quarto modelo é proposto por Alkmim & Martins-Neto (2012) onde o Grupo Vazante situa-se na base (Idade Toniana), enquanto o Grupo Bambuí encontra-se no topo, de I (Ediacarano) (Figura 3). Desta forma, o autor propõe colocar o Grupo Vazante dentro da Sequência Macaúbas, interpretado como sendo o correspondente estratigráfico do Grupo Macaúbas a leste com o Grupo Araçuaí. O rifteamento durante o Criogeniano teria resultado num mar do tipo golfo que separaria a península do continente Congo (Pedrosa-Soares et al, 2008), enquanto que um mar aberto se estenderia na porção a oeste da bacia.

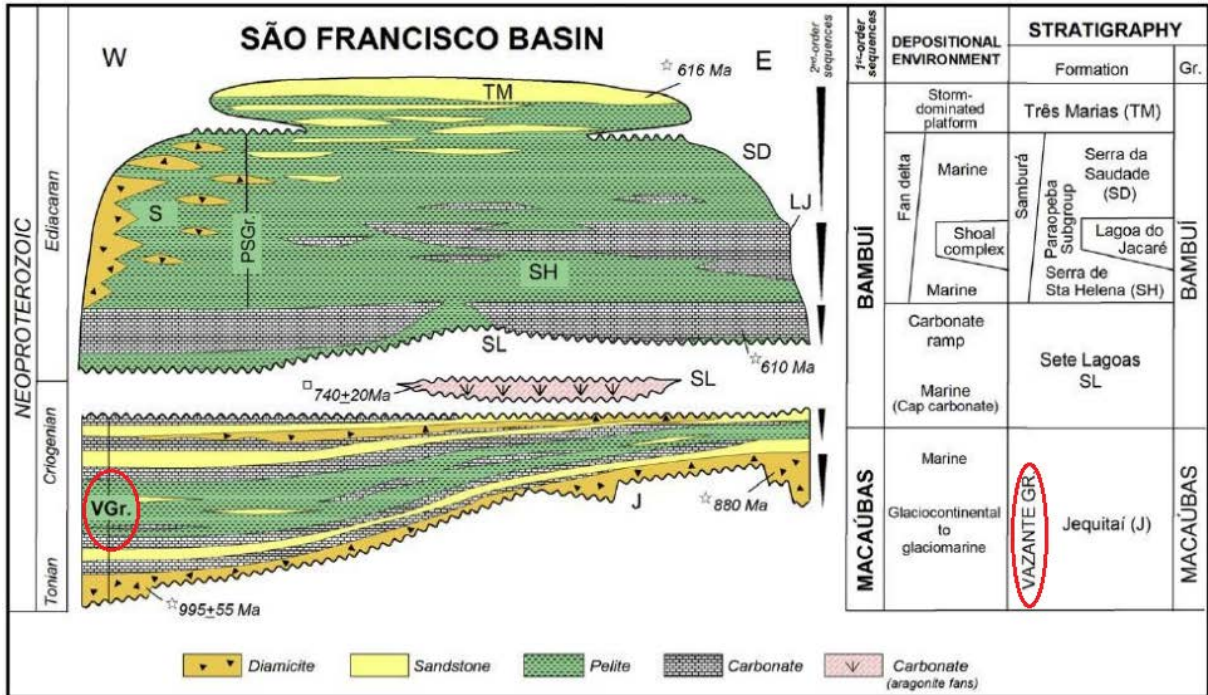


Figura 3 Carta Estratigráfica da Bacia do São Francisco com ênfase no grupo do estudo (Modificado de Alkmim & Martins-Neto, 2012).

O Grupo Vazante (Figura 3) consiste de uma Sequência Pelítica-Carbonática apresentando metamorfismo de Fácies Xisto-Verde, sendo dividido em sete formações de acordo com Dardenne (2001), da base para o topo: Santo Antônio do Bonito, Rocinha, Lagamar, Serra do Garrote, Serra do Poço Verde, Morro do Calcário e Serra da Lapa (figura 4).

Grupo	Formação	Membro	Coluna	Descrição
GRUPO VAZANTE	Serra da Lapa			Ardósias carbonatadas cinza Lentes de dolomitos Ardósias carbonatadas pretas
	Morro do Calcário	Pamplona Superior		Bioherma estromatolítico c/ fácies de brechas e dolarenitos
	Serra do Poço Verde	Pamplona Médio		Dolomitos rosados com esteiras nódulos de barita e gretas de ressecamento
		Pamplona Inferior		Ardósias cinza esverdeadas c/ intercalações de dolomitos rosados
		Morro do Pinheiro Inf.		Dolomitos cinza escuro c/ esteiras estromatolíticas e bird 's eyes
	Serra do Garrote			Dolomitos cinza claros a rosados c/ níveis de brechas e dolarenitos
	Serra do Garrote			Ardósias c/ raras lentes de quartzitos
	Lagamar	Sumidouro		Bioherma estromatolítico
		Arrependido		Calcários cinza escuros Brechas dolomíticas
	Rocinha			Conglomerados
				Ritmitos
Sto. Antônio do Bonito			Ardósias cinza escuras, piritosas e fosfatadas	
			Ritmitos	
			Intercalações de quartzitos, fosforitos, diamictitos e ardósias	

Figura 4 Coluna estratigráfica com destaque para as formações estudadas (Modificado de Souza, 2010)

A partir de altos valores de COT encontrado em intervalos de folhelhos pretos e margas, o Grupo Vazante e o Grupo Canastra seriam considerados como uma das rochas com maior potencial para geração de hidrocarbonetos da Bacia do São Francisco (Martins-Neto, 2005;2007;2009).

1.3.4 Formação Morro do Calcário e Serra da Lapa

A Formação Morro do Calcário é apresenta-se na porção superior do Grupo Vazante, sobreposta deposicionalmente aos dolomitos e ardósias da Formação Serra da Poço Verde e sotoposta deposicionalmente as ardósias carbonáticas da Formação Serra da Lapa (Figura 4). É caracterizada por uma sucessão carbonática estromatolítica compreendendo dolomitos estromatolíticos contendo biostromos e biohermas, doloruditos e dolarenitos oncolíticos e oolíticos (Dardenne, 2000). Na região da Mina do Agudo, a Formação Morro do Calcário atinge espessuras de aproximadamente 900 metros, compreendendo, dolomitos, dolarenitos, brechas dolareníticas, dolarenitos conglomeráticos ardósias carbonáticas e carbonosas com clastos dolimiticos e dolosiltitos (Dias and Sotero, 2017).

A Formação Serra da Lapa apresenta-se no limite superior do Grupo Vazante, sobreposta a as rochas carbonáticas-estromatolíticas da Formação Morro do Calcário e sotoposta aos diamictitos da Formação Jequitaiá, pertencente ao Grupo Bambuí (Misi et al., 2014). Na região entre a Serra do Landim, entre a Serra da Anta e a Serra de São Velosinho, aproximadamente 10 Km a sudeste de Paracatu, esta formação apresenta espessuras de até 700m e é constituída de Ardósias carbonáticas carbonosas com clastos dolomíticos, ritmitos arenosos carbonosos e ardósias carbonosas, dolomitos argilosos e dolarenitos com matéria orgânica (Dias and Sotero, 2017).

1.3.5 Pirobetume

O Pirobetume é caracterizado por ser um tipo de matéria orgânica sólida e amorfa. A decomposição de óleo em altas temperaturas através da reticulação molecular no estágio de metagênese resulta na geração de metano de baixo peso molecular e um resíduo rico em carbono de alto peso molecular e insolúvel em solventes orgânicos definido como Pirobetume (figura 5) (Hunt, 1979; Tissot and Welte, 1984). De acordo com Landis e Castaño (1995), Pirobetume consiste de um subgrupo de hidrocarbonetos sólidos com reflectância de betume maior que 0,7%. Pirobetumes pode ser divididos, segundo Abraham (1945) e Curiale (1986), em frações com razões H/C maiores que 1, denominados Ingramite e Albertite e razões H/C menores que 1 denominados Impsonite e U-nodules (figura 6).

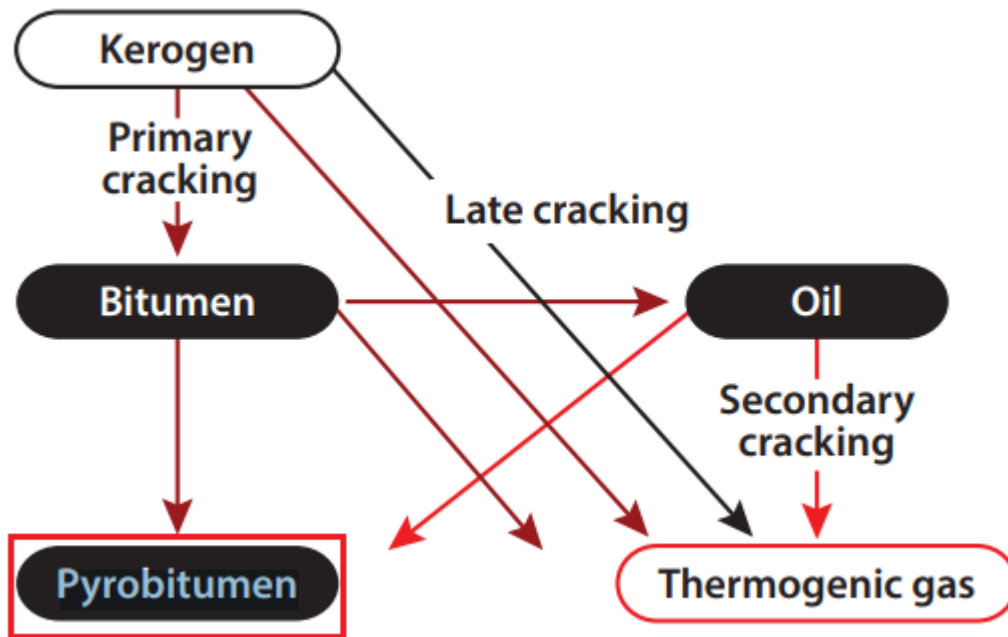


Figura 5 Fluxograma da evolução térmica dos hidrocarbonetos. (Retirado e modificado de BERNARD AND HORSFIELD, 2014)

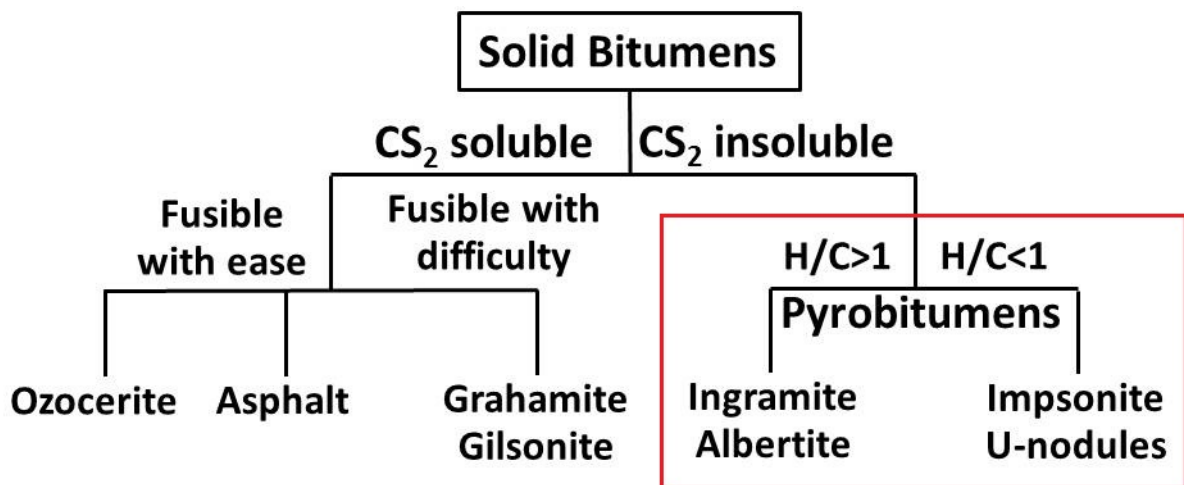


Figura 6 Fluxograma dos betumes sólidos e seus derivados, com ênfase nos pirobitumes (Modificado de ABRAHAM, 1945; CURIALE, 1986).

1.4 Metodologia

1.4.1 Amostragem

A partir de dados geoquímicos de COT recebidos do BDEP/ANP foram selecionadas 23 amostras de testemunho com valor igual ou superior a 1% de COT, seguindo critérios de potencial de Peters e Cassa (1994) de três poços pertencentes às Formações Serra da Lapa e Morro do Calcário (Dias and Sotero, 2017). A obtenção das amostras se deu através de liberação por parte da CPRM e posterior ida à litoteca da CPRM em Caeté-MG para amostragem dos testemunhos e envio

para o Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo localizado na UFRGS.

1.4.2 Pirólise Rock-Eval e Carbono Orgânico Total

A pirólise “*Rock Eval*” consiste em uma técnica analítica em que o processo de maturação da matéria orgânica é simulado em laboratório. Para esta análise foram enviadas aproximadamente 5g de cada amostra pulverizada (80 *mesh*) as quais foram colocadas no cadinho do equipamento HAWK e são aquecidas a uma taxa de 25°C por minuto, até atingir 550°C. Na parte superior do forno existe um divisor de fluxo, que separa em duas partes iguais os gases liberados durante o aquecimento da matéria orgânica contida nas amostras. Uma parte é conduzida para análise no detector de ionização de chama para medição de hidrocarbonetos, e a outra é conduzida a um sistema armazenador de dióxido de carbono (CO₂).

No Detector de Ionização são medidos os picos S1 e S2. O pico S1 é detectado a uma temperatura inferior a 300°C, e indica a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na rocha (mg HC/g rocha), ou seja, corresponde à quantidade de matéria de origem orgânica que pode ser extraída da rocha com a utilização de solventes orgânicos. O pico S2 é detectado em temperaturas entre 300 e 550°C, e representa a quantidade de hidrocarbonetos (mg HC/g rocha) gerados durante o craqueamento de matéria orgânica. O pico S3 corresponde à quantidade de dióxido de carbono liberada pelo craqueamento do querogênio (mg CO₂/g rocha) e é quantificado por um detector de condutividade térmica. A temperatura (T_{max}) medida no pico de máxima geração de hidrocarbonetos (S2) reflete o grau de evolução térmica da matéria orgânica, representando seu estágio de maturação.

O Índice de Produção (IP) é um indicador do processo de maturação da rocha, obtida a partir da relação S1/S1+S2, obtendo-se parâmetros de geração de hidrocarbonetos (tabela 1) (Peter and Cassa, 1994).

Tabela 1 Estágios de maturação térmica da matéria orgânica (Tissot and Welte, 1984; Peter and Cassa, 1994).

Tmax	IP	Maturidade	Ro(%)
< 435°C	<0,1	Imaturo	0,2 – 0,6
435-445°C	0,1- 0,15	Início da zona Madura	0,6 – 0,65
445°C- 450°C	0,25-0,40	Pico da maturação	0,65 – 0,9
450°C- 470°C	>0,40	Maturação tardia	0,9 – 1,35
>470°C	-	Pós Maduro	>1,35

Os resultados obtidos por Pirólise Rock Eval relacionados com os resultados de COT permitem a identificação do tipo de querogênio existente na amostra (Espitalié *et al.*, 1985, Tissot & Welte, 1984). Através desta análise são determinados parâmetros como Índice de Hidrogênio (IH), obtido a partir da razão entre S2 e COT (mg HC/g COT) e Índice de Oxigênio (IO), obtido pela razão S3 e COT. (mg CO2/g COT). Os valores destes dois indicadores, plotados no diagrama de Van Krevelen, caracterizam o Querogênio em Tipo I, II ou III (Peters e Moldovan, 1993) e tipo IV (Bujak *et al.*, 1977) fornecendo a qualidade da matéria orgânica presente na rocha, assim como seu produto, seja óleo ou gás (Peters e Moldovan, 1993), conforme a Tabela 2. O procedimento de análise de Rock Eval foi realizado pelo *GEUS*.

Tabela 2 Parâmetros que definem o tipo de querogênio e seus respectivos produtos (Peters e Moldovan, 1993).

Tipo de Querogênio	HI (mgHC/g COT)	Produto
I	>600	Óleo
II	300- 600	Óleo
II/ III	200- 300	Óleo e gás
III	50- 200	Gás
IV	<50	-

1.4.3 Reflectância de Pirobetume e Vitrinita Equivalente (VE)

1.4.3.1 *Preparação das amostras para análise óptica*

O primeiro passo na preparação consistiu na secagem das amostras em uma estufa com temperatura inferior a 40°C, sendo posteriormente moídas em um “tritador de mandíbulas” e peneiradas com malha inferior a 4,5mm. Estas amostras são quarteadas e divididas em sub-amostras, onde uma porção (20 gramas e com granulometria entre 0,25 e 0,80mm) será utilizada para confecção de plugs para análise petrológica (ASTM D2013/2013M-12, 2012) e outra será pulverizada para tamanho inferior a 200 mesh para análises químicas.

Os plugs foram confeccionados a partir da colocação de 20g de amostra num fundo de uma forma plástica untada com vaselina. A amostra é misturada com resina do tipo Epóxi (Araldite GY279) e endurecedor Aradur (HY951) contendo aproximadamente 20% do conteúdo de Araldite, que depois ficam secando e endurecendo por 24 horas em temperatura ambiente dentro de uma capela fechada e com exaustor para evitar absorção de umidade. Após o endurecimento, as amostras são retiradas da forma plástica e submetidas a um processo de lixamento (Prazis APL-4D) utilizando lixas de granulometria 400 µm, 600 µm e 1200 µm por 2 minutos em cada lixa, seguido de um banho de ultra som (Ultrasonic Cleaner – Unique) por outros 2 minutos e por fim são submetidas ao polimento através de uma politriz DP-10 da marca Panambra com aluminas Teclago 0,3 µm e 0,05 µm por 2 minutos cada, seguido de um banho de ultrassom entre cada polimento e pós polimento da alumina de 0,05 µm para retirada total da alumina da amostra.

1.4.3.2 **Medidas de Reflectância**

As medidas de reflectância foram realizadas em plugs, em luz branca refletida utilizando um microscópio óptico Leica DM6000 M com objetiva de 50x, utilizando óleo de imersão 518F. O padrão de reflectância utilizado para calibração do microscópio foi o de Ítrio-Alumínio-Granada, com %Rr = 0,895 (ISSO 7404/5,1984).

O software de análise foi o programa FOSSIL. Os equipamentos utilizados estão localizados no Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS.

A VE foi obtida através da conversão dos valores de Reflectância do Pirobetume (BRo) segundo fórmula matemática de Landis e Castaño (1995) em que:

$$VE = (BRo + 0,41) / 1,09$$

Foi utilizado a fórmula de Landis e Castaño (1995) devido a sua extensa amostragem, com idades variadas e valores de Reflectância variando entre 0,5% até 5%, similar aos valores encontrados neste estudo.

1.4.4 Adsorção de Metano

Foram selecionadas quatro amostras, sendo uma de dolomito e três de ardósia carbonática com variados valores de COT (1,25% - 13,44%) de dois poços as quais passaram pelo mesmo processo de preparação que amostras de carvão, segundo estudo de Weniger et al. (2010). As isotermas de excesso de adsorção de metano foram determinadas usando o método manométrico descrito por Krooss et al. (2002), Busch et al. (2004), Siemons e Busch (2007) e Gensterblum et al. (2009). A configuração experimental consiste em uma célula de aço inoxidável de aproximadamente 14cm³, um conjunto de válvulas acionadas por um atuador e um transdutor de pressão com pressão máxima de até 21.2 MPa, com uma precisão de 0,05% do valor de escala real (Figura 7). O volume entre as válvulas, incluindo o volume vazio do transdutor de pressão é usado como volume de referência (aproximadamente 2 cm³) e determinado pela expansão do Hélio em uma corrida de calibração. As células das amostras são equipadas com filtros de 2µm para impedir a entrada de partículas minerais das provenientes das amostras nas válvulas. Todo o dispositivo experimental é colocado em um forno com temperatura controlada.

As medidas de sorção neste estudo foram realizadas através da degaseificação por evacuação por 15 minutos a 1 mPa. Após o equilíbrio de umidade, as amostras foram transferidas para as células de sorção, seguidos da diminuição do tempo de evacuação para 5 a 10 minutos para assim evitar a perda de umidade. Posteriormente foi realizado o teste de vazamento usando Hélio a 10 mPa por 2 horas para garantir o equilíbrio térmico das amostras a uma taxa de vazamento de Hélio inferior a 5 mbar por hora. A seguir ocorre a determinação de volume vazio por expansão de Hélio, calculado usando o valor médio de 10 etapas de pressão variando de 1 a 10 mPa com desvio padrão de 0,05%. Além disso, nesta etapa a determinação do volume vazio fornece consequentemente o volume da

amostra, usada para calcular a densidade esquelética da amostra. Por fim foram utilizadas pressões variando entre 17 e 21.2 mPa aproximadamente.

As isotermas de sorção de metano, medidas a 35°C foram ajustadas seguindo a função de Langmuir:

$$n_{\text{ads}} = n_L \times p / (P_L + p)$$

Onde n_{ads} (cm^3 / g) é a quantidade adsorvida da substância na pressão p (mPa). P_L é pressão de Langmuir, que corresponde a pressão na qual metade dos locais de sorção estão preenchidos (monocamada), enquanto n_L (cm^3 / g) é a “quantidade de substância de Langmuir”, correspondente ao volume de Langmuir, indicando assim a quantidade adsorvida no preenchimento total da monocamada de Langmuir.

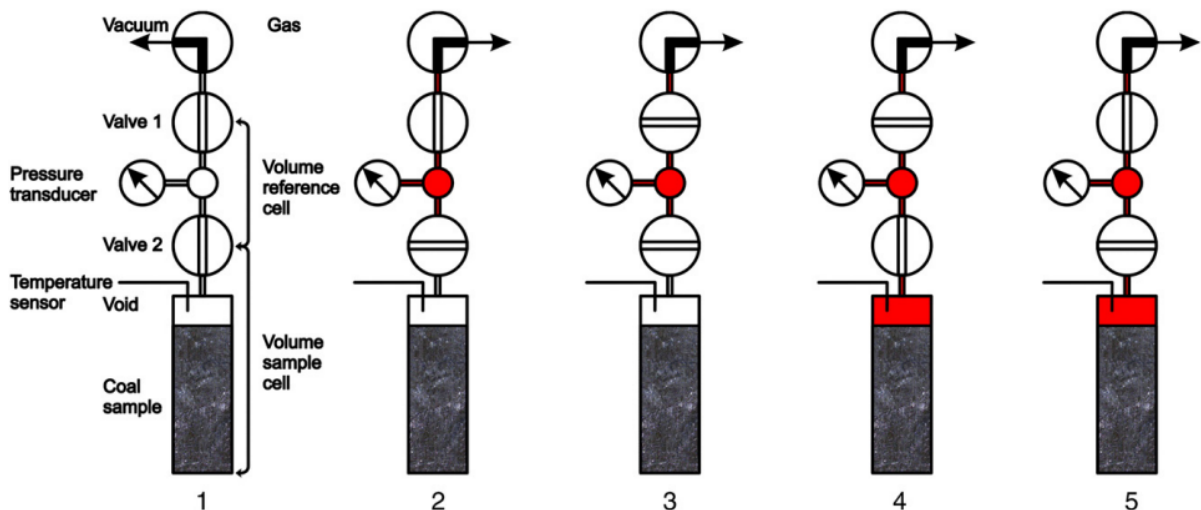


Figura 7 Diagrama esquemático do método manométrico para medidas de sorção de gás. (1) Evacuação de todo o sistema; (2) Preenchimento da célula de referência; (3) Fechamento da válvula 1 e equilíbrio térmico; (4) Abertura da válvula 2 para transferência do gás para a célula com amostra, início do processo de sorção; (5) Após o equilíbrio de pressão, fechamento da válvula 2 e repressurização da célula de referência. Repetição dos passos 3 e 5 até a pressão máxima desejada for alcançada (Siemons e Busch, 2007).

1.4.5 Análise elementar e Porcentagem de Cinzas

Elementos essenciais constituintes da matéria orgânica como Carbono, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio foram determinados através da Análise Elementar. Primeiramente foi retirado o Carbono inorgânico relacionado a carbonatos das amostras por dissolução em ácido clorídrico e água destilada. Posteriormente cada amostra passa por dois fornos onde é queimada em ambiente oxidante, sendo um deles de combustão com temperatura de 1150°C e outro de oxidação atingindo 850°C. Os gases produzidos destes processos são carregados através de uma

corrente de gás Hélio até um terceiro forno de redução, isolando por fim os gases N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 , possibilitando assim de serem quantificados. Essa mistura de gases formada é enviada para três colunas onde são detectados seus valores de condutividade térmica. Os valores em porcentagem dos elementos Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre são obtidos diretamente através deste processo, enquanto que a porcentagem de Oxigênio é obtida através da soma desses elementos somado a porcentagem de cinzas obtida subtraído de 100.

A cinza é constituída de resíduo inorgânico obtido como resíduo da ignição por combustão da amostra. De acordo com a norma ASTM D 3174 (1991). O procedimento consiste em levar a amostra ao forno de mufla, inicialmente a temperatura ambiente contendo aproximadamente 1g de amostra inserido num recipiente de porcelana (cadinho). O forno é aquecido gradualmente até atingir a temperatura de 500°C por 1 hora e depois a 750°C por duas horas. Durante o aquecimento a taxa de fluxo de ar se mantém entre 2-4 mudanças por minuto do volume relativo do forno. Por fim amostra é deixada resfriando e posteriormente é pesada novamente. A equação para o cálculo da porcentagem de cinzas se dá através da fórmula:

$$\% \text{ de Cinzas} = [(A-B) / C] \times 100$$

Onde:

A = Peso do cadinho +resíduos de cinza (pós aquecimento)

B = Peso do cadinho vazio

C = Peso da amostra (aproximadamente 1g)

1.4.6 Difração de Raio X

A análise de DRX é utilizada para determinar a mineralogia presente nas amostras de ardósia e ritmitos das Formações Serra da Lapa e Morro do Calcário. Raios X são ondas eletromagnéticas acompanhadas por um campo elétrico flutuante, assim um elétron de um átomo é excitado por esse campo influenciado pelos raios X, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas. Segundo Formoso (1984), a combinação coerente dessas ondas chama-se difração.

Foi realizada a difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD – grazing incidence x-ray diffraction). Neste processo, o feixe incidente (α) tem um ângulo de incidência que varia de 0,5 a 5°, e o detector é girado por um ângulo β (igual a $2\theta - \alpha$). A configuração Seemann-Bohlin controla o difratômetro e, para a medição o braço do detector é movimentado, enquanto a amostra está fixa em um porta-amostra que permite sua rotação diante do feixe incidente. Os difratogramas são representados com picos de ângulo 2θ e após analisados por um banco de dados do Powder Diffraction File (PDF) para identificação de fases minerais.

O equipamento que foi utilizado, pertencente ao Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS, é da marca Shimadzu, modelo XRD6000 (figura 8) com tubo de cobre, utilizando ângulo de incidência rasante.



Figura 8 Equipamento de Difração de Raios X utilizado (retirado de Collares 2015)

2 RESULTADOS

2.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval

A avaliação do COT é o primeiro passo para caracterizar rochas geradoras, em que valores acima de 1% são consideradas potencialmente boas (Peters and Cassa, 1994). A partir de dados geoquímicos de COT recebidos do BDEP/ANP e posteriormente re analisados no *GEUS*, foram selecionadas 23 amostras com valor igual ou superior a 1%, conforme apresentado na tabela 3, referentes a 3 poços pertencentes as Formações Serra da Lapa e Morro do Calcário (Dias and Sotero, 2017).

Conforme resultados de Pirólise Rock-Eval obtidos e indicados na tabela 3, no poço PSB 05 apresentaram valores de S1 entre 0,02 e 0,04, S2 entre 0,02 e 0,23, HI variando de 0,00 a 7,00, OI de 15 a 47 e PI de 0,15 a 0,50. No poço PSB 08, valores de S1 variam de 0,02 a 0,04, S2 de 0,02 a 0,07, HI de 0,00 e 3,00, OI entre 10,00 e 30,00 e PI entre 0,33 e 0,60. Em relação ao poço PSB 09, S1, S2, HI e PI apresentam valores ligeiramente maiores em comparação aos poços anteriores, enquanto que valores de OI apresentam decréscimo em relação ao PSB 05 e PSB 08.

Tabela 38 Resultados de Carbono Orgânico Total (TOC) e Pirólise Rock-Eval de 23 amostras referentes a 3 poços.

Well	Formation	Depth (m)	Sample	TOC (%)	S1 (mg HC/g)	S2 (mg HC/g)	S3 (mg Hc/g)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO2/g TOC)	PI
PSB 05	Morro do Calcário	521,9	18-139	1,71	0,03	0,05	0,52	2,00	30,00	0,38
		527,09	18-141	1,95	0,04	0,05	0,81	2,00	41,00	0,44
		548,09	18-142	3,4	0,04	0,07	0,65	1,80	19,00	0,36
		582,5	18-143	2,49	0,02	0,03	0,36	0,77	14,00	0,40
		590,9	18-145	3,07	0,04	0,23	1,46	7,00	47,00	0,15
		610,5	18-146	1,25	0,02	0,04	0,58	2,00	46,00	0,33
		615,59	18-148	3,23	0,02	0,02	0,49	0,00	15,00	0,50
		641,09	18-151	1,81	0,02	0,02	0,52	0,00	28,00	0,50

Well	Formation	Depth (m)	Sample	TOC (%)	S1 (mg HC/g)	S2 (mg HC/g)	S3 (mg Hc/g)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO2/g TOC)	PI
PSB 08	Serra da Lapa	376,79	18-154	1,98	0,04	0,07	0,49	3,00	24,00	0,36
		383,39	18-155	4,94	0,02	0,02	0,95	0,00	19,00	0,50
		387,79	18-157	2,28	0,03	0,05	0,5	2,00	21,00	0,38
		396,6	18-158	2,98	0,02	0,04	0,51	1,03	17,00	0,33
		500,1	18-159	5,69	0,03	0,02	0,84	0,00	14,00	0,60
		506,6	18-161	1,6	0,02	0,03	0,49	2,00	30,00	0,40
		518,5	18-164	4,36	0,02	0,04	0,47	0,00	10,00	0,33
		525,7	18-165	4,51	0,02	0,02	0,49	0,00	10,00	0,50
PSB 09	Serra da Lapa	438,79	18-168	2,17	0,09	0,07	0,36	3,00	16,00	0,56
		541,79	18-175	2,53	0,07	0,03	0,4	1,00	15,00	0,70
		819,4	18-218	2,74	0,18	0,15	0,37	5,00	13,00	0,55
		939,09	18-235	9,85	0,05	0,15	0,59	0,56	5,00	0,25
		981,9	18-238	4,96	0,18	0,18	0,49	3,00	9,00	0,50
		1012,4	18-244	4,33	0,18	0,31	0,63	7,00	14,00	0,37
		1014,59	18-245	13,44	0,09	0,25	0,53	0,93	3,00	0,26

2.2 Difração de Raios X

A mineralogia das amostras dos poços PSB 05 (Morro do Calcário), PSB 08 e PSB 09 (Serra da Lapa) foram determinadas através da Difração de Raios X. (Difratogramas no Apêndice A).

Em relação ao poço PSB 05, a mineralogia predominante é constituída de Quartzo, Ilita, Pirita, Clinocloro e Dolomita. No poço PSB 08 ocorre a predominância de Quartzo, Ilita, Pirita, Clinocloro.e Microclínio, enquanto que no PSB 09 ocorrem predominantemente Quartzo, Ilita, Pirita e Clinocloro. Pontualmente observa-se também em todos os poços a presença de Muscovita e do mineral Brushita (Fosfato tipicamente relacionado a condições de baixo pH através da reação de soluções ricas em fosfato com calcitas e argilas (Tabela 4).

Tabela 4 Resultados obtidos de Difração de Raios X apresentando os principais compostos encontrados de 23 amostras distribuídas em 3 poços.

Well	Sample	Quartz	Dolomite	Illite	Muscovite	Pyrite	Microcline	Clinchlore	Brushite
PSB 05	18-139	X		X		X			
	18-141	X			X	X			
	18-142	X	X	X			X	X	
	18-143	X		X		X		X	X
	18-145	X	X	X		X		X	X
	18-146	X	X	X		X		X	
	18-148	X		X	X	X			
	18-151	X		X		X			X
PSB 08	18-154	X	X	X				X	X
	18-155	X		X		X	X	X	
	18-157	X		X				X	X
	18-158	X		X	X	X	X	X	
	18-159	X			X	X		X	X
	18-161	X		X	X	X	X	X	
	18-164	X	X	X				X	
	18-165	X		X		X	X	X	

Well	Sample	Quartz	Dolomite	Illite	Muscovite	Pyrite	Microcline	Clinochlore	Brushite
PSB 09	18-168	X		X		X	X	X	
	18-175	X	X	X	X		X		
	18-218	X		X		X		X	
	18-235	X	X	X				X	
	18-238	X		X				X	X
	18-244	X		X		X		X	X
	18-245	X		X		X		X	X

2.3 Análise Elementar

De acordo com os resultados obtidos e mostrados na Tabela 5, valores de Nitrogênio variam percentualmente de 0,10 a 0,13 para o poço PSB 05, 0,25 a 0,32 no poço PSB 08 e 0,06 a 0,36 no poço PSB 09. Porcentagens de Carbono no poço PSB 05 variam de 1,80 a 4,32, enquanto que no poço PSB 08 estão entre 1,63 e 5,99 e no poço PSB 09 variam de 2,14 a 13,67. Teores de Hidrogênio apresentam os maiores valores no poço PSB 08, seguido do poço PSB 05 e PSB 09. Teores de Enxofre apresentam valores médios maiores também no poço PSB 05, PSB 08 e PSB 09 respectivamente, relacionados a presença de Pirita.

Teores de Oxigênio calculados apresentam valores médios maiores no poço PSB 08, PSB 09 e PSB 05 respectivamente. Porcentagens de cinzas encontradas nos 3 poços variam de 91,31 a 93,82 no poço PSB 05, de 87,89 a 91,67 no poço PSB 08 e no poço PSB 09 de 85,87 a 94,70 (Tabela 5).

Tabela 5 Valores referentes as porcentagens de Nitrogênio - N%, Carbono - C%, Hidrogênio - H%, Enxofre - S%, Oxigênio - O% e Porcentagem de cinzas dos 3 poços estudados.

Well	Samples	N%	C%	H%	S%	O%	Porcentagem de cinzas
PSB 05	18-139	0,11	1,86	0,29	4,75	1,40	91,60
	18-141	0,10	1,80	0,29	2,59	1,40	93,82
	18-142	0,11	4,32	0,28	0,78	1,57	92,94
	18-143	0,10	2,88	0,43	1,11	2,61	92,86
	18-145	0,13	4,28	0,47	2,06	1,75	91,31
	18-146	0,11	2,52	0,44	2,17	1,86	92,91
	18-148	0,12	3,26	0,32	2,12	2,22	91,97
	18-151	0,12	2,05	0,31	2,07	1,84	93,61
PSB 08	18-154	0,26	2,46	0,60	1,60	3,74	91,34
	18-155	0,32	5,25	0,45	0,44	3,63	89,92
	18-157	0,25	2,72	0,36	1,63	3,37	91,67
	18-158	0,25	3,16	0,35	2,59	3,58	90,07
	18-159	0,32	5,99	0,49	1,49	3,82	87,89
	18-161	0,28	1,63	0,35	1,80	2,70	93,25
	18-164	0,27	5,08	0,39	0,55	3,22	90,49
	18-165	0,25	5,10	0,47	1,57	4,39	88,21
PSB 09	18-168	0,33	2,14	0,41	2,35	3,47	91,29
	18-175	0,06	2,95	0,17	0,70	1,42	94,70
	18-218	0,22	2,64	0,27	6,36		90,69
	18-235	0,14	10,96	0,30	0,62	2,11	85,87
	18-238	0,09	5,60	0,15	0,41	0,78	92,97
	18-244	0,10	6,94	0,12	0,36	1,66	90,83
	18-245	0,25	13,67	0,30	1,26	4,01	80,51

2.4 Reflectância da Vitrinita Equivalente

Resultados de VE, relacionadas com BRo medido são mostradas na tabela 6. De forma geral, a conversão da Reflectância de Pirobetume para Vitrinita resulta em valores de reflectância maiores. Não foram identificados pirobetumes em condições de análise de reflectância nas amostras 18-139 do poço PSB 05 e 18-154, 18-157 e 18-161 do poço PSB 08. Valores de VE variam de 1,71 a 2,70 no poço PSB 05, de 1,76 a 2,58 no poço PSB 08 e de 1,48 a 4,94 no poço PSB 09.

Tabela 6 9 Resultados de análise petrológica realizados em pirobetume e convertidos para reflectância da Vitrinita, de acordo com Landis & Castaño (1995).

Well	Sample	B _{Ro} (%)	VE (%)
PSB 005	18-141	1,45	1,71
PSB 005	18-142	1,76	1,99
PSB 005	18-143	2,35	2,53
PSB 005	18-145	1,73	1,96
PSB 005	18-146	1,78	2,01
PSB 005	18-148	2,53	2,70
PSB 005	18-151	1,95	2,16
PSB 008	18-155	1,64	1,88
PSB 008	18-158	2,41	2,58
PSB 008	18-159	2,04	2,25
PSB 008	18-164	1,51	1,76
PSB 008	18-165	1,65	1,89
PSB 009	18-168	1,71	1,95
PSB 009	18-175	2,14	2,34
PSB 009	18-218	1,26	1,53
PSB 009	18-235	1,21	1,48
PSB 009	18-238	1,38	1,64
PSB 009	18-244	4,45	4,46
PSB 009	18-245	4,97	4,94

2.5 Adsorção de Metano

Resultados de Adsorção de Metano foram obtidos de 4 amostras, 3 delas sendo ardósias carbonáticas e 1 caracterizada como ritmito arenoso, todas com diferentes valores de COT nos 3 poços estudados, com o objetivo de analisar o poder de adsorção de metano de acordo com o conteúdo orgânico destas rochas. Pressões medidas variaram de 0 a 21,2 MPa, enquanto que as medidas de sorção (cm^3 / g) variaram de 0,15 a 0,41 na amostra 18-146, 0,28 a 0,88 na amostra 18-155, 1,22 a 2,21 na amostra 18-235 e 1,52 a 2,86 na amostra 18-245 (tabela 7 e Figura 9).

Tabela 7 10 Resultados obtidos através da Adsorção de Metano de 4 amostras de 3 poços.

PSB 05			PSB 08			PSB 09					
18-146			18-155			18-235			18-245		
Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)	Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)	Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)	Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)
1,765	0,151		1,404	0,283		2,142	1,227	9,85	1,415	1,529	
3,370	0,229		2,652	0,438		3,811	1,631	9,85	2,870	2,157	
4,855	0,277		3,717	0,546		4,919	1,815	9,85	4,261	2,499	
6,226	0,318		4,589	0,631		5,653	1,919	9,85	5,574	2,690	
7,504	0,354		7,163	0,740		9,001	2,126	9,85	6,809	2,798	
8,697	0,375		9,274	0,814	4,94	11,219	2,191	9,85	7,970	2,855	
9,820	0,389		10,967	0,861		12,721	2,204	9,85	9,065	2,866	
10,883	0,387		12,271	0,888		13,738	2,218	9,85	10,107	2,855	
11,886	0,411		15,345	0,866		17,042	2,113	9,85	11,065	2,847	
12,844	0,403	1,25	17,777	0,855		19,432	2,008	9,85	11,979	2,798	13,44
13,753	0,406		19,648	0,862		21,160	1,950	9,85	12,846	2,764	
14,620	0,418		21,077	0,847					13,676	2,701	
15,454	0,415								14,469	2,641	
16,245	0,405								15,226	2,588	
16,998	0,399								15,947	2,535	
17,710	0,419								16,640	2,475	
18,395	0,398								17,581	2,378	
19,057	0,375								19,005	2,216	
19,673	0,397										

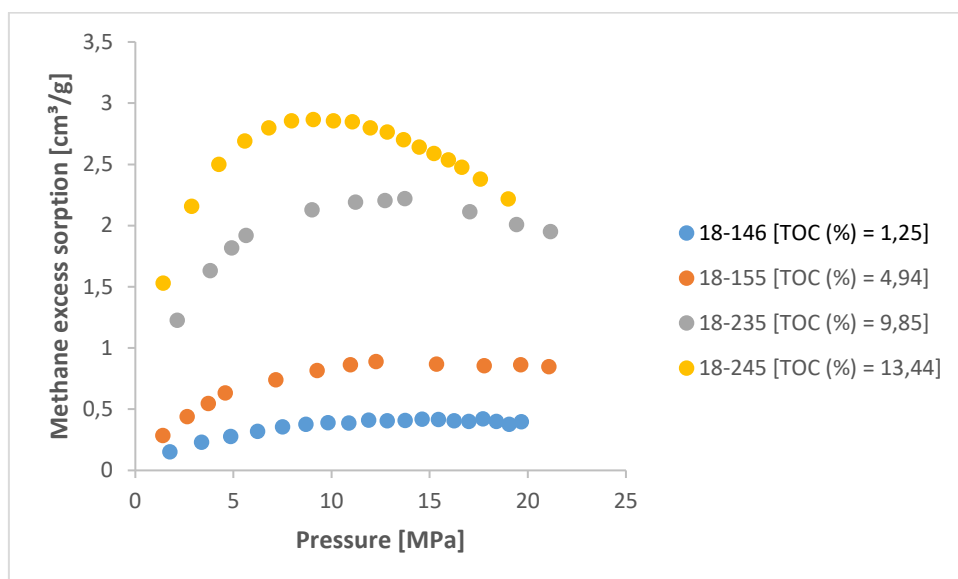


Figura 9 Relação entre o aumento da pressão e Adsorção de Metano de 4 amostras.

3 DISCUSSÃO

3.1 Química Mineral

Com o aumento do soterramento e por consequência do aumento da temperatura, ocorre a ilitização das esmectitas, e acima de 290°C, a substituição de ilitas por muscovita, relacionando-a com a transição entre diagênese e anquimetamorfismo (Boles and Franks, 1979). A predominância de compostos minerais nas amostras da Formação Morro do Calcário e Serra da Lapa como Quartzo, Ilita, Dolomita, Pirita e Clinocloro e a presença pontual de muscovita corroboram a descrição das amostras do poço PSB 05 como sendo Ardósias carbonáticas e carbonosas com lentes dolomíticas, em concordância com descrições e caracterizações realizadas por Dardenne (2000) e redescritas por Dias e Sotero(2017). Em relação ao poço PSB 08 e 09, a predominância de minerais como Quartzo, Ilita, Clinocloro, Pirita e Microclínio corroboram as definições de Guimarães (1997), Campos (2012) e redescritas por Dias e Sotero (2017), como sendo Ritmitos Arenosos Carbonosos e Ardósias Carbonáticas Carbonosas. A identificação da pirita em praticamente todas as amostras analisadas na Difração de Raios X está diretamente relacionada a presença de Enxofre identificada através da Análise Elementar.

3.2 Maturação

O grau de maturação é um dos fatores de relevância para avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos de uma rocha supostamente geradora. A análise dos resultados obtidos de Pirólise Rock-Eval e associados a VE convertida da Reflectância do Pirobetume, nos indicam a maturação e conseqüentemente seu potencial de geração de hidrocarbonetos. Baixos valores de IH, OI e PI, associados a valores acima de 1,5 de VE, indicam um alto grau de maturação, sendo estas assim classificadas como pós maduras (Peters and Cassa, 1994), não observando-se um trend acentuado do aumento de S1, S2, PI e VE com o aumento da profundidade nos 3 poços estudados (figuras 10,11 e 12).

Well PSB 05 - MG

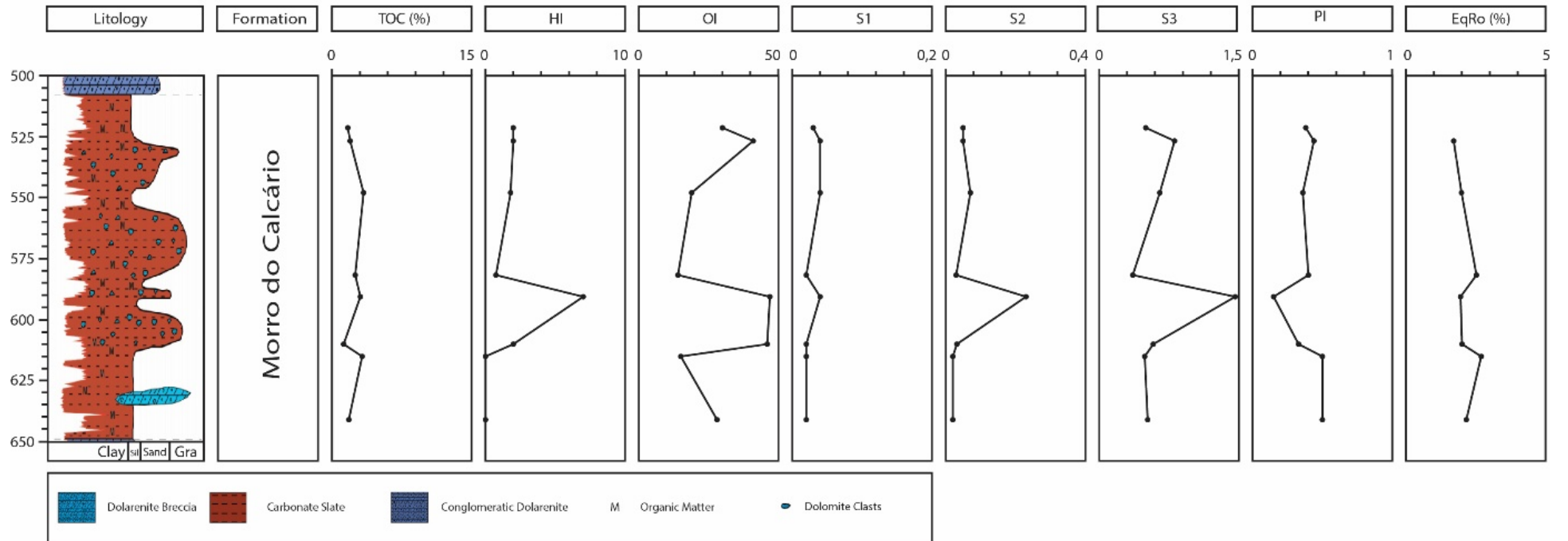


Figura 10 Perfil esquemático correlacionando a profundidade com os parâmetros geoquímicos realizados referentes ao poço PSB – 05 (Modificado de Dias & Sotero, 2017).

Well PSB 08 - MG

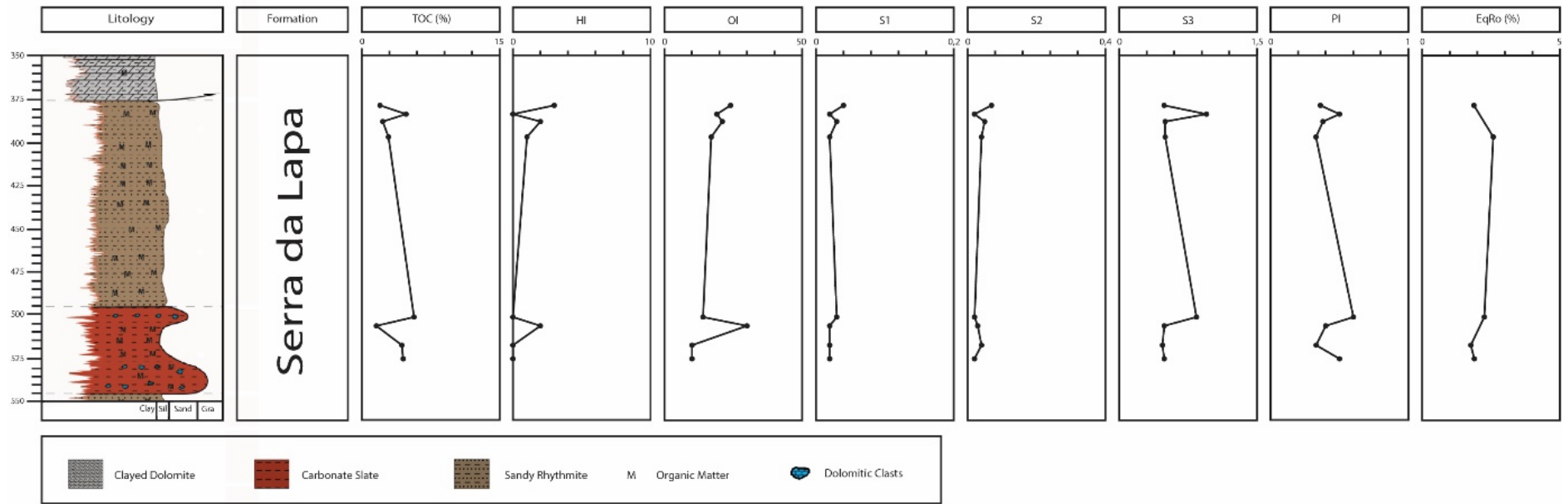


Figura 11 Perfil esquemático correlacionando a profundidade com os parâmetros geoquímicos realizados referentes ao poço PSB – 08 (Modificado de Dias & Sotero, 2017).

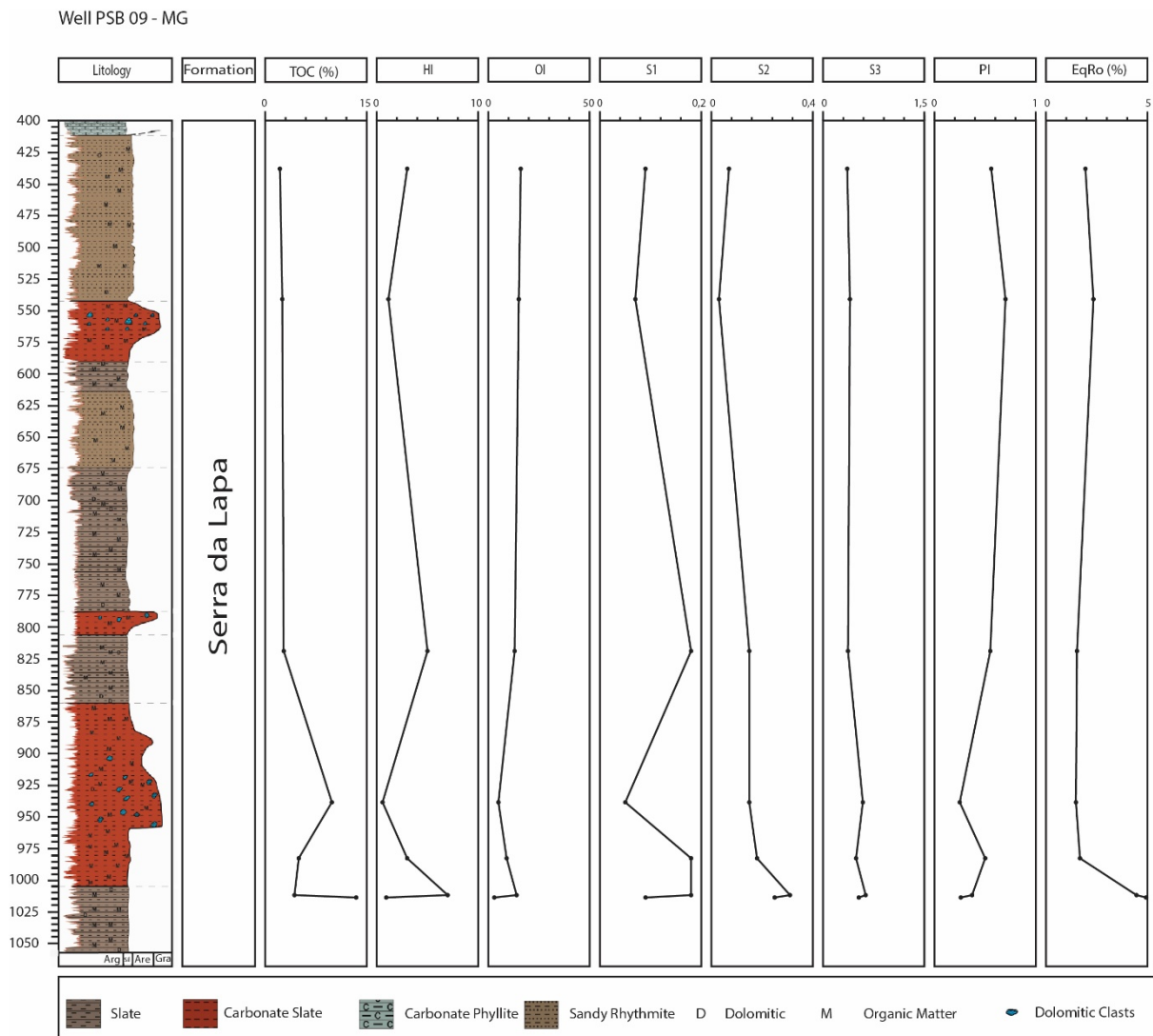


Figura 12 Perfil esquemático correlacionando a profundidade com os parâmetros geoquímicos realizados referentes ao poço PSB – 09 (Modificado de Dias & Sotero, 2017).

3.3 Origem da Matéria Orgânica

A identificação da Origem da Matéria Orgânica relacionada ao tipo de Querogênio é importante para avaliar o potencial gerador de hidrocarbonetos de uma rocha. Através da plotagem dos resultados de HI e OI no diagrama de Van Krevelen (figura 13), as mesmas situam-se predominantemente dentro do campo do Querogênio tipo III. No entanto, estudos de Datação indicam idades entre 0,8 Ga (Bertoni et al., 2014; Rodrigues et al., 2012), período geológico a qual ainda não existiam plantas terrestres (Lenton et al., 2012), havendo apenas algas e microorganismos como fonte de matéria orgânica, impossibilitando assim a presença deste tipo de Querogênio.

Estes baixos valores de HI e OI, relacionados a VE são interpretados como sendo resultado de uma rocha que se encontra num estágio pós maturo, em que há potencial de geração e presença de hidrocarbonetos muito baixa.

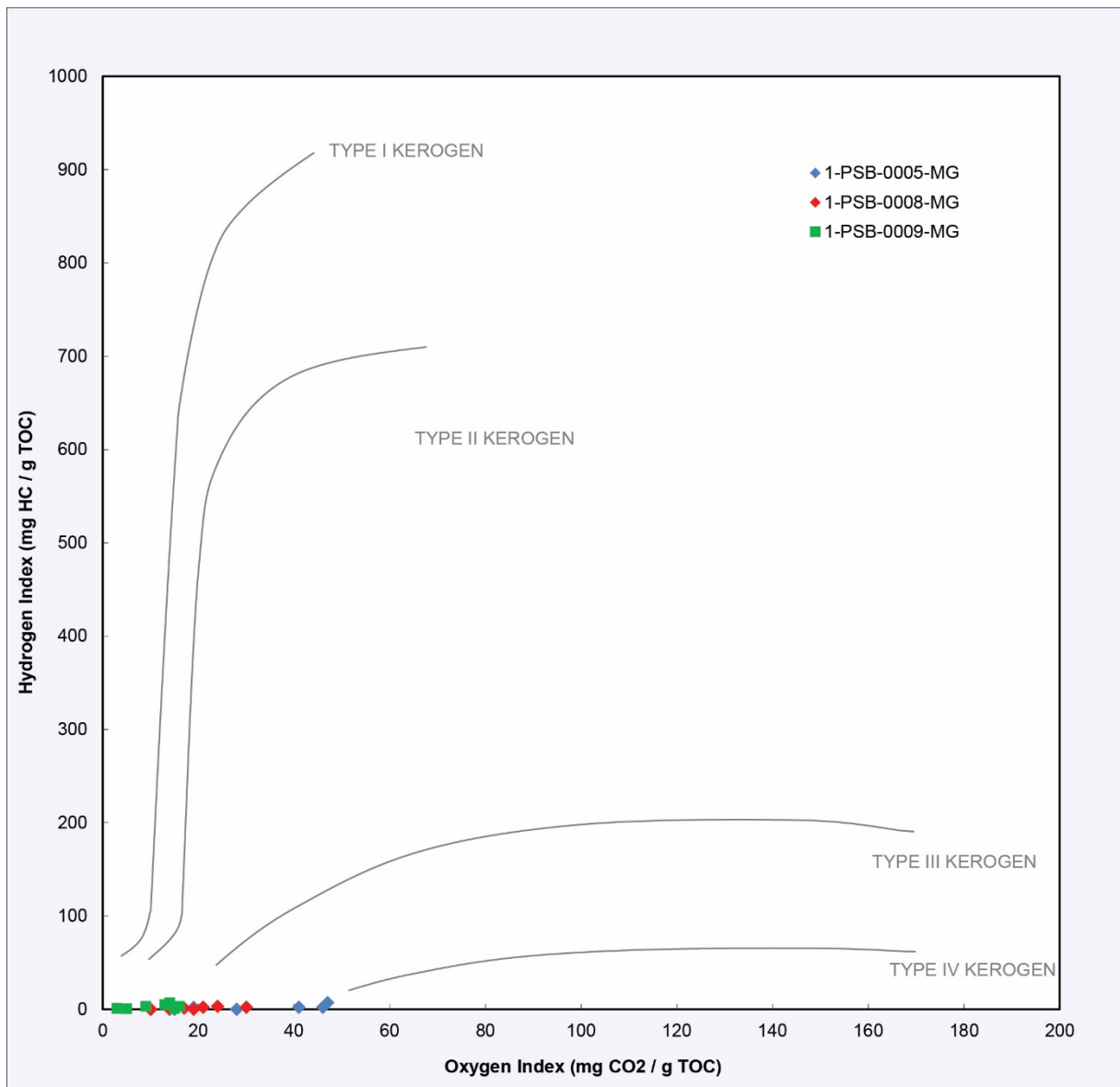


Figura 13 Diagrama de Van Krevelen de acordo com os valores de HI e OI.

3.4 Armazenagem de Gás Natural

A partir dos resultados obtidos da sorção de metano de amostras de ardósias carbonáticas e ritmito arenoso, observou-se que uma relação diretamente proporcional entre o TOC e o poder de adsorção e conseqüentemente inversamente proporcional a quantidade de matéria mineral das amostras analisadas (Figura 14). Estas interpretações corroboram com estudos de Lamberson and Bustin (1993); Mastalerz et al., (2004); Chalmers and Bustin, (2007); Weniger et al.,(2010) e podem ser justificadas pela presença de microporosidades adsorventes na matéria orgânica (Krooss et al., 2002).

Conforme a figura 9, o aumento da pressão até valores aproximados entre 10 e 13 Mpa está diretamente relacionado ao aumento da adsorção, no entanto valores de pressão superiores nas amostras 18-245 e 18-235 apresentam acentuado

declínio no seu poder de adsorção, ocasionado provavelmente devido ao microfraturamento destas. Ao contrário das amostras citadas anteriormente, as amostras 18-146 e 18-155 não apresentam nítida alteração no seu poder de adsorção frente ao aumento da pressão, provavelmente em razão do maior conteúdo de matéria mineral e consequente resistência da rocha ao fraturamento, no entanto são necessários mais estudos para confirmar esta hipótese. Apesar do progressivo aumento da adsorção com a pressão (até entre 9 - 13 Mpa) e com o COT, em geral os valores ainda sim são baixos (máximo de 0,12 mmol / g amostra) se comparados ao potencial de armazenamento de carvões e folhelhos, que segundo Weniger et al., (2010) atingem 0,47 mmol / g amostra (Formação Rio Bonito) e 0,37 mmol / g amostra (Formação Irati) respectivamente.

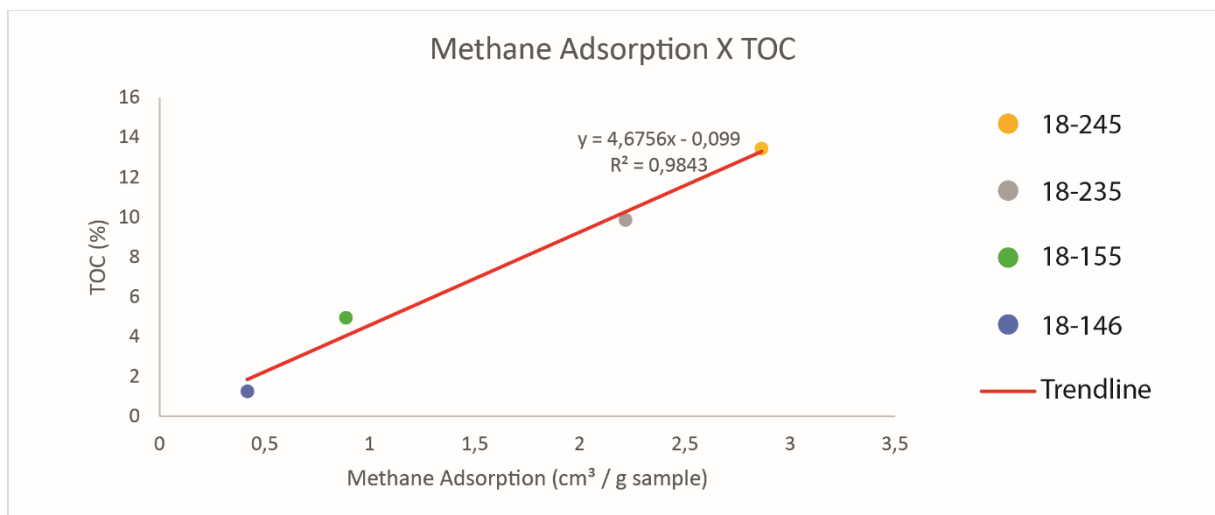


Figura 14 Correlação entre a adsorção de metano e o COT das amostras analisadas.

4 CONCLUSÃO

A identificação dos principais compostos minerais como Quartzo, Ilita, Dolomita e Clinocloro através da Difração de Raios X estão de acordo com as descrições das amostras como ardósias carbonáticas carbonosas, ritmitos arenosos com matéria orgânica e ardósias carbonosas. A identificação de Pirita em praticamente todas as amostras analisadas justificam a presença Enxofre observada através da Análise Elementar. Resultados obtidos e interpretados da Pirólise Rock-Eval das amostras da Bacia do Francisco com baixos valores de índice de hidrogênio e índice de oxigênio, e valores em média acima de 1,5 de VE, o estágio atual de maturação da matéria orgânica das amostras é classificada como pós matura, resultando assim em um baixo ou não existente potencial gerador de hidrocarbonetos nos poços estudados, a partir disto identifica-se o COT como

residual que, no entanto por apresentar valores de 1% até 13,44% e serem classificadas como tipo I e/ou II, indicariam uma boa/excelente geração de hidrocarbonetos no passado.

O potencial de armazenamento de metano nas amostras de ardósia carbonática e ritmito arenoso analisados Formação Morro do Calcário e Serra da Lapa resultantes de experimentos de adsorção, apesar de apresentarem um aumento da adsorção com o aumento da pressão e do COT, ainda sim apresentam um baixo potencial de armazenamento se comparado a capacidade de adsorção de carvões e folhelhos da Formação Rio Bonito e Irati na Bacia do Paraná.

5 REFERÊNCIAS

- Abraham, H. 1945. *Asphalts and Allied Substances*, Van Nostrand-Rheinhold, p. 62.
- Alkmim F.F. 2004. O que faz de um cráton um cráton? O cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto, V. et al. (ed.) *Geologia do Continente SulAmericano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, p. 17-34, São Paulo, Beca, 647p.
- Alkmim F.F., Martins-Neto M.A. 2001. A bacia intracratônica do São Francisco: arcabouço estrutural e cenários evolutivos. In: C.P. Pinto & M.A. Martins-Neto (eds.). *A Bacia do São Francisco geologia e recursos naturais*. SBG, Belo Horizonte, p. 9-30.
- Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco craton, eastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 33, 127–139.
- Almeida F.F. M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, 7(4):349- 364.
- ASTM, 1991, *Annual Book of ASTM Standards*. Sec. 05.05. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM, D3174-89, Philadelphia, PA, p.326-328.
- ASTM D2013/D2013M-12, 2012. Standard Practice for Preparing Coal Samples For Analysis. ASTM International, West Conshohocken. https://doi.org.101520/d2013_d2013m-12.
- Bernard, S., Horsfield, B., 2014. Thermal Maturation of Gas Shale Systems. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2014, 635–651. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054850>
- Bertoni, M.E.; Rooney, A.D.; Selbyb, D.; Alkmim, F.F; Le Heron, D.P. 2014. Neoproterozoic Re– Os systematics of organic-rich rocks in the SãoFrancisco Basin, Brazil and implications for hydrocarbon exploration. *Precambrian Research* 255: 355–366.
- Boles, J.R.; Franks, S.G. 1979. Clay Diagenesis in Wilcox Sandstones of Southwest Texas: Implications of Smectite Diagenesis on Sanstone Cementations. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49:55-70.
- Bujak, J., Barss, M.S., Williams, G.L. 1977. Offshore East Canada's organic type and color and hydrocarbon potential. *Oil Gas J.* 75. 198-202.
- Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B.M., Littke, R., 2004. Methane and carbon dioxide adsorption/diffusion experiments on coal: an upscaling- and modelling approach. *International Journal of Coal Geology* 60, 151–168
- Campos, J.E.G., Dardenne, M.A., 1994. Estratigrafia e Sedimentação da Bacia San Franciscana: uma revisão. *Revista Brasileira de Geociências*. 27(3): 269-282.
- Castro, P.T.A., Dardenne, M.A., 2000. The sedimentology, stratigraphy and tectonic context of the São Francisco supergroup at the southern boundary of the São Francisco craton, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* 30, 345e437.
- Chalmers, G.R.L., Bustin, R.M., 2007. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption. *International Journal of Coal Geology* 69, p. 288–304.

- Collares, G.C. 2015. Perfil Estratigráfico da Formação Irati nas Jazidas de Santa Terezinha, Chico Lomã e Morungava no Estado do Rio Grande do Sul – Avaliação Preliminar do Potencial de Gás de Folhelho na região. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil. p. 29.
- Campos L.F.B. 2012. Diagênese de Sequências Proterozóicas com base na caracterização de argilominerais – topo do Grupo Paranoá e base do Grupo Bambuí – Norte do Distrito Federal. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, p.133.
- Curiale, J.A. 1986. Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results, *Org. Geochem.* Vol. 10, pp. 559-580, 1986.
- Dardenne M.A., 2000. The Brasília Fold Belt. In: Cordani U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A. (eds). *Tectonic Evolution of South America*. International Geology Congress, 31, p. 231-264.
- Dardenne M.A., 2001. Lithostratigraphic sedimentary sequences of the Vazante Group. In: A. Misi & J.B.G. Teixeira (eds.) *Proterozoic Base Metal Deposits of Africa and South America*, IGCP 450 1st Field Workshop, Belo Horizonte and Paracatu, Brazil, p. 48-50.
- Dias, P. H. A.; Sotero, M. P, 2017. Perfil Composto PSB-05. Escala 1:2.000. Projeto Paracatu-Unai (ARIM-Áreas de Relevante Interesse Mineral): Belo Horizonte Serviço Geológico do Brasil – CPRM.
- Dias, P. H. A.; Sotero, M. P, 2017. Perfil Composto PSB-08. Escala 1:2.000. Projeto Paracatu-Unai (ARIM-Áreas de Relevante Interesse Mineral): Belo Horizonte Serviço Geológico do Brasil – CPRM.
- Dias, P. H. A.; Sotero, M. P, 2017. Perfil Composto PSB-09. Escala 1:2.000. Projeto Paracatu-Unai (ARIM-Áreas de Relevante Interesse Mineral): Belo Horizonte Serviço Geológico do Brasil – CPRM.
- Dignart, A.2013. Bacia do São Francisco, in: Brasil 12^a Rodada de Licitações de Petróleo e Gás. ANP, Rio de Janeiro.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética.2018. Cenários de Demanda para o PNE 2050. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética.2018. Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia.
- Espitalie, J., M. Madec, B. Tissot, J. J. Mennig, and P. Leplat, 1977, Source rock characterization method for petroleum exploration: Proceedings of the Ninth Offshore Technology Conference, Houston, p. 439-442.
- Espitalie, J., Deroo, G., Marquis, F. 1985. Rock-Eval Pyrolysis and its Applications (Part One). *Revue de L'Institut Francais du Petrole*. <https://doi.org/DOI:10.2516/ogst:1985035>.
- Formoso, M. L. L. 1984. Difratometria de Raios X. In: GOMES, C. B. (Org.). *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1984, p.1-43.
- Fragoso, D., Uhlein, A., Sanglard, J. C., Labaki-Suckau, G., Guerzoni, H., Faria, P. 2011. Geologia dos Grupos Bambuí, Areado e Mata da Corda na Folha Presidente Olegário (1:100.000), MG: Registro Depositional do Neoproterozóico ao

Neocretáceo da Bacia do São Francisco. *Geonomos*. 19. 10.18285/geonomos.v19i1.60.

Guimarães E.M. 1997. Estudos de proveniência e diagênese com ênfase na caracterização dos filossilicatos dos grupos Paranoá e Bambuí, na região de Bezerra – Cabeceiras (GO). Universidade de Brasília, p.270.

Geboy, N.J., Kaufman, A.J., Walker, R.J., Misi, A., de Oliveira, T.F., Miller, K.E., Azmy, K., Kendall, B., Poulton, S.W., 2013. Re–Os age constraints and new observations of Proterozoic glacial deposits in the Vazante Group, Brazil. *Precambrian Res.* 238, 199–213.

Gensterblum, Y., van Hemert, P., Billefont, P., Charrière, D., Li, D., Busch, A., Krooss, B.M., De Weireld, G., Wolf, K.-H.A.A., 2009. European Inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. Phase I: activated carbon. *Carbon* 47, p. 2958–2969

Hunt, J. M., 1979, *Petroleum Geochemistry and Geology*: San Francisco, W. H. Freeman, p.617.

ISO-7404/5, 1984. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.

Koehler, P.H.W., 2012. Diagnóstico da situação atual dos resíduos sólidos das atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural nas bacias sedimentares marítimas do Brasil. Brasília.

Krooss, B.M., van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H.J.M., David, P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture--equilibrated Pennsylvanian coals. *Int. J. Coal Geol.* 51, 69 – 92

Lamberson, M.N., Bustin, R.M., 1993. Coalbed methane characteristics of Gates Formation coals, Northeast British Columbia: effect of maceral composition. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77, p. 2062–2076

Landis, C.R., Castaño, J.R. 1995. Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 22 (1), 137–149.

Lenton, T.N., Crouch, M., Johnson, M., Pires, N., Dolan, L. 2012. First plants cooled the Ordovician. *Nature Geoscience* 5, p. 86-89.

Marques, C.S. de S., 2015. Geologia e Quimiestratigrafia do Grupo Vazante em Lagamar. Universidade Federal de Minas Gerais.

Martins-Neto, M.A., 2005. A Bacia do São Francisco: arcabouços estratigráfico e estrutural com base na integração de dados de superfície e subsuperfície. III Simpósio sobre o Cráton do São Francisco, Salvador/BA, 2005, Anais, p. 283-286.

Martins-Neto, M.A., 2007. Proterozoic first-order sedimentary successions of the São Francisco Basin in eastern Brazil. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 158, p. 31- 44.

Martins-Neto, M.A., 2009. Sequence Stratigraphic framework of Proterozoic successions in eastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 26, 163e176. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2007.10.001>.

- Mastalerz, M., Gluskoter, H., Rupp, J., 2004. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology* 60, p. 43–55
- Misi, A.; Kaufman, A. J.; Azmy, K.; Dardenne, M. A.; Sial, A. N.; Oliveira, T. F., 2011. Neoproterozoic successions of the Sao Francisco Craton, Brazil: the Bambui, Una, Vazante and Vaza Barris/Miaba groups and their glaciogenic deposits. *Geological Society, London, Memoirs*, v. 36: 509-522.
- Misi, A.; Azmy, K.; Kaufman, A.J.; Oliveira, T.F.; Sanches, A.L.; Oliveira, G.D. 2014. Review of the geological and geochronological framework of the Vazante sequence, Minas Gerais, Brazil: Implications to metallogenic and phosphogenic models. *Ore Geology Reviews* 63: 76–90. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.002>.
- MME- Ministério das Minas e Energia. 2018. *Resenha Energética Brasileira, exercício de 2017*. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, p. 30
- Pedrosa-Soares, A.C., Alkmim, F.F., Tack, L., Noce, C.M., Babinski, M., Silva, L.C., Martins-Neto, M., 2008. Similarities and differences between the Brazilian and African counterparts of the Neoproterozoic Araçuaí-West Congo Orogen. In: Pankhurst, J.R., Trouw, R.A.J., Brito Neves, B.B., De Wit, M.J. (Eds.), *West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations across the South Atlantic Region*. Geological Society of London, Spec.Publ. 294, p. 153-172.
- Peters, K.E., Cassa, M.R. 1994. Applied source rock geochemistry. In *The Petroleum System – From Source to Trap* Tulsa. p. 93-117.
- Peters, K.E., Moldovan, J.M. 1993. *The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs: New Jersey, p. 363.
- Pimentel, M. M.; Rodrigues, J. B., DellaGiustina, M. E. S; Junges, S; Matteini M. e Armstrong R. 2011. The tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil, based on SHRIMP and LA-ICPMS UePb sedimentary provenance data: A review. *Journal of South American Earth Sciences* 31: 345-357. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201620150004>.
- Reis, H.L.S., 2018. Gás Natural, in: *Recursos Minerais de Minas Gerais: Síntese do Conhecimento Sobre as Riquezas Minerais, História Geológica, e Meio Ambiente, e Mineração de Minas Gerais*. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais, Minas Gerais.
- Rodrigues, J.B., Pimentel, M.M., Buhn B., Matteini M., Dardenne, M.A. Alvarenga, C.J.S. & Armstrong. R.A. (2012) - Provenance of the Vazante Group: New U–Pb, Sm–Nd, Lu–Hf isotopic data and implications for the tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt. *Gondwana Research* 21: 439–450. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.07.017>.
- Sgarbi G.N.C, Sgarbi P.B.de A., Campos J.E.G., Dardenne M.A., Penha U.C. 2001. Bacia Sanfranciscana: o registro fanerozóico da bacia do São Francisco. In: C.P. Pinto, & M.A. Martins-Neto (eds.) *Bacia do São Francisco: Geologia e Recursos Naturais*. Belo Horizonte, SBG-MG, p.: 93-138.
- Siemons, N., Busch, A., 2007. Measurement and interpretation of supercritical CO₂ adsorption on various coals. *International Journal of Coal Geology* 69, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.06.004>.

Souza, M.T. de, 2010. O sistema deposicional pelítico mesoproterozóico da Formação Serra da Lapa – Grupo Vazante: sistema marinho profundo ou de água rasa? Universidade Estadual de Campinas.

Teixeira W., Sabate P., Barbosa J., Noce C.M., Carneiro M.A. 2000. Archean and Paleoproterozoic Tectonic Evolution of the São Francisco Craton, Brazil. In: U.G Cordani, E.J. Milani, A. Thomaz Filho, D.A. Campos (eds) Tectonic Evolution of South America, 31 st IGC, Rio de Janeiro, p.:101-137.

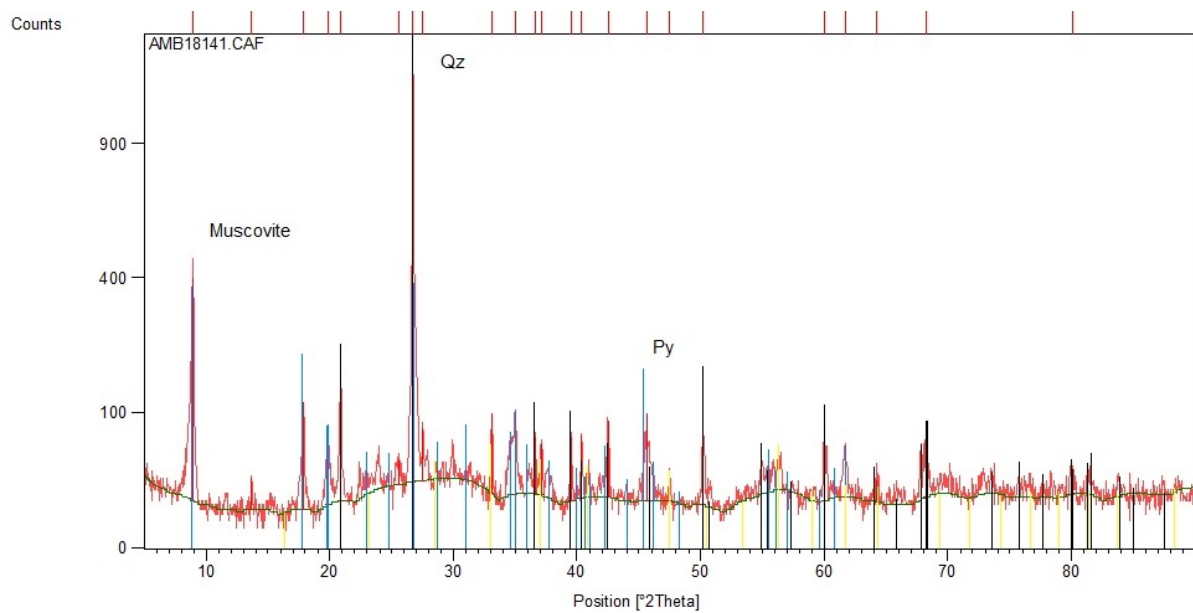
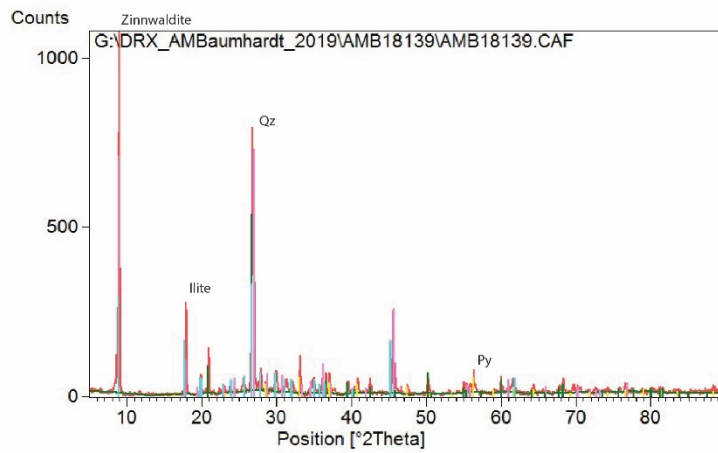
Tissot, B. P., and D. H. Welte, 1984, Petroleum formation and occurrence: New York, Springer-Verlag, p. 699

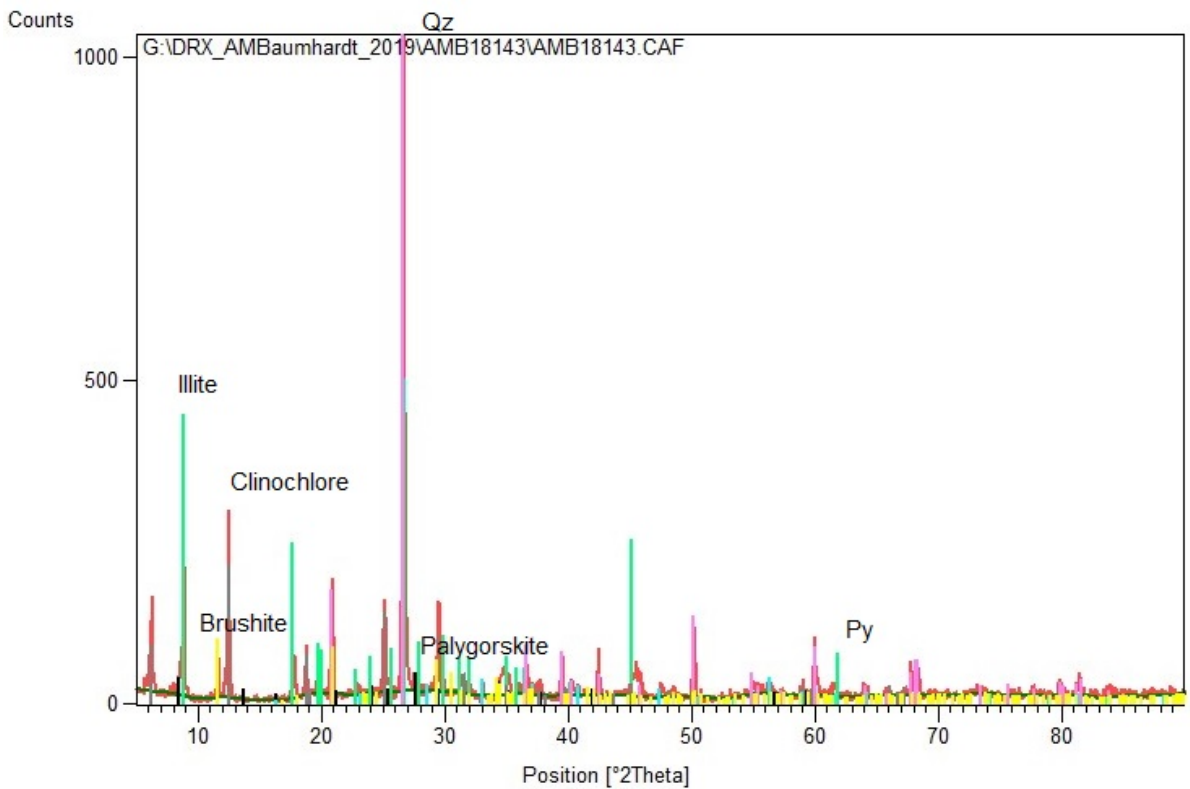
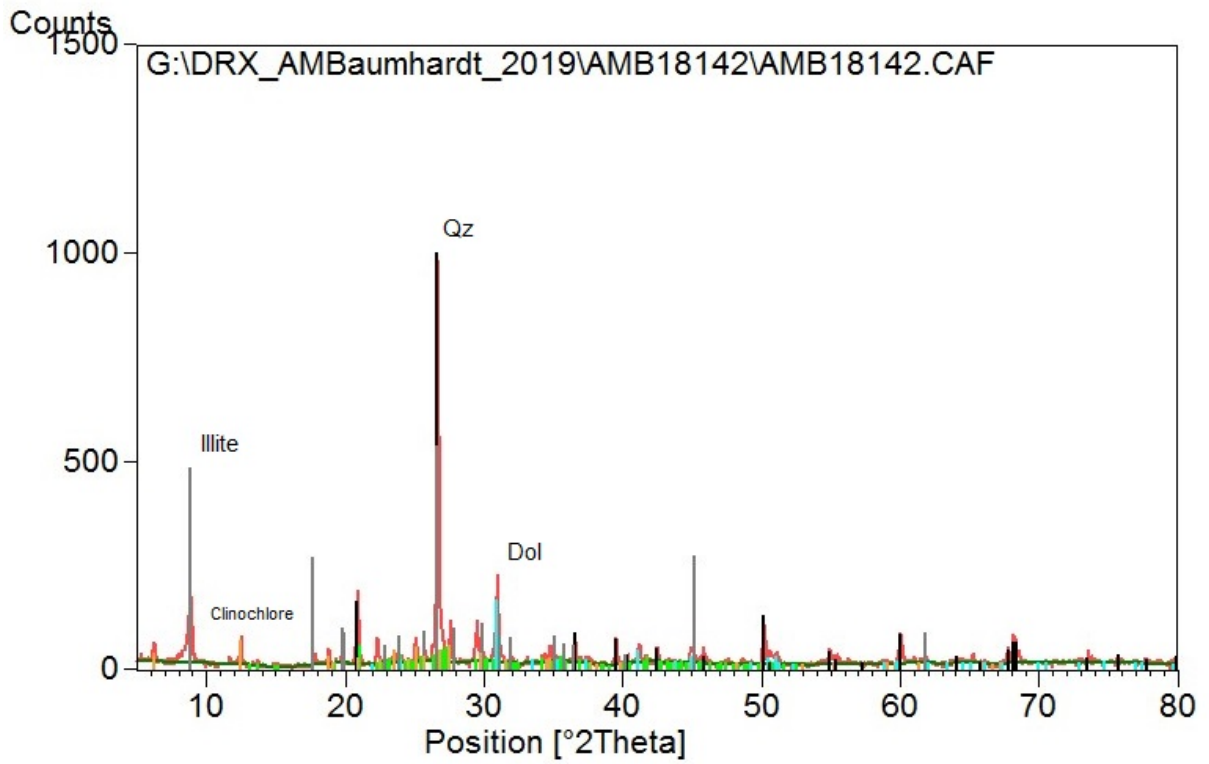
Uhlein, A., Trompette, R., Alvarenga, C.J.S., 1999. Neoproterozoic glacial and gravitational sedimentation on continental rifted margin: the Jequitai-Macaúbas sequence (Minas Gerais, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* 12, 435-451. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(99\)00032-2](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(99)00032-2).

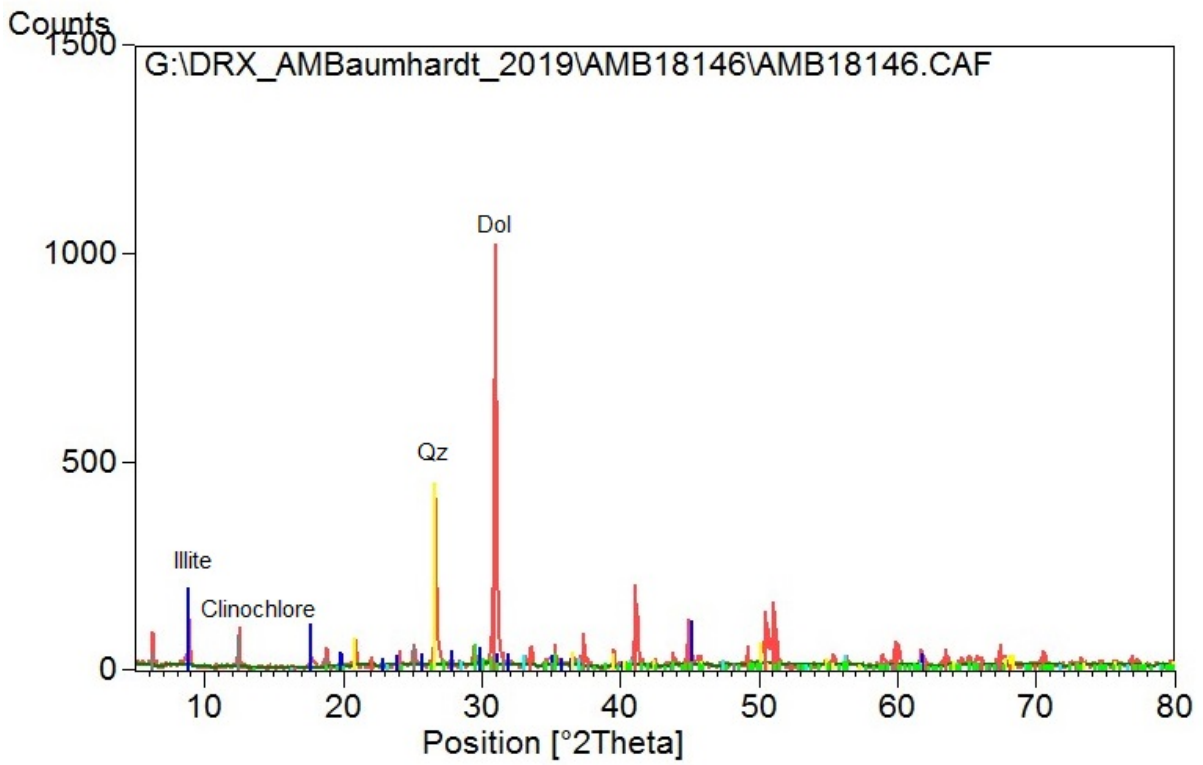
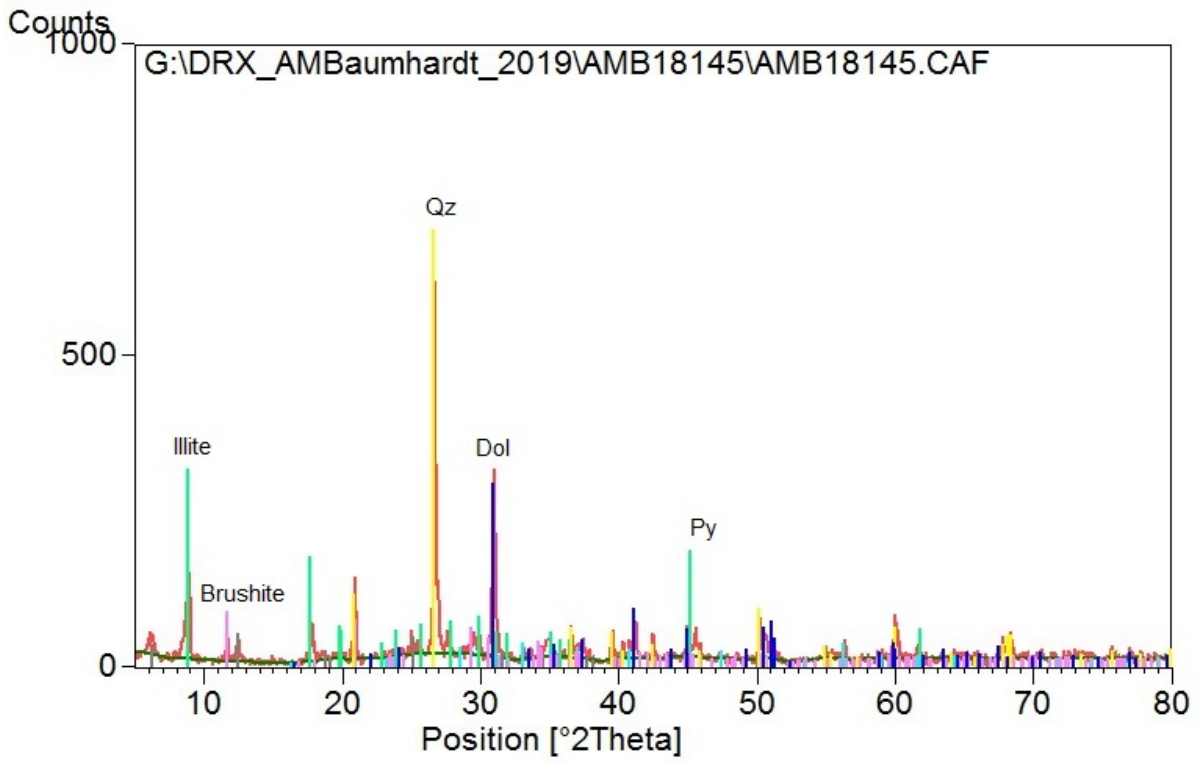
Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., Krooss, B.M., 2010. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *Int. J. Coal Geol.* 190–205. <https://doi.org/doi:10.1016/j.coal.2010.08.003>.

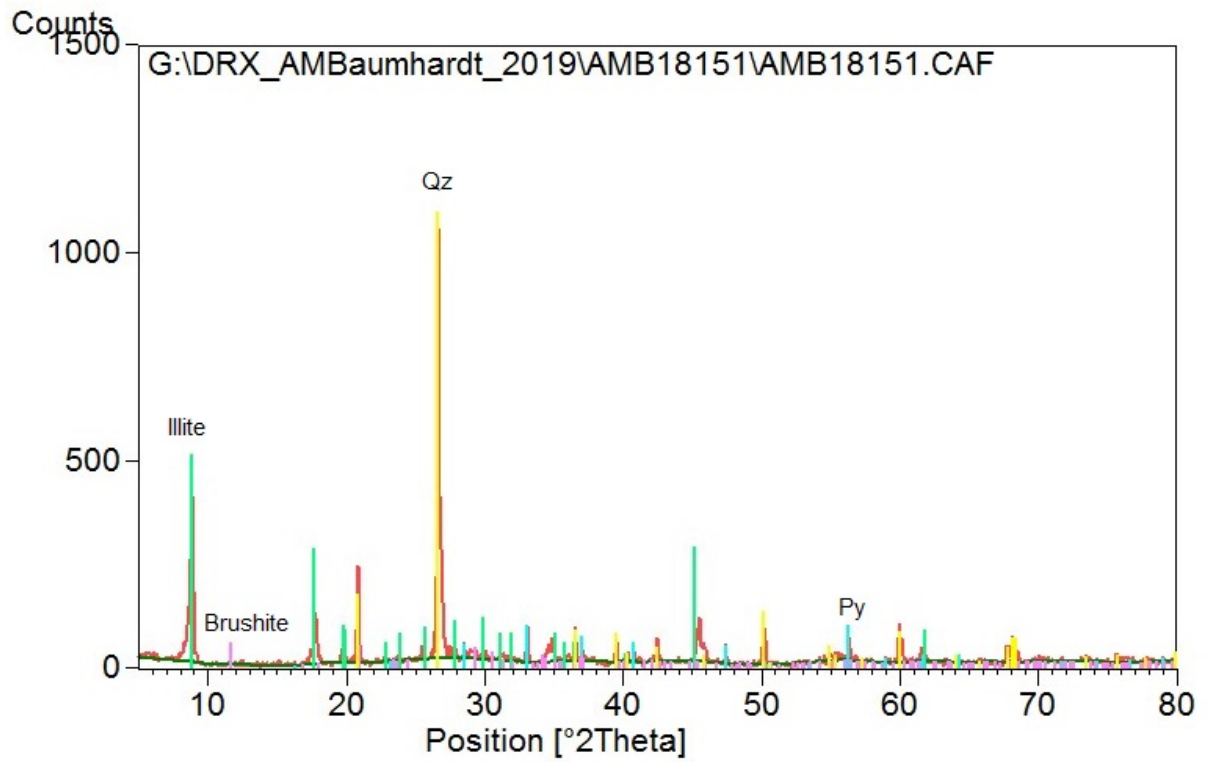
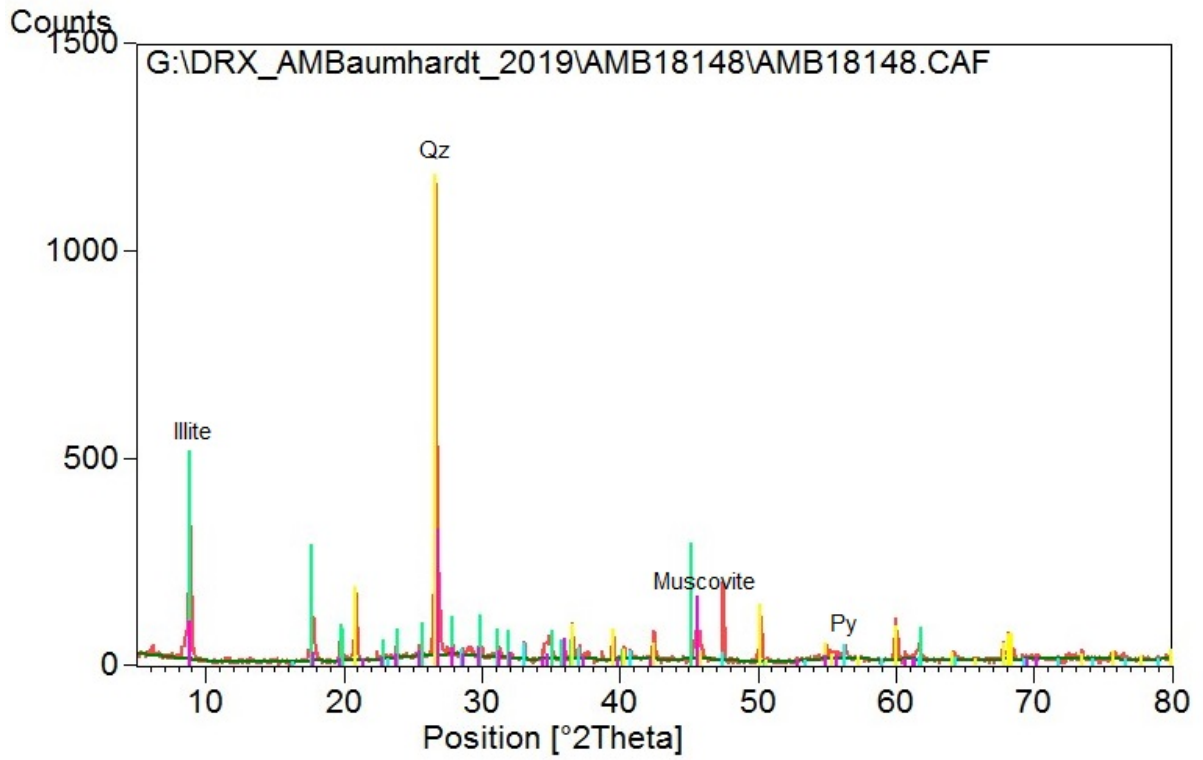
6 APÊNDICE

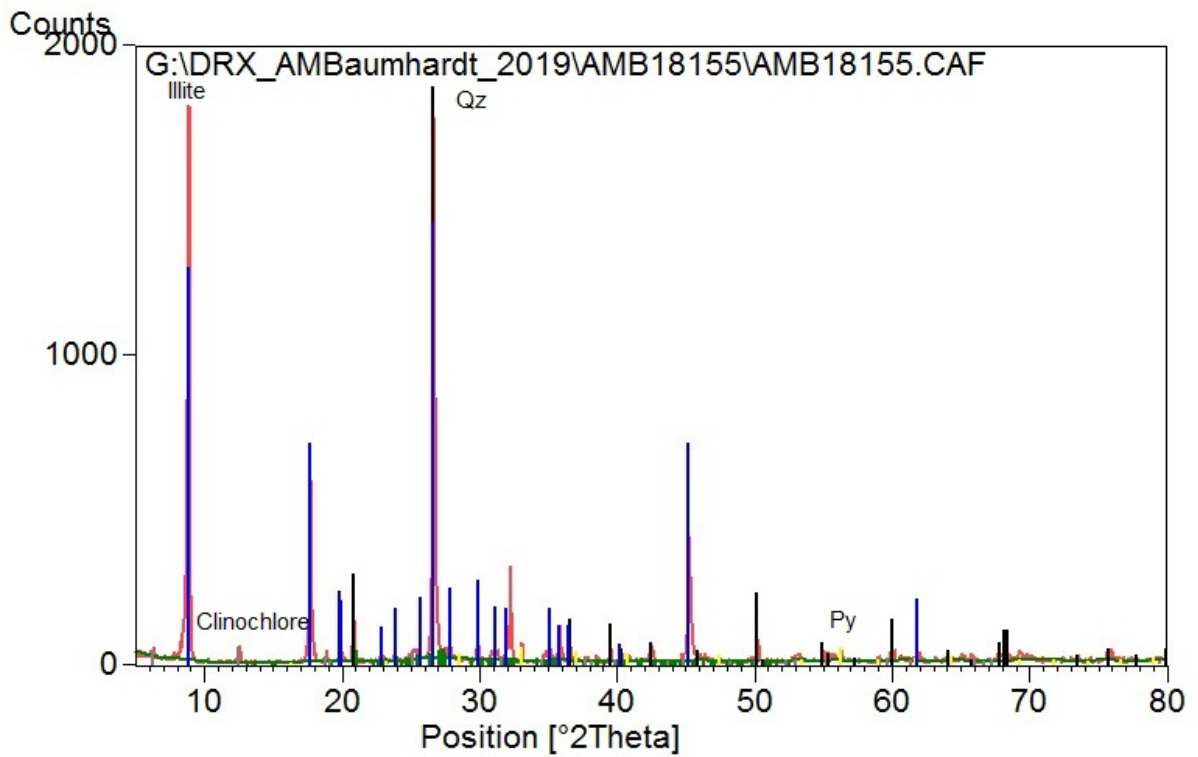
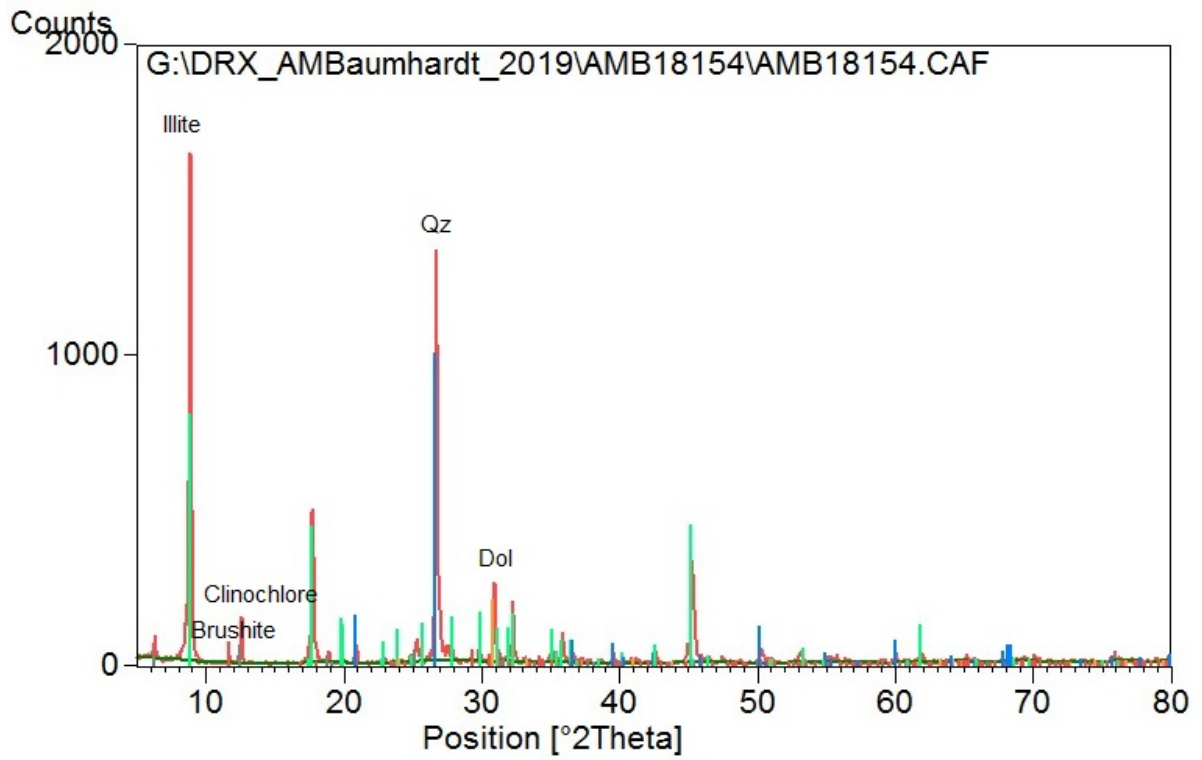
Lista de Difratogramas obtidos através da Difração de Raios X.

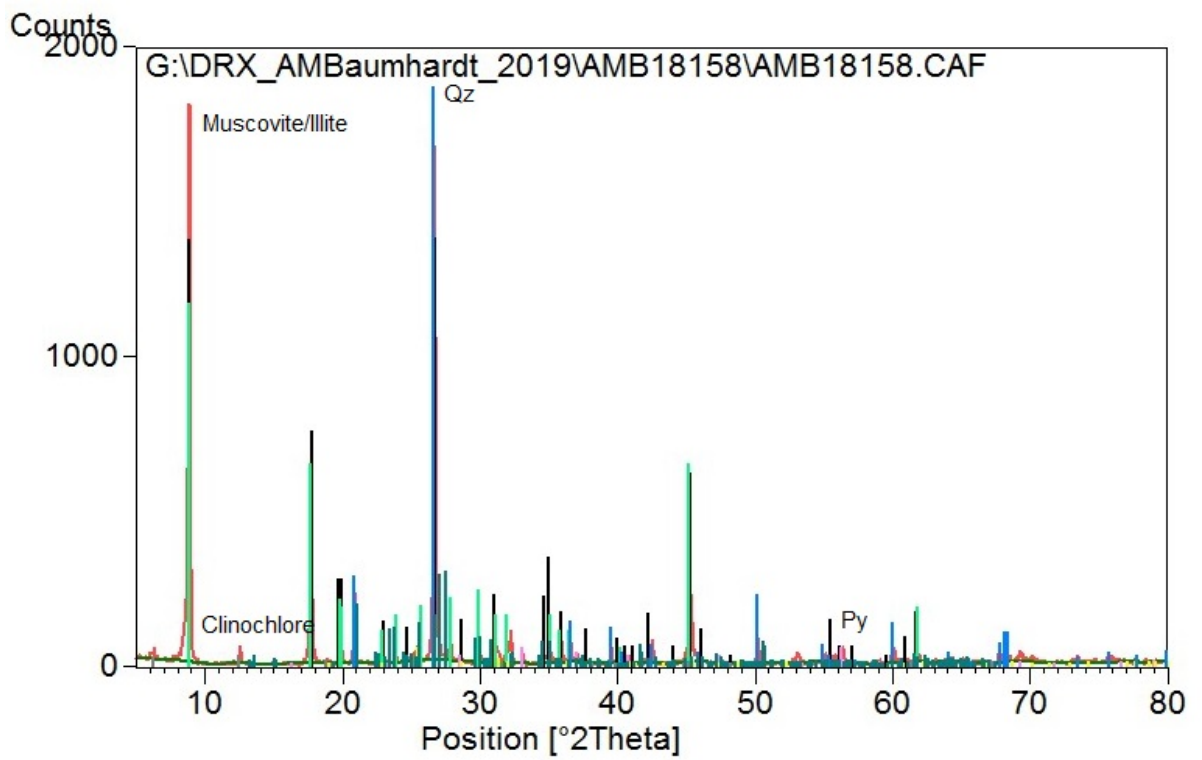
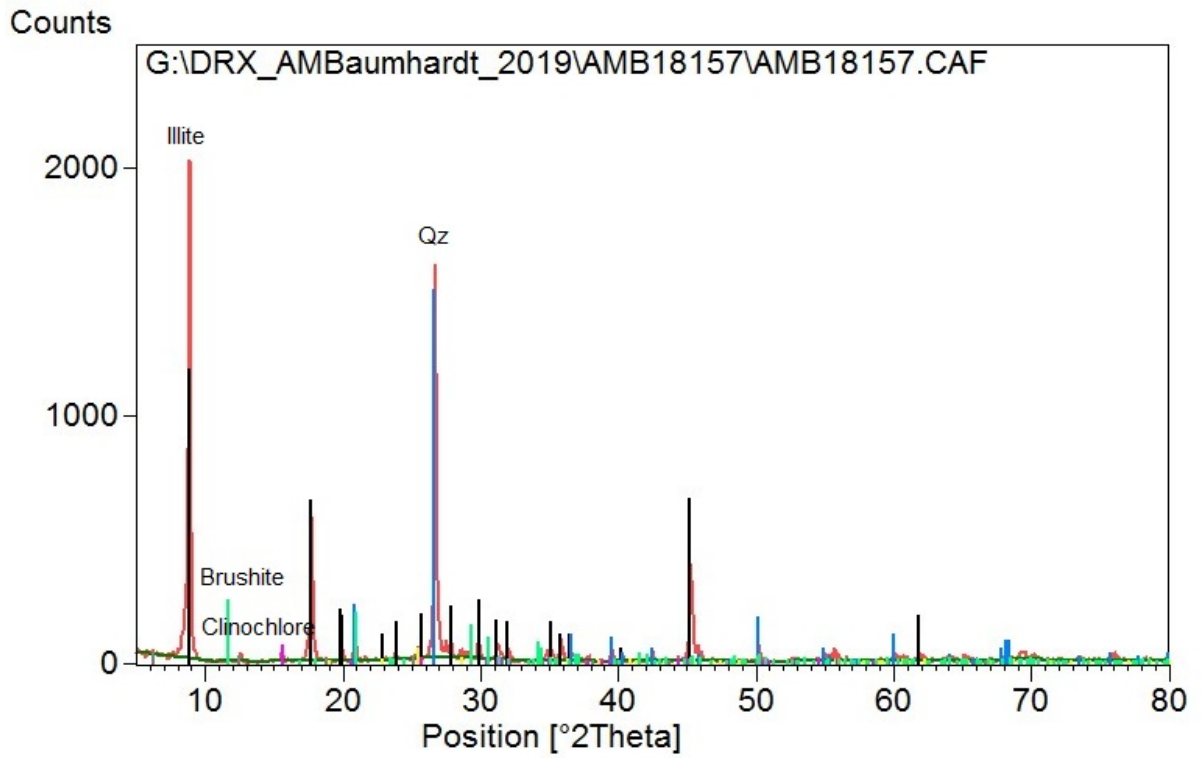


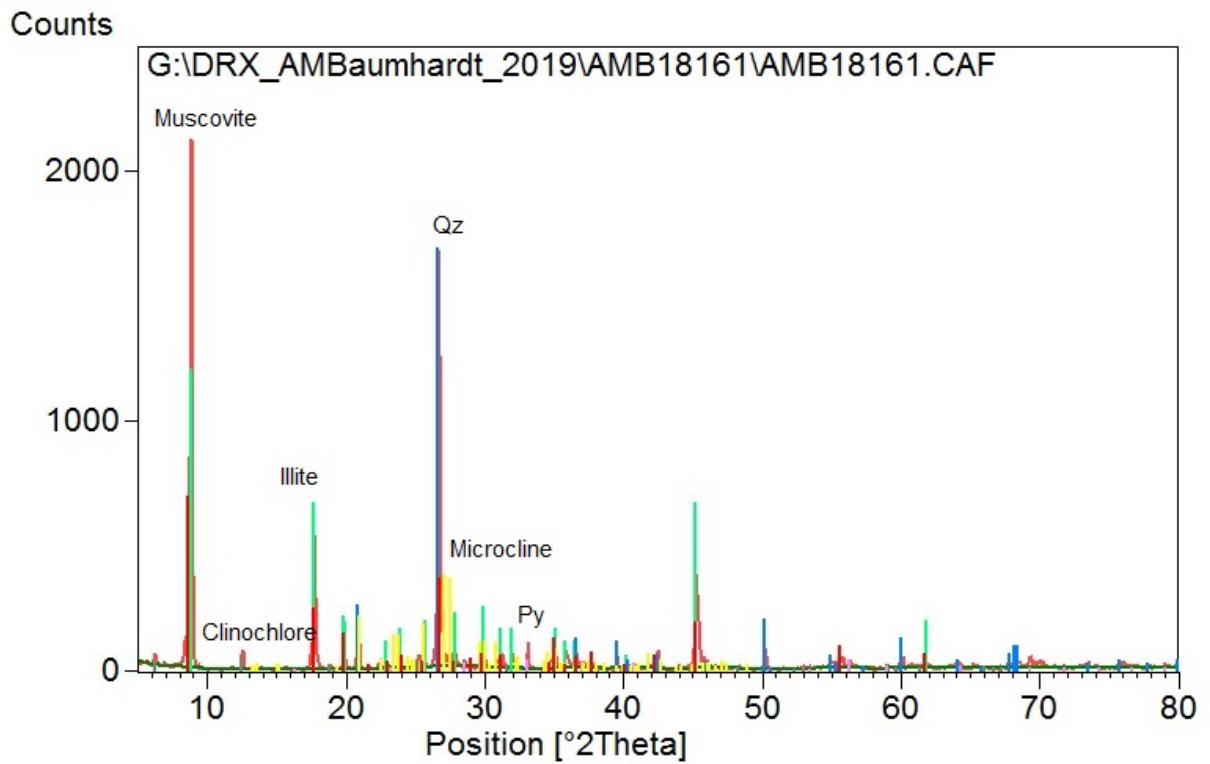
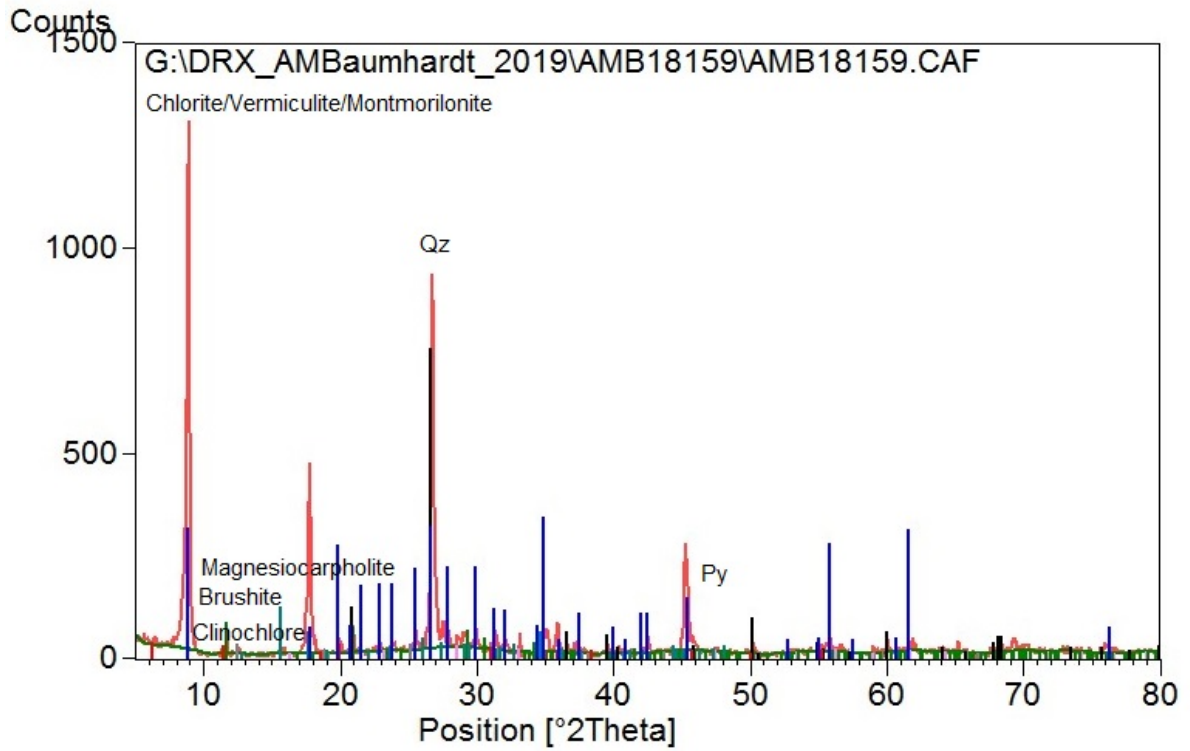


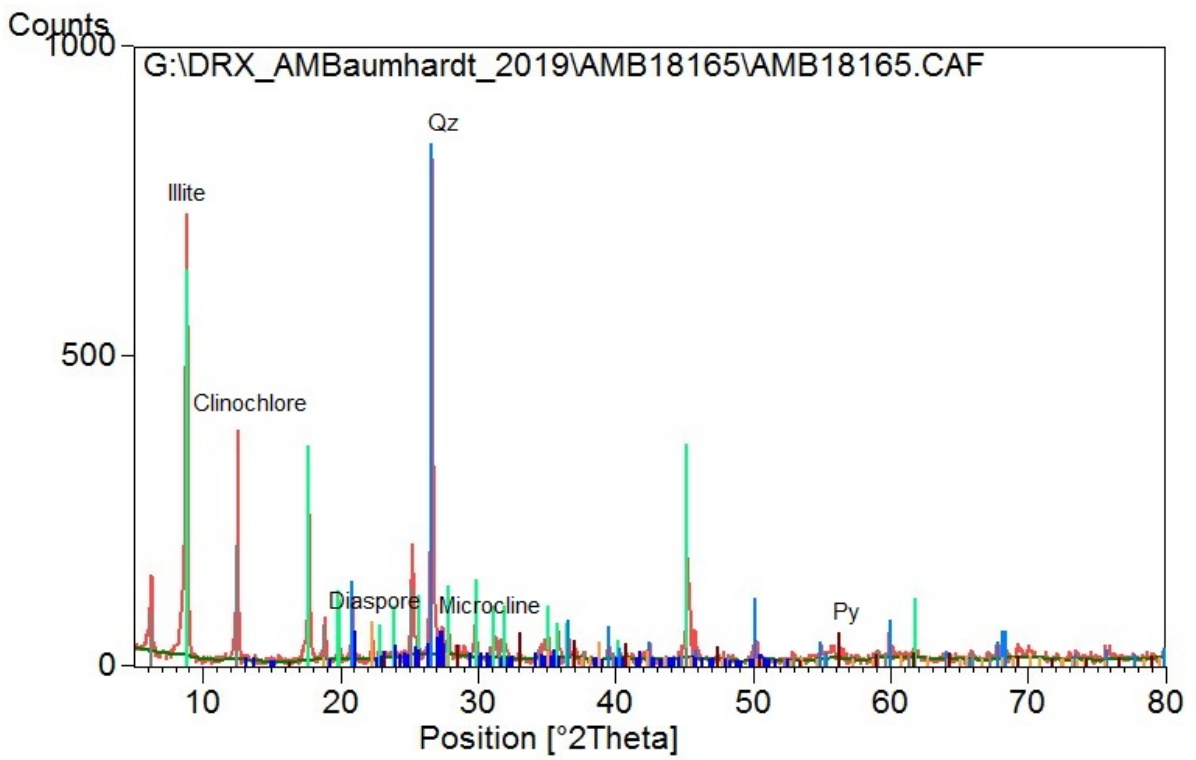
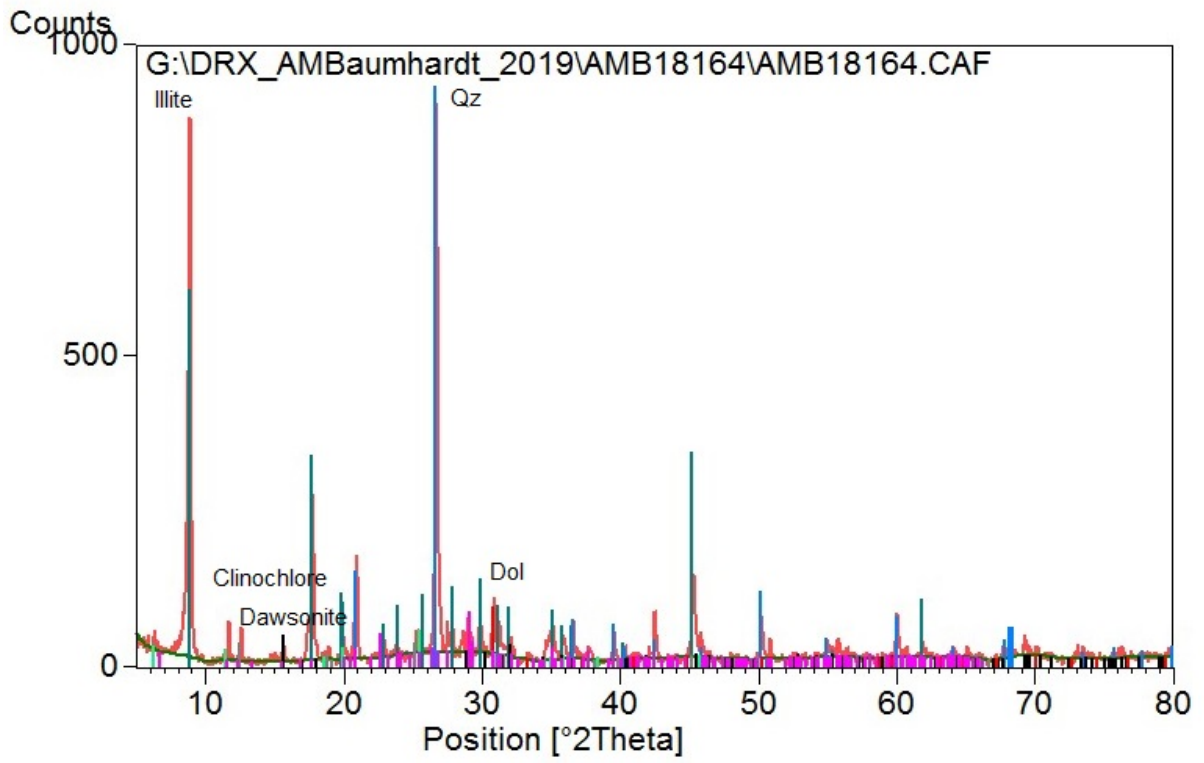


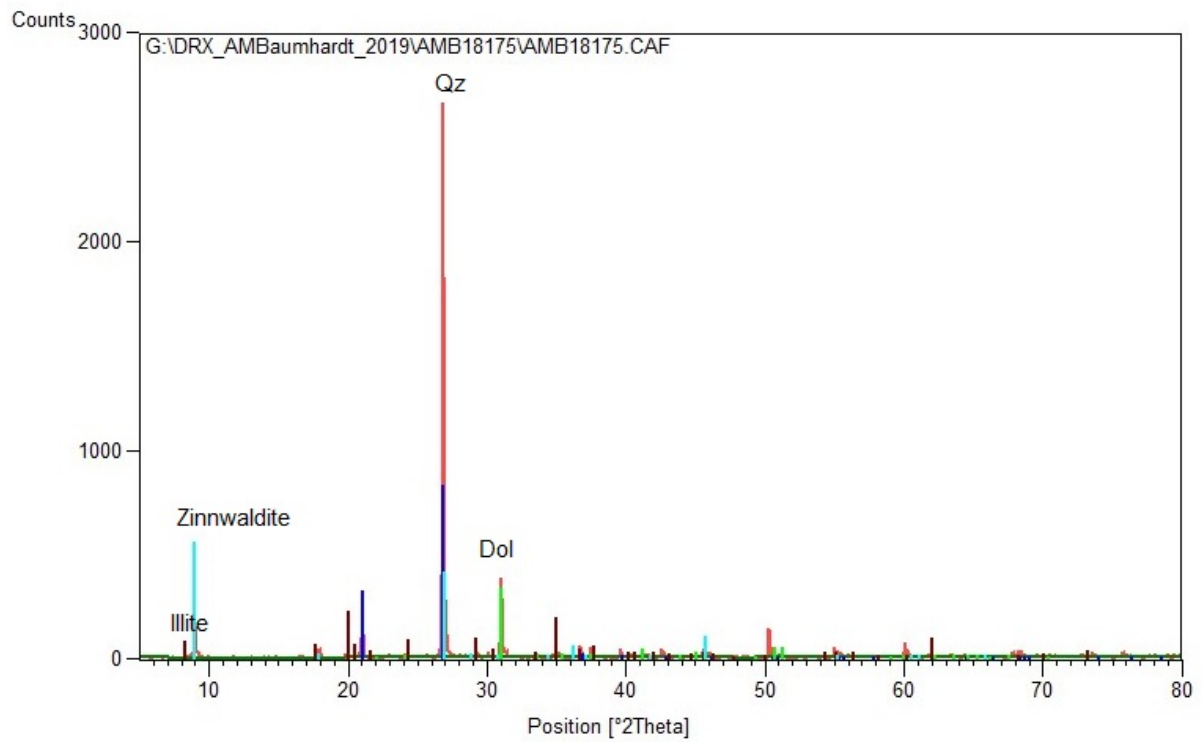
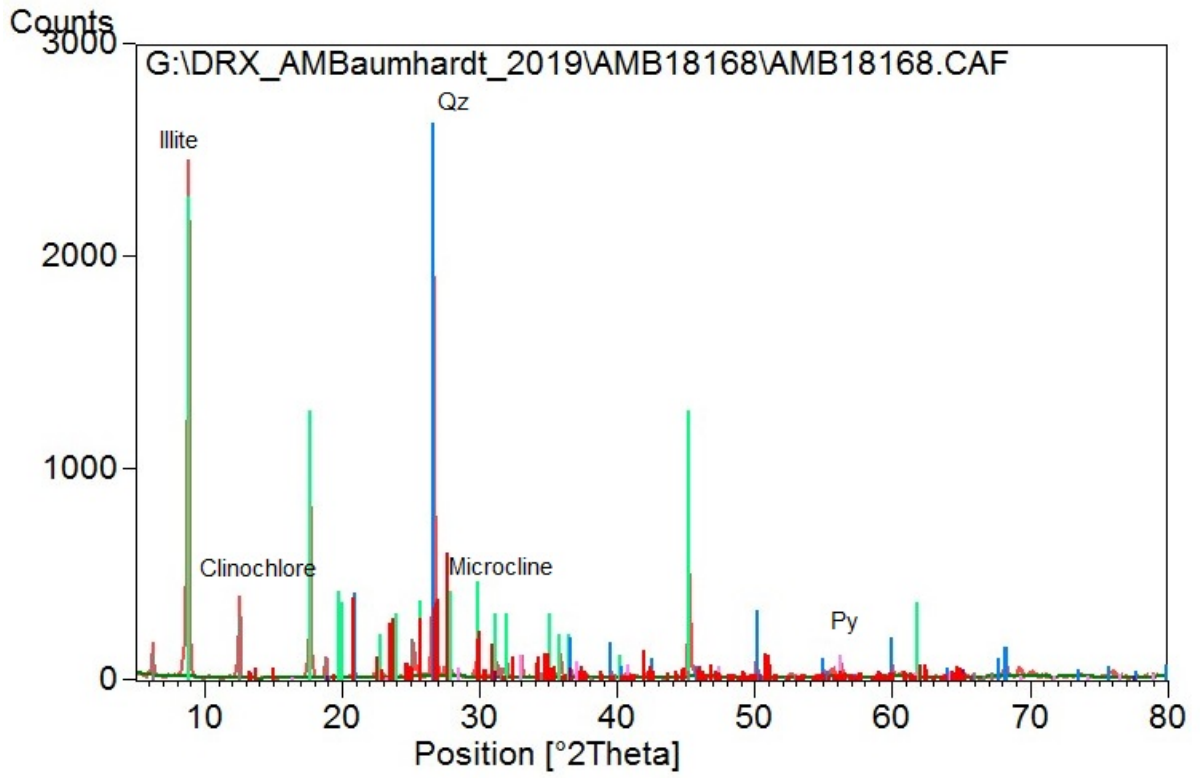


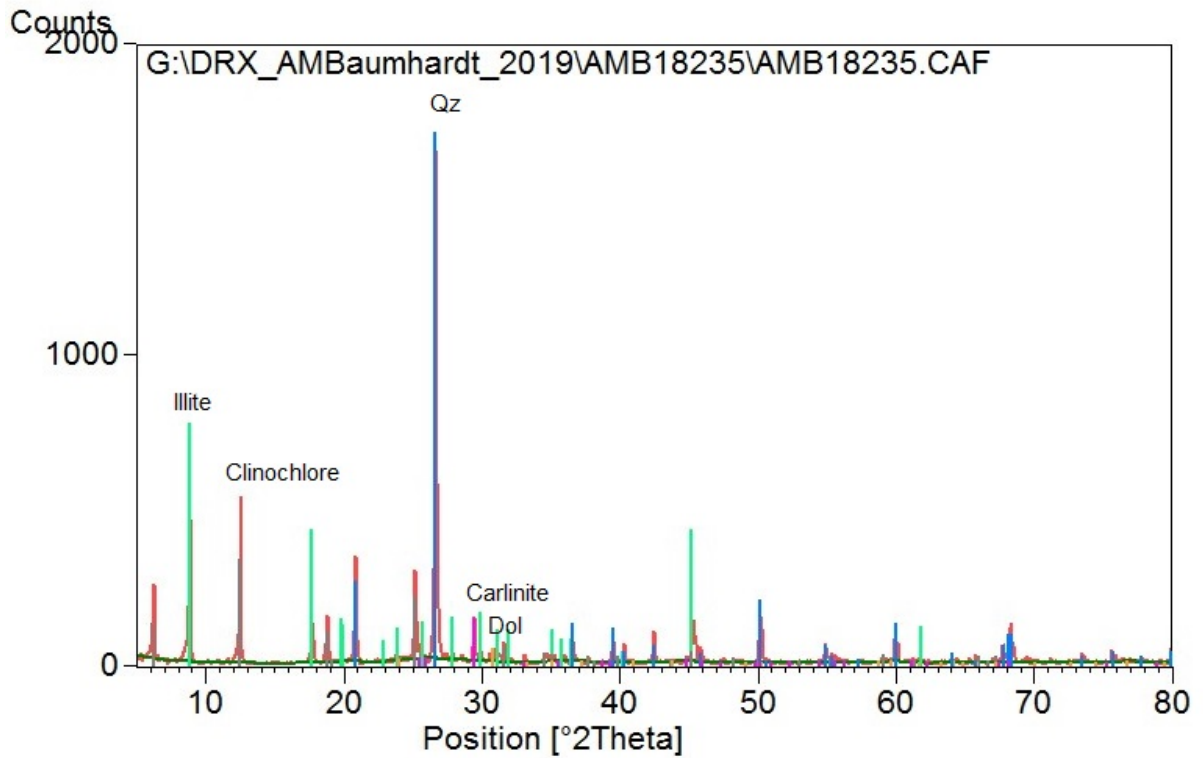
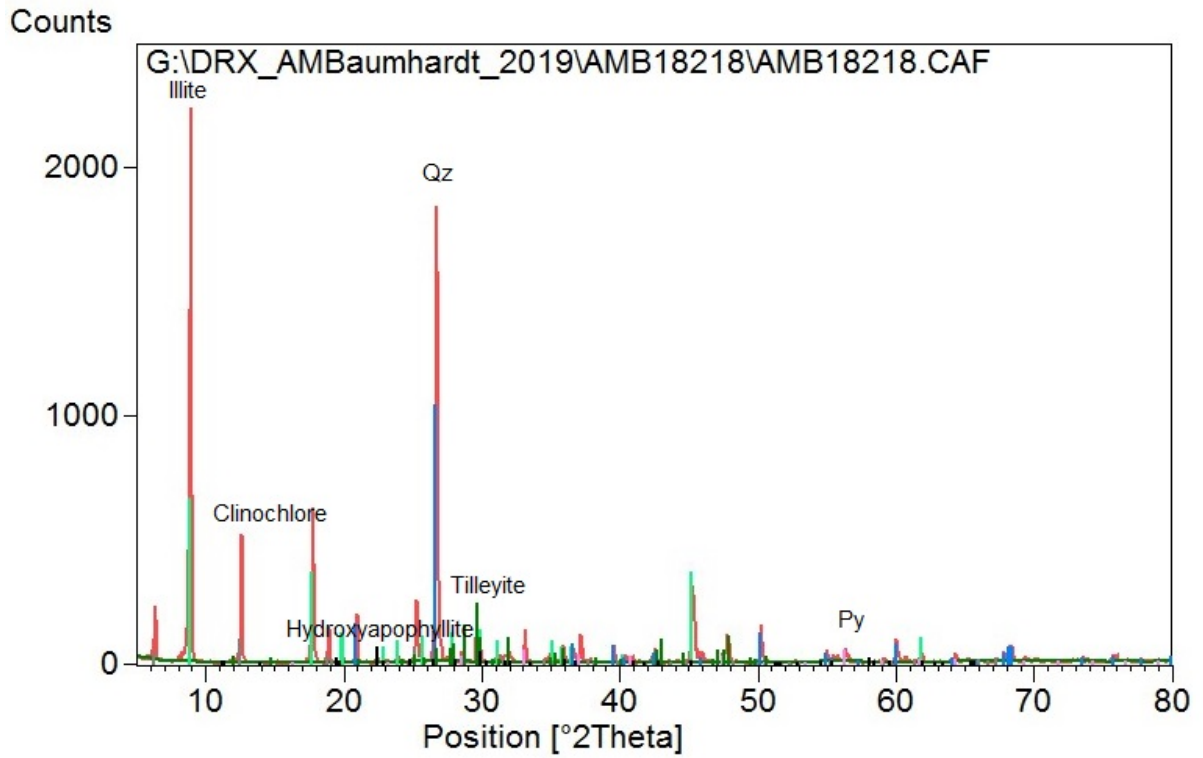


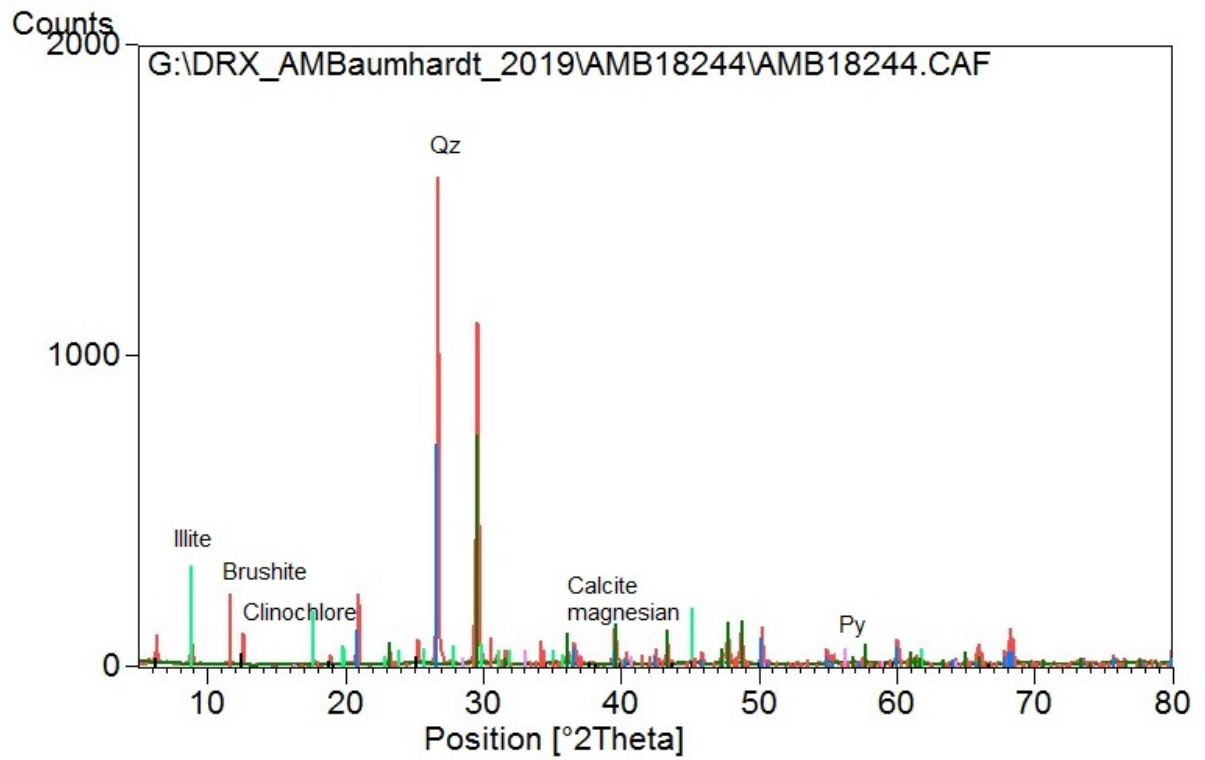
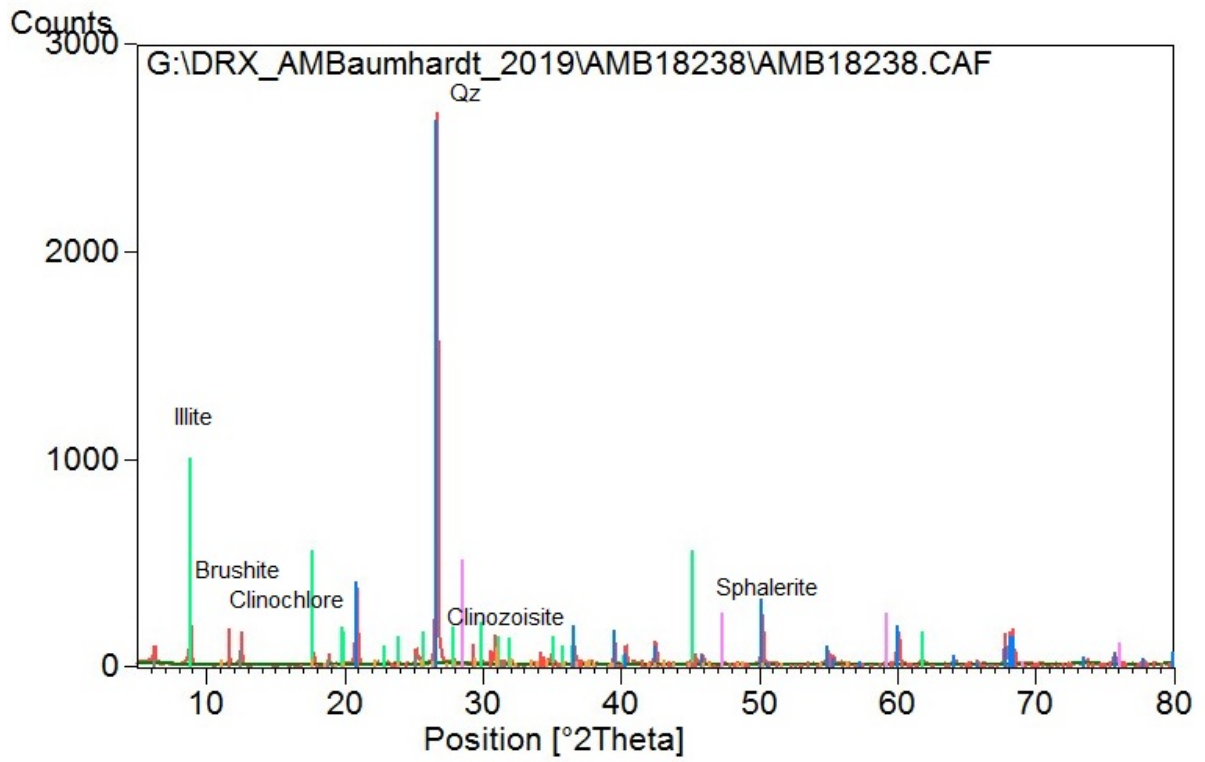


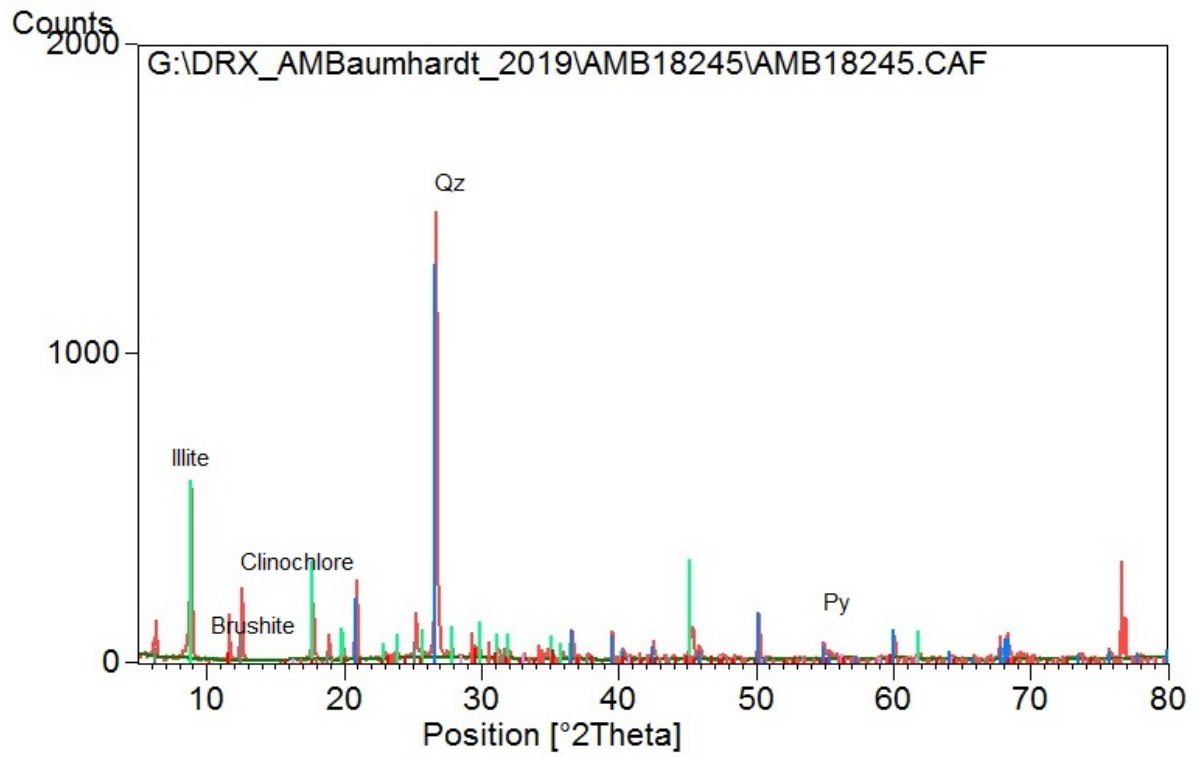












7 CARTA DE SUBMISSÃO

8 ARTIGO CIENTÍFICO

Geochemistry and Petrological characterization of rocks rich in organic matter of the Serra da Lapa and Morro do Calcário formations, São Francisco Basin - assessment of natural gas generation and storage potential

Alexandre Maydana BAUMHARDT*¹, Wolfgang KALKREUTH¹, Jorgen A. BOJESEN-KOEFOED²

¹ Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Geological Survey of Denmark and Greenland, Øster Voldgade 10, DK-1250, Copenhagen K, Denmark

* Corresponding author. Tel.: 55 51 991683458

E-mail address: alexandrebaumhardt@hotmail.com

ABSTRACT

The growing Brazilian and world demand for energy, more specifically for natural gas, has in recent years analyzed geochemical and petrological processes in source rocks, for the potential of non-conventional natural gas resources such as *shale gas*. The present study focusses on the São Francisco Basin, a tectonic unit that includes largely the state of Bahia and Minas Gerais. The Vazante Group is located in the southwestern portion of São Francisco Basin, represented by a thick marine sequence-pelitic dolomite. A set of 23 samples from 3 different wells from the Vazante Group with Total Organic Carbon contents (TOC) above 1% and reaching up to 13.44% were submitted to Rock-Eval Pyrolysis, Pyrobitumen reflectance, methane adsorption, elemental analysis, and X-ray diffraction, aiming to evaluate sourcing potential and storage of natural gas from sedimentary rocks rich in organic matter. The results of Rock-Eval Pyrolysis, specifically Hydrogen and Oxygen Indices, associated with Pyrobitumen and high vitrinite equivalent (VE) values suggest that the organic matter in the rocks studied is overmature, resulting in low or

nonexistent hydrocarbon source potential in the studied wells. Preliminary results from methane adsorption indicates low potential for natural gas storage.

Keywords: São Francisco Basin; Vazante Group; Geochemistry; Pyrobitumen; Natural Gas.

1 INTRODUCTION

The generation of Natural Gas in Brazil was until few years predominantly associated with oil, mainly due to research and development of hydrocarbon production in offshore fields (Koehler, 2012). As a result of better energy efficiency and lower emissions of pollutants and greenhouse gases compared to other fossil fuels, the process of generation and storage of natural gas in unconventional rocks and coals (Coalbed Methane), commonly related to low porosities and permeabilities, has become an important target of study for the oil industry (Reis, 2018). The São Francisco Basin was strategically selected for this study because it is one of the largest onshore Brazilian basins and is located close to large urban centers that requires great demands of energy and provide better infrastructures for a possible development of hydrocarbon exploration (Fig. 1).

From high values of Total Organic Carbon (TOC) found in intervals of black shales and marls, the Vazante and Canastra Groups would be considered as one of the rocks with the highest potential for hydrocarbon generation in São Francisco Basin (Martins-Neto 2005, 2007, 2009).

The present study aimed to evaluate the potential for generation and storage of natural gas from rocks rich in organic matter and possible unconventional natural gas reservoirs through geochemical analyzes such as TOC, Rock-Eval

Pyrolysis, Elemental Analysis and X-Ray Diffraction, petrological analysis through Vitrinite Equivalent Reflectance (VE). For storage evaluations was Methane Adsorption of selected samples from Morro do Calcário and Serra da Lapa Formations, São Francisco Basin.

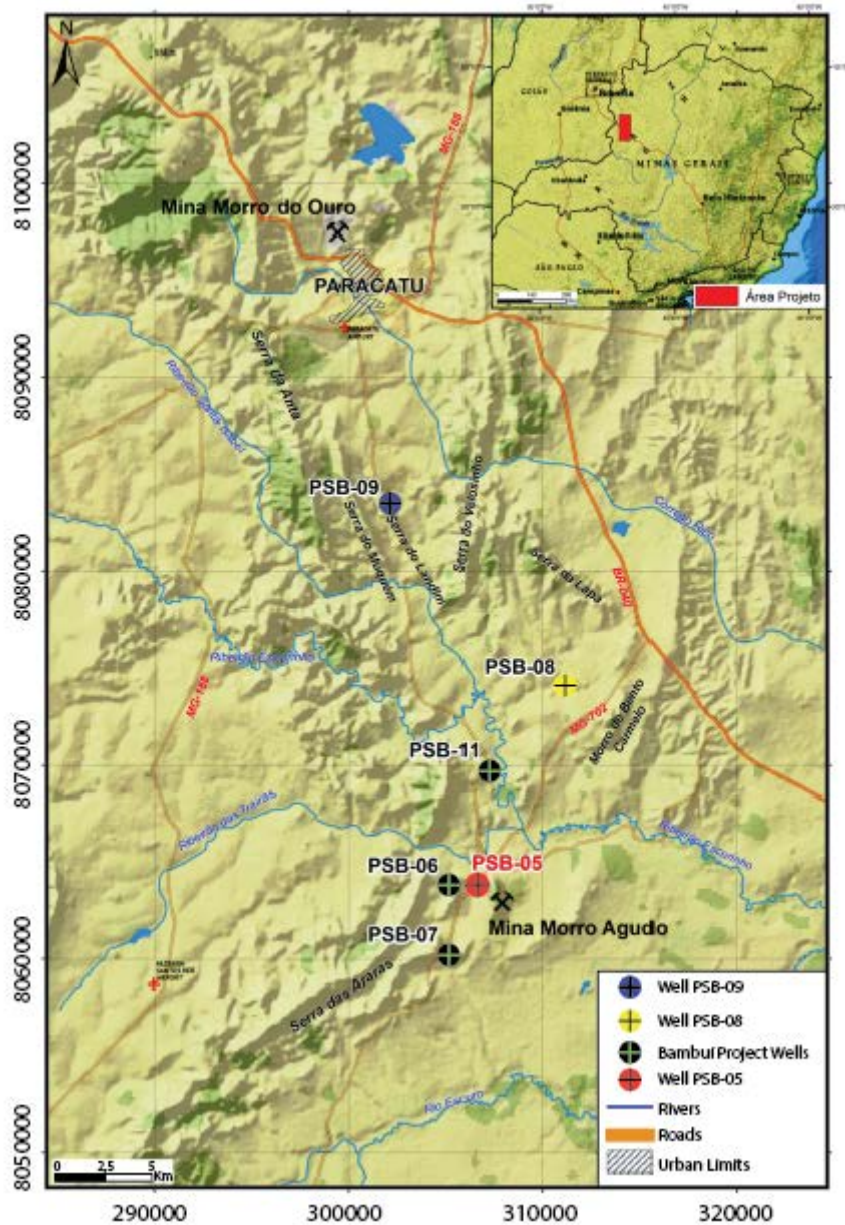


Figure 15 Location of the study wells (modified from DIAS & SOTERO, 2017)

2 GEOLOGICAL SETTING

2.1 São Francisco Basin

The São Francisco Basin is a Neoproterozoic Intracratonic Basin that covers the São Francisco Craton and extends over 370 000 Km² between Minas Gerais and Bahia States (Almeida, 1977; Alkmin, 2004; Dignart 2013). Geologically it is limited to the southeast by the Araçuaí Belt, to the north by the Rio Preto Belt and to the west by the Brasília Belt (Fig. 2). Its sedimentar deposits cover the basement, which is composed of Arquean and Paleoproterozoic granite-gneiss rocks relating to the Rio das Velhas and Minas Supergroups (Teixeira et al., 2000).

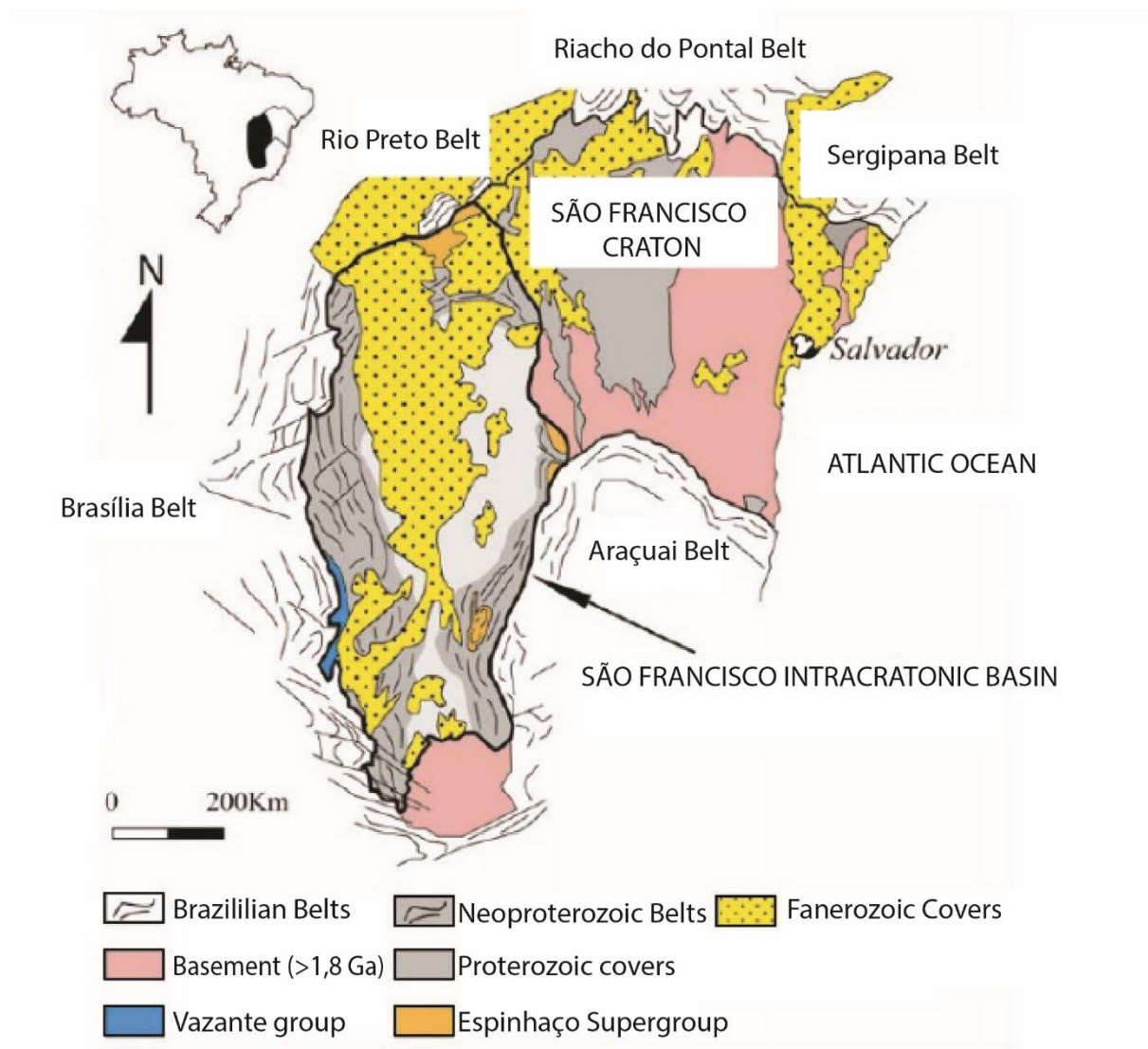


Figure 16 Geological Map bounding the São Francisco Intracratonic Basin (Marques, 2015).

2.2 Vazante Group

The Vazante Group is located in the southwestern portion of the São Francisco Basin, limited to the west by the Brasília Belt and extending over 300 Km in the north-south direction (Dardenne 2000, 2001). The Geochronology for the Vazante Group is still uncertain, with deposition ages between 0.7Ga and 1.7Ga, depends of the study (Fig. 3) (Dardenne, 2000; Pimentel, 2001; Alkmim and Martins-Neto, 2012). The Vazante Group consists of a Pelitic-Carbonatic Sequence showing metamorphism of Greenschist Facies, being divided into 7 formations according to Dardenne (2001), from bottom to top: Santo Antônio do Bonito, Rocinha, Lagamar, Serra do Garrote, Serra do Poço Verde, Morro do Calcário e Serra da Lapa.

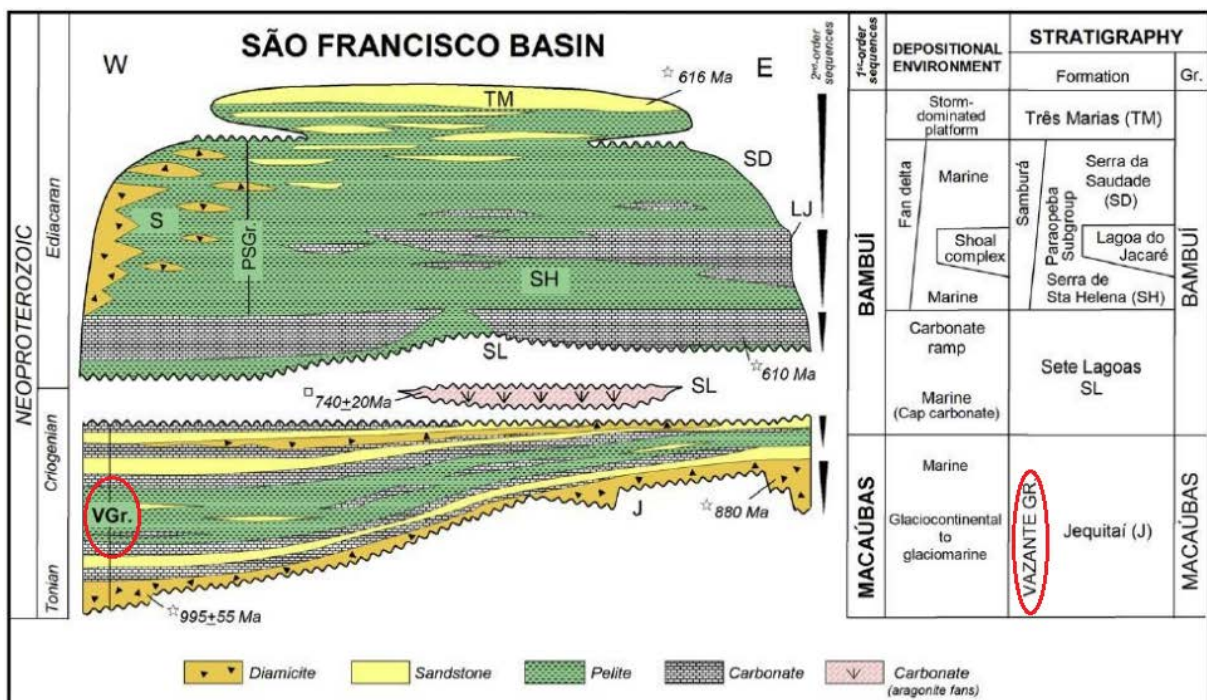


Figure 3 São Francisco Stratigraphic Chart focusing at the study Group (Modified from Alkmim & Martins-Neto, 2012).

2.3 Morro do Calcário

The Morro do Calcário Formation is characterized by a carbonate succession above the dolomites and carbonate slates from Serra da Poço Verde Formation and below the carbonate slates from Serra da Lapa Formation (Fig. 4) and consists of stromatolytic dolomites containing biostromes and bioherms, dolerudites and oncolitic and oolitic dolarenites (Dardenne, 2000). In the study area, near from

Morro do Agudo mine, the Morro do Calcário Formation has thickness of up to 900 meters and is characterized by dolarenites, dolarenitic breccias, conglomeratic dolarenites and carbonaceous carbonate slates with dolomitic clasts and dolosiltstones (Dias and Sotero, 2017).

2.4 Serra da Lapa Formation

Overlapping the carbonate-stromatolytic rocks of the Morro do Calcário Formation and below the diamictites from Jequitaí Formation (Misi et al., 2014). The Serra da Lapa Formation is located in upper portion of the Vazante Group (Fig. 4), presenting thickness of up to 700 meters of carbonaceous-carbonate slates with dolomitic clasts, sandy rhythmites with organic matter, carbonaceous slates, clay dolomites and dolarenites with organic matter (Dias and Sotero, 2017).

Grupo	Formação	Membro	Coluna	Descrição
GRUPO VAZANTE	Serra da Lapa			Ardósias carbonatadas cinza Lentes de dolomitos Ardósias carbonatadas pretas
	Morro do Calcário	Pamplona Superior		Bioherma estromatolítico c/ fácies de brechas e dolarenitos
	Serra do Poço Verde	Pamplona Médio		Dolomitos rosados com esteiras nódulos de barita e gretas de ressecamento
		Pamplona Inferior		Ardósias cinza esverdeadas c/ intercalações de dolomitos rosados
		Morro do Pinheiro Inf.		Dolomitos cinza escuro c/ esteiras estromatolíticas e bird's eyes
	Serra do Garrote			Ardósias c/ raras lentes de quartzitos
	Lagamar	Sumidouro		Bioherma estromatolítico
		Arrependido		Conglomerados
	Rocinha			Ritmitos
				Ardósias cinza escuras, piritosas e fosfatadas Ritmitos
Sto. Antônio do Bonito			Intercalações de quartzitos, fosforitos, diamictitos e ardósias	

Figure 4 Stratigraphic Column focusing at the study formation (Modified from Souza, 2010).

2.5 Pyrobitumen

The decomposition of oil or bitumen at high temperatures by the molecular cross-linking during the metagenesis stage results in the generation of methane and a solid, amorphous, carbon-rich in organic solvents residue, defined as Pyrobitumen (Fig. 5) (Hunt, 1979; Tissot and Welte, 1984). According to petrological parameters from Landis and Castaño (1995), Pyrobitumen consists of a subset of solid bitumens which reflectance is higher than 0.7%.

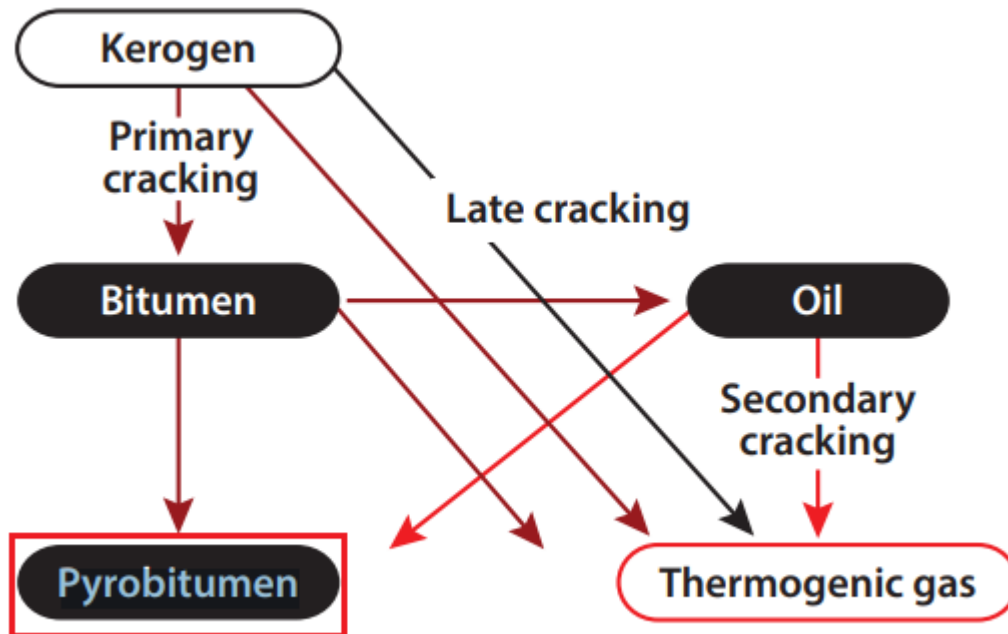


Figure 17 Hydrocarbon thermal evolution Flowchart. (modified from BERNARD AND HORSFIELD, 2014)

3 Methodology

3.1 Sampling

From received TOC geochemical data from BDEP/ANP, 23 samples with values equal or higher than 1% TOC were selected, following Peters and Cassa (1994) potential criteria for 3 wells belonging to the Morro do Calcário and Serra da Lapa Formations (Dias and Sotero, 2017).

3.2 Rock-Eval Pyrolysis

To obtain measured S1 (mg HC/ g sample), S2 (mg HC/ g sample) and S3 (mg HC/ g sample) results, 5 grams of pulverized rocks was used for each sample to be analyzed using HAWK equipment from Wildcat Technologies. Values referring to Hydrogen Index (HI), Oxygen Index (OI) and Production Index (PI) were also obtained through calculations from S1, S2 and S3.

3.3 Pyrobitumen Reflectance (BRo) and Vitrinite Equivalent (VE)

The samples were crushed and sieved between 0.25 and 0.80 mm for and embedded in resin for making the plugs (ASTM D2013/2013M-12, 2012). Next, they are submitted to sanding and polishing to remove imperfections. The analysis was performed using Leica DM6000M microscope with reflected white light, 50x objectives and 518F immersion oil. The microscope calibration was performed using Yttrium-Aluminum-Garnet Standard, with %Rr = 0.895 (ISO 7404/5, 1984) and using FOSSIL software.

VE was obtained following the equation of Landis and Castaño (1995):

$$VE = (BRo + 0.41) / 1,09$$

3.4 Elemental Analysis and Ash Percentage

The first step for the Elemental Analysis was the use hydrochloric acid and distilled water to remove carbonates. Then the samples were sent to oxidizing furnaces with different temperatures for the generation of N₂, CO₂, H₂O e SO₂, which later passing through a reduction furnace will provide individualized gases to be quantified.

The ash is a sample residue generated from the combustion ignition following the ASTM D 3174 (1991) standard and calculated using the formula:

$$\% \text{ Ash} = [(A-B) / C] \times 100, \text{ onde:}$$

A = package weight +ash residue (after heating)

B = Empty package weight

C = Sample weight (approximately 1g)

3.5 X-Ray Diffraction

X-Ray Diffraction was used to qualitatively determine the mineral composition of the samples. The used equipment was a Shimadzu XRD6000 with copper tube and using incidence angle with Seemann-Bohlin configuration. 2θ angle peaks were generated and their mineral phases were interpreted through a Powder Diffraction File (PDF) database.

3.6 Methane Adsorption

Four samples were selected, according to different lithologies, TOC and wells. The excess adsorption isotherms were determined following the manometric method described by Krooss et al. (2002), Busch et al. (2004), Siemons and Busch (2007) e Gensterblum et al. (2009).

4 RESULTS

4.1 Total Organic Carbon (TOC)

TOC results were received from BDEP/ANP and later re-analyzed at GEUS (Geological Survey of Greenland and Denmark). 23 samples were selected with TOC greater than 1% and referring to Morro do Calcário and Serra da Lapa Formations from 3 wells (Table 1) (Dias and Sotero, 2017) according potential classification of Peters and Cassa (1994).

4.2 Rock-Eval Pyrolysis

Rock-Eval Pyrolysis measured results showed values of S1 for PSB – 05, 08 and 09 wells between 0.02 and 0.18. S2 values varied between 0.02 and 0.31. Values of S3 ranges from 0.36 to 1.46. Calculated values of HI, OI and PI ranged between 0 and 7; 3 to 47 and 0.15 to 0.70 respectively (Table 1).

Table 1 Total Organic Carbon (TOC) and Rock-Eval Pyrolysis results from 23 samples of 3 wells.

Well	Formation	Depth (m)	Sample	TOC (%)	S1 (mg HC/g Sample)	S2 (mg HC/g Sample)	S3 (mg CO ₂ /g Sample)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)	PI
PSB 05	Morro do Calcário	521,9	18-139	1,71	0,03	0,05	0,52	2,00	30,00	0,38
		527,09	18-141	1,95	0,04	0,05	0,81	2,00	41,00	0,44
		548,09	18-142	3,4	0,04	0,07	0,65	1,80	19,00	0,36
		582,5	18-143	2,49	0,02	0,03	0,36	0,77	14,00	0,40
		590,9	18-145	3,07	0,04	0,23	1,46	7,00	47,00	0,15
		610,5	18-146	1,25	0,02	0,04	0,58	2,00	46,00	0,33
		615,59	18-148	3,23	0,02	0,02	0,49	0,00	15,00	0,50
		641,09	18-151	1,81	0,02	0,02	0,52	0,00	28,00	0,50
PSB 08	Serra da Lapa	376,79	18-154	1,98	0,04	0,07	0,49	3,00	24,00	0,36
		383,39	18-155	4,94	0,02	0,02	0,95	0,00	19,00	0,50
		387,79	18-157	2,28	0,03	0,05	0,5	2,00	21,00	0,38
		396,6	18-158	2,98	0,02	0,04	0,51	1,03	17,00	0,33
		500,1	18-159	5,69	0,03	0,02	0,84	0,00	14,00	0,60
		506,6	18-161	1,6	0,02	0,03	0,49	2,00	30,00	0,40
		518,5	18-164	4,36	0,02	0,04	0,47	0,00	10,00	0,33
		525,7	18-165	4,51	0,02	0,02	0,49	0,00	10,00	0,50
PSB 09	Serra da Lapa	438,79	18-168	2,17	0,09	0,07	0,36	3,00	16,00	0,56

541,79	18-175	2,53	0,07	0,03	0,4	1,00	15,00	0,70
819,4	18-218	2,74	0,18	0,15	0,37	5,00	13,00	0,55
939,09	18-235	9,85	0,05	0,15	0,59	0,56	5,00	0,25
981,9	18-238	4,96	0,18	0,18	0,49	3,00	9,00	0,50
1012,4	18-244	4,33	0,18	0,31	0,63	7,00	14,00	0,37
1014,59	18-245	13,44	0,09	0,25	0,53	0,93	3,00	0,26

4.3 X-Ray Diffraction

In general, mineralogy from samples of 3 wells showed a predominance of quartz, illite, pyrite, clinochlore, microcline, muscovite and brushite (phosphate related to a lower pH conditions due to calcite and clays rich solutions (Table 2).

Table 2X-Ray Diffraction results presenting the main mineral compounds founded at 23 samples from the 3 wells.

Well	Sample	Quartz	Dolomite	Illite	Muscovite	Pyrite	Microcline	Clinochlore	Brushite
PSB 05	18-139	X		X		X			
	18-141	X			X	X			
	18-142	X	X	X			X	X	
	18-143	X		X		X		X	X
	18-145	X	X	X		X		X	X
	18-146	X	X	X		X		X	
	18-148	X		X	X	X			
	18-151	X		X		X			X
Well	Sample	Quartz	Dolomite	Illite	Muscovite	Pyrite	Microcline	Clinochlore	Brushite
PSB	18-154	X	X	X				X	X

08	18-155	X		X		X	X	X	
	18-157	X		X				X	X
	18-158	X		X	X	X	X	X	
	18-159	X			X	X		X	X
	18-161	X		X	X	X	X	X	
	18-164	X	X	X				X	
	18-165	X		X		X	X	X	
PSB 09	18-168	X		X		X	X	X	
	18-175	X	X	X	X		X		
	18-218	X		X		X		X	
	18-235	X	X	X				X	
	18-238	X		X				X	X
	18-244	X		X		X		X	X
	18-245	X		X		X		X	X

4.4 Elemental Analysis

Results obtained from Elemental Analysis shown Nitrogen percentage values between 0.06 to 0.36 for the 3 wells. Carbon percentages at the 3 wells varies from 1.63 to 13.67. Hydrogen percentage content shows values between 0.12 and 0.60. Percentages of Sulfur ranges from 0.41 to 6.36. Oxygen percentage content varies from 0.78 to 4.39 (Table 3).

Table 3 Percentage values of Nitrogen, Carbon, Hydrogen, Sulfur, Oxygen and Ash from the study wells.

Well	Samples	N%	C%	H%	S%	O%	Ash Percentage
PSB 05	18-139	0,11	1,86	0,29	4,75	1,40	91,60
	18-141	0,10	1,80	0,29	2,59	1,40	93,82
	18-142	0,11	4,32	0,28	0,78	1,57	92,94
	18-143	0,10	2,88	0,43	1,11	2,61	92,86
	18-145	0,13	4,28	0,47	2,06	1,75	91,31
	18-146	0,11	2,52	0,44	2,17	1,86	92,91
	18-148	0,12	3,26	0,32	2,12	2,22	91,97
	18-151	0,12	2,05	0,31	2,07	1,84	93,61
PSB 08	18-154	0,26	2,46	0,60	1,60	3,74	91,34
	18-155	0,32	5,25	0,45	0,44	3,63	89,92
	18-157	0,25	2,72	0,36	1,63	3,37	91,67
	18-158	0,25	3,16	0,35	2,59	3,58	90,07
	18-159	0,32	5,99	0,49	1,49	3,82	87,89
	18-161	0,28	1,63	0,35	1,80	2,70	93,25
	18-164	0,27	5,08	0,39	0,55	3,22	90,49
	18-165	0,25	5,10	0,47	1,57	4,39	88,21
PSB 09	18-168	0,33	2,14	0,41	2,35	3,47	91,29
	18-175	0,06	2,95	0,17	0,70	1,42	94,70
	18-218	0,22	2,64	0,27	6,36		90,69
	18-235	0,14	10,96	0,30	0,62	2,11	85,87
	18-238	0,09	5,60	0,15	0,41	0,78	92,97
	18-244	0,10	6,94	0,12	0,36	1,66	90,83
	18-245	0,25	13,67	0,30	1,26	4,01	80,51

4.5 Vitrinite Equivalent Reflectance (VE)

VE results were obtained from Pyrobitumen Reflectance using Landis and Castaño (1995) formula. By this formula, the VE values shows a higher reflectance than the Pyrobitumen reflectance (Table 4).

Table 4 Petrological analysis of pyrobitumen reflectance converted to vitrinite reflectance, according to Landis and Castaño (1995).

Well	Sample	PBro(%)	EqRo(%)
PSB 005	18-141	1,45	1,71
	18-142	1,76	1,99
	18-143	2,35	2,53

	18-145	1,73	1,96
	18-146	1,78	2,01
	18-148	2,53	2,70
	18-151	1,95	2,16
PSB 008	18-155	1,64	1,88
	18-158	2,41	2,58
	18-159	2,04	2,25
	18-164	1,51	1,76
	18-165	1,65	1,89
PSB 009	18-168	1,71	1,95
	18-175	2,14	2,34
	18-218	1,26	1,53
	18-235	1,21	1,48
	18-238	1,38	1,64
	18-244	4,45	4,46
	18-245	4,97	4,94

4.6 Methane Adsorption

Methane Adsorption results were obtained from 4 samples containing different TOC values of 3 wells, which 3 of them were carbonate slates and 1 was Sandy Rhythmite. Used pressure started at 0 and finished between 19 and 21 Mpa. Excess sorption at the PSB – 05, containing 1.25% of TOC ranges from 0.151 to 0.418. In PSB – 08, which contains 4.94% of TOC, excess sorption varies between 0.283 and 0.888. In sample 18-235 of the PSB – 09, which contains 9.85% TOC, values ranges from 1.227 to 2.218. Sample 18-245 from PSB – 09, containing 13.67% of TOC shows values between 1.529 and 2.866 (Table 5; Fig. 6).

Table 5 Obtained results from methane adsorption from 4 samples of the 3 studied wells.

PSB 05			PSB 08			PSB 09					
18-146			18-155			18-235			18-245		
Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)	Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)	Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)	Pressure [MPa]	Excess sorption [cm ³ /g]	TOC (%)
1,7646	0,151296	1,25	1,4036	0,283194	4,94	2,142	1,226557	9,85	1,4150	1,529107	13,44
3,3705	0,228815		2,6516	0,437731		3,811	1,630704		2,8700	2,156503	
4,8548	0,276884		3,7168	0,546445		4,919	1,815236		4,2611	2,498505	
6,2260	0,317956		4,5890	0,630639		5,653	1,91937		5,5739	2,689828	
7,5043	0,353752		7,1628	0,739734		9,001	2,126343		6,8095	2,797577	
8,6967	0,37456		9,2744	0,813738		11,219	2,190628		7,9695	2,854881	
9,8198	0,389188		10,9669	0,861028		12,721	2,204351		9,0649	2,86582	
10,8825	0,386878		12,2708	0,887913		13,738	2,218062		10,1065	2,855293	
11,8863	0,410558		15,3448	0,865922		17,042	2,112667		11,0655	2,846521	
12,8439	0,403129		17,7766	0,85492		19,432	2,008346		11,9786	2,797845	
13,7531	0,406105		19,6478	0,862459		21,160	1,950049		12,8459	2,763515	
14,6196	0,41805		21,0767	0,846789					13,6758	2,700563	
15,4537	0,414651								14,4692	2,64121	
16,2447	0,405133								15,2257	2,588368	
16,9979	0,398633								15,9469	2,534738	
17,7096	0,418533								16,6396	2,47541	
18,3952	0,397949								17,5813	2,378251	
19,0568	0,374655								19,0049	2,215905	
19,6729	0,396551										

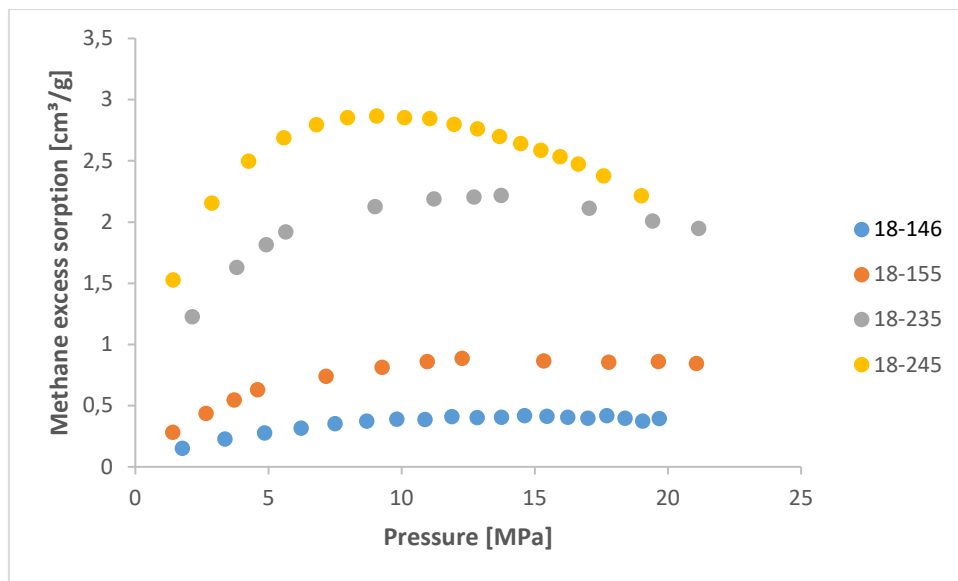


Figure 6 Relation between the pressure increase and the methane adsorption of the 4 samples analyzed.

5 DISCUSSION

5.1 Mineral Chemistry

The increase of the temperature as consequence of burial increase, the substitution of smectite by illite occurs, and above 290°C, the illite replacement by muscovite provide a relation between these processes and the transition of diagenesis and ankimorphism (Boles and Franks, 1979). The predominance of

mineral compounds such as quartz, illite, dolomite, pyrite, clinocllore and punctual presence of muscovite corroborate the sample's description from PSB – 05 as carbonate and carbonate slates with dolomitic lenses, in accordance with the descriptions and chracterizations performed by Dardenne (2000) and redescribed by Dias and Sotero (2017). In relation to the PSB – 08 and 09, the predominance of minerals like quartz, illite clinocllore, pyrite and microcline are in accordance with definitions from Guimarães (1997) and redescribed by Dias and Sotero (2017), defining these rocks as being Sandy Rhythmites with organic matter and carbonaceous slates. The identification of pyrite in almost all samples analyzed in X-Ray Diffraction is directly related to the presence of sulfur identified through Elemental Analysis.

5.2 Maturation

The maturation degree is one most relevant factors for assessing the hydrocarbon generation potential of a supposedly source rock. The analysis of the Rock-Eval Pyrolysis results obtained and associated with VE converted from Pyrobitumen reflectance indicate the maturation and consequently its hydrocarbon generation potential. Low values of HI, OI and PI, correlated with value of VE above 1.5 suggests a high degree of maturation, which are thus classified as overmature (Peters and Cassa, 1994), without an observing sharp trend of increase or decrease from the S1, S2, PI e VE with the increasing depth in the 3 studied wells(Fig.7, 8, 9).

Well PSB 05 - MG

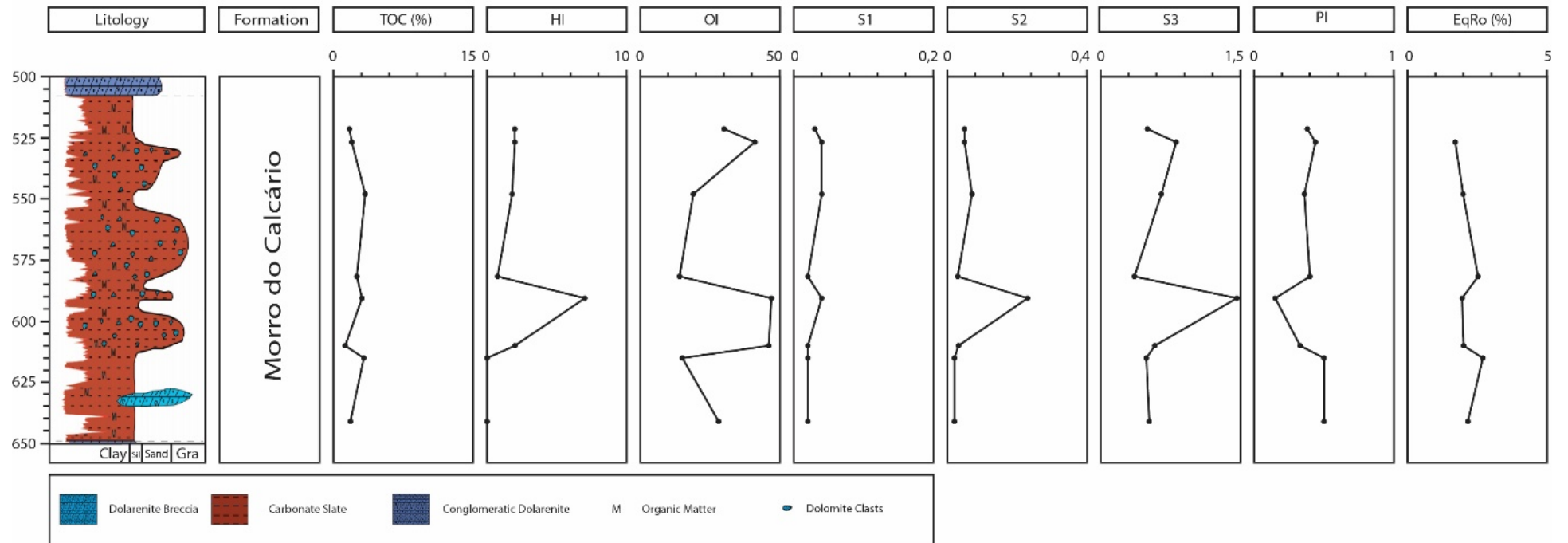


Figure 7 Schematic profile correlating the depth with geochemical parameters performed for the PSB – 05 (Modified from Dias and Sotero, 2017).

Well PSB 08 - MG

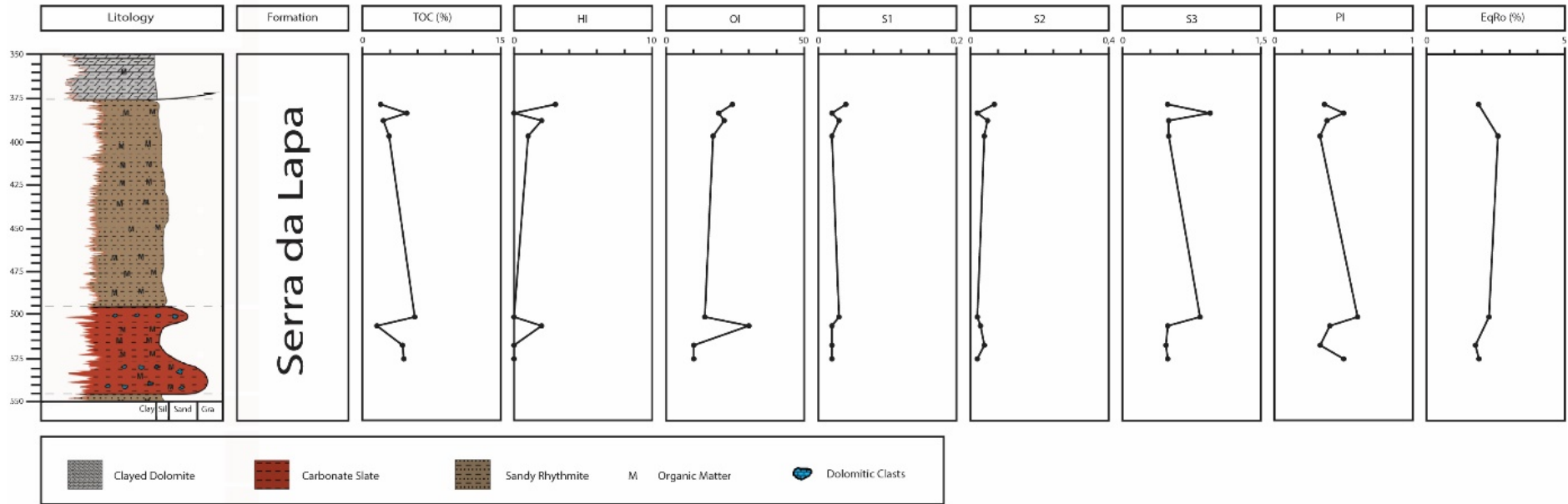


Figure 8 Schematic profile correlating the depth with geochemical parameters performed for the PSB – 08 (modified from Dias and Sotero, 2017).

Well PSB 09 - MG

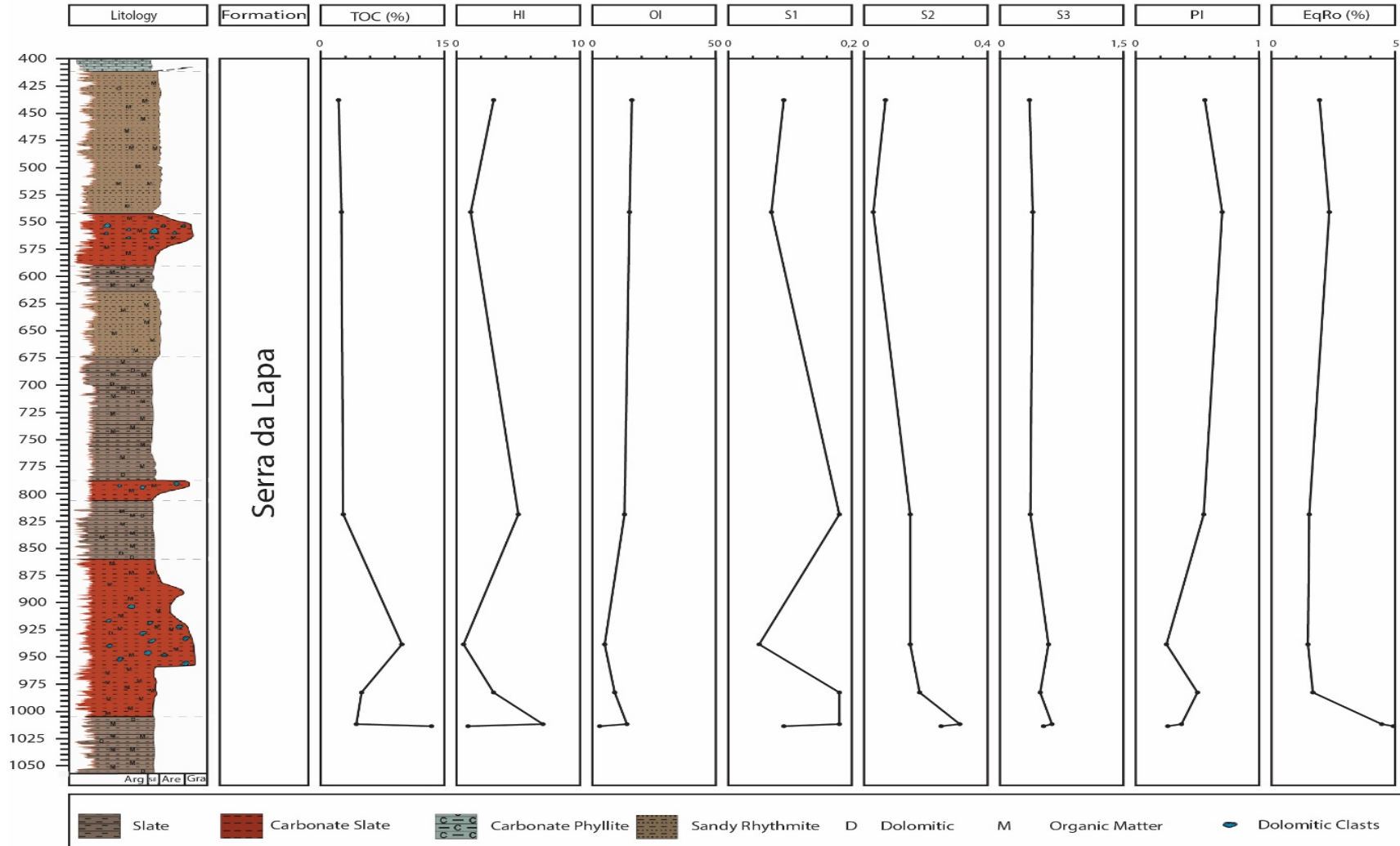


Figure 9 Schematic profile correlating the depth with geochemical parameters performed for the PSB – 09 (modified from Dias and Sotero, 2017).

5.3 Source of organic matter

The identification of the source of the organic matter related to the Kerogen's type is important to evaluate the rock's hydrocarbon generation potential. By plotting the HI and OI data on the Van Krevelen's Diagram (Fig. 10), the samples are located predominantly within the field of type III kerogen. However, geochronology studies indicate ages between 0.7 Ga and 1.7 Ga (Dardenne, 2000; Pimentel, 2001; Alkmim and Martins-Neto, 2012), a geological period in which terrestrial plants did not yet exist (Lenton et al., 2012), with only algae and microorganisms as a source of organic matter, thus preventing the presence of this observed type of kerogen.

These low values of HI and OI and related to the VE are interpreted as being the result of overmature stage of maturation, which means that these rocks have low generation potential and low presence of free hydrocarbons.

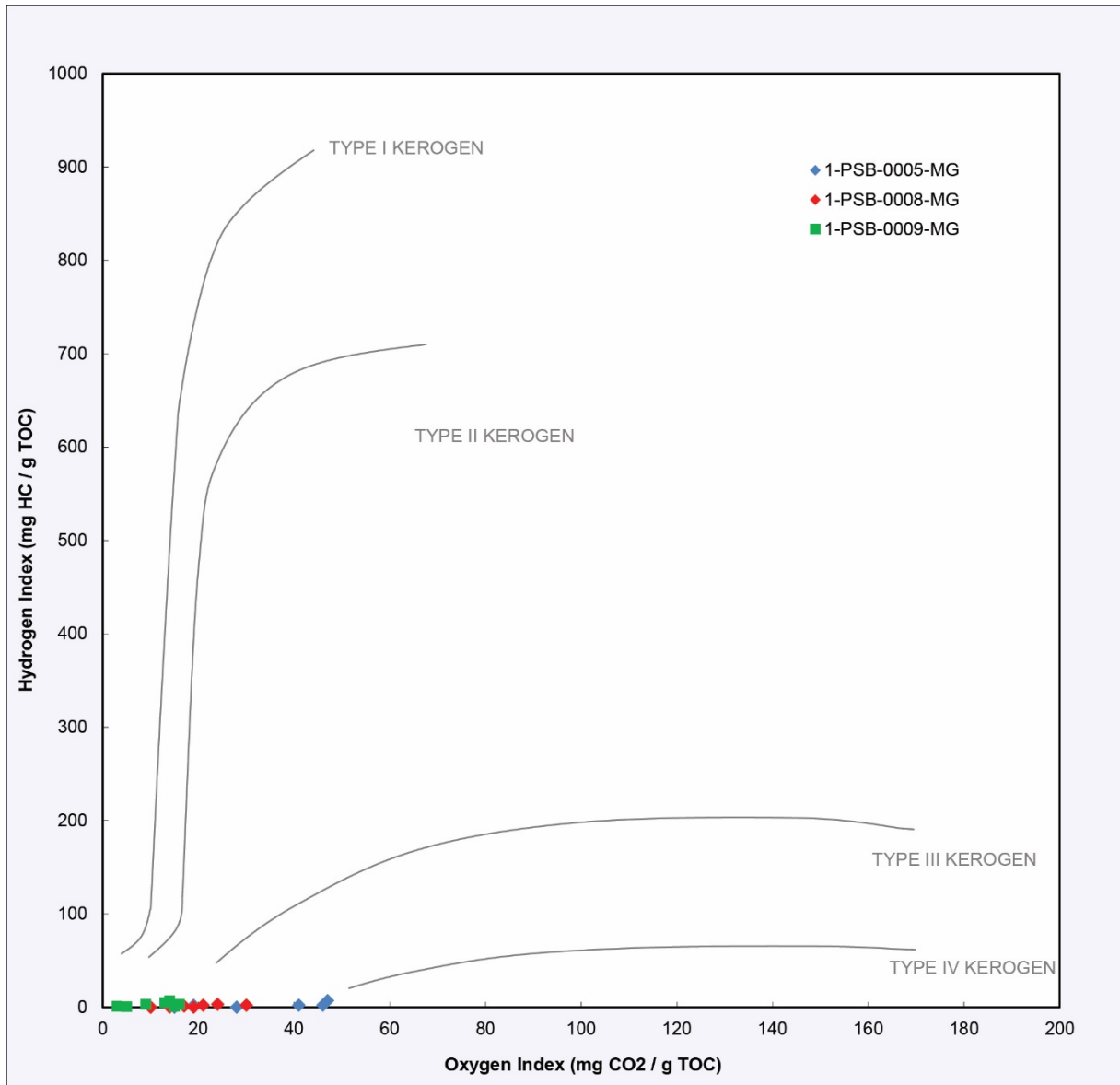


Figure 10 Van Krevelen's Diagram according to the HI and OI values.

5.4 Natural Gas Storage

From the results obtained from methane adsorption of samples of carbonate slates and sandy rhythmite, it was observed that has a directly proportion between TOC and excess adsorption power and consequently inversely proportion to the amount of mineral matter content in the analyzed samples (Fig. 11). These interpretations corroborate studies from Lamberson and Bustin (1993); Mastalerz et

al., (2004); Chalmers and Bustin (2007) and Weniger et al., (2010). According to Krooss et al., (2002) it can be justified by the presence of adsorbent microporosities in organic matter.

As shown in Figure 6, the increase in pressure up to the values between 10 and 13 MPa is directly related to the increase of the adsorption, however higher pressure values in samples 18-235 and 18-245 shows a sharp decline in their adsorption power, caused probably due to samples micro fracturing. Unlike the previous samples, samples 18-146 and 18-155 do not show a clear change in their adsorption power probably due to its higher mineral content and consequently higher fracturing resistance, but further studies are needed to confirm this hypothesis. Despite of the progressive increase in adsorption with the increase of pressure (up to 9 – 13 MPa) and with TOC, in general the values are still low (maximum of 0.12 mmol / g sample) when compared to the storage potential of coals and shales, which according to Weniger et al., (2010) reach 0.47 mmol / g sample (Rio Bonito Formation) and 0.37 mmol / g sample (Irati Formation) respectively.

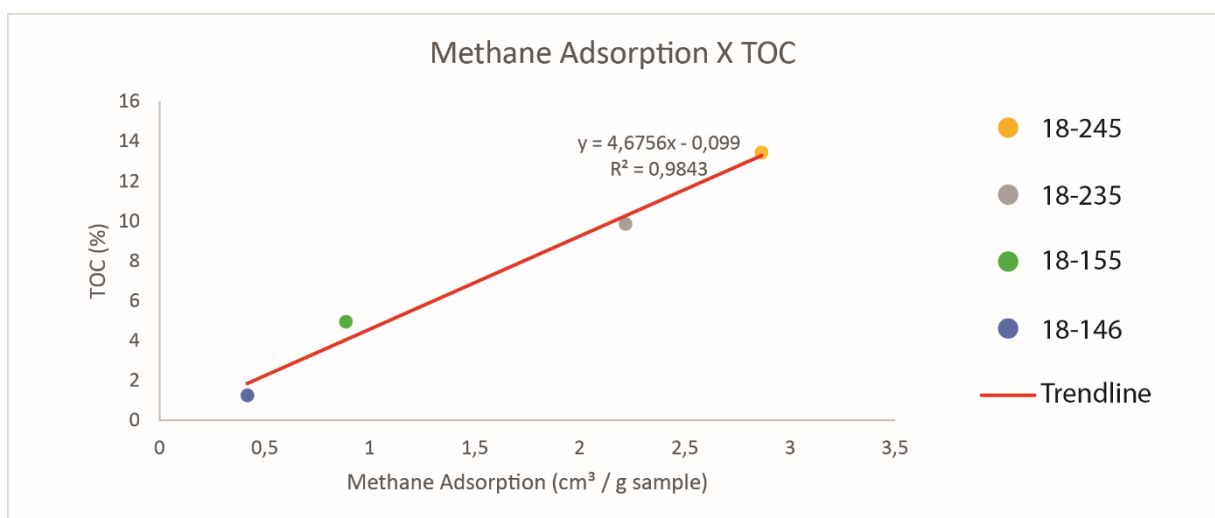


Figure 11 Correlation between methane adsorption and TOC of the analyzed samples.

6 CONCLUSION

The identification of the main mineral compounds such as quartz, illite, dolomite and clinochlore through X-Ray Diffraction are in accordance with the sample descriptions such as carbonaceous carbonate slate, sandy rhythmites with organic matter and carbonate slates. The identification of pyrite in almost all samples analyzed justifies the presence of sulfur observed in through Elemental Analysis. Results obtained and interpreted from Rock-Eval Pyrolysis of samples from São Francisco Basin with low values of HI and OI and values on average above 1.5 VE, the current, the current stage of maturation of the organic matter from the samples is classified as overmature, thus resulting in a low or non existent hydrocarbon generation potential in the studied wells. From these interpretations, the TOC is identified as residual, which, however, since it present values ranges from 1% to 13.44% is classified as type I or II, would indicate a good/excellent generation of hydrocarbons in the past.

The methane storage potential in samples of carbonate slate and sandy rhythmites analyzed from Morro do Calcário and Serra da Lapa Formations data resulted from adsorption experiments shows that despite presenting an increase in adsorption with increased pressure and TOC, they still have low storage potential if compared to the adsorption capacity of coals and shales studied in Rio Bonito and Irati Formations at the Parana Basin.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledge FINEP/FUSP for the financial support in this Master of Science thesis within the project “Apoio à Rede de P&D em Gás Não

Convencional no Brasil (GASBRAS). BDEP/ANP is acknowledged for the for sending geochemical data for this thesis. CPRM is acknowledged and thanked for quickly readiness and samples availability. Thanks to the Geological Survey of Greenland and Denmark for TOC and Rock-eval analyzes.

REFERENCES

Alkmim F.F. 2004. O que faz de um cráton um cráton? O cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. In: Mantesso-Neto, V. et al. (ed.) Geologia do Continente SulAmericano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, p. 17-34, São Paulo, Beca, 647p.

Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco craton, eastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 33, 127–139.

Almeida F.F. M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, 7(4):349- 364.

ASTM D3174, 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec. 05.05. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM, D3174-89, Philadelphia, PA, p.326-328.

ASTM D2013/D2013M-12, 2012. Standard Practice for Preparing Coal Samples For Analysis. ASTM International, West Conshohocken.
https://doi.org/10.1520/d2013_d2013m-12.

Bernard, S., Horsfield, B., 2014. Thermal Maturation of Gas Shale Systems. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2014, 635–651. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054850>.

Boles, J.R.; Franks, S.G. 1979. Clay Diagenesis in Wilcox Sandstones of Southwest Texas: Implications of Smectite Diagenesis on Sandstone Cementations. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49:55-70.

Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B.M., Littke, R., 2004. Methane and carbon dioxide adsorption/diffusion experiments on coal: an upscaling- and modelling approach. *International Journal of Coal Geology* 60, 151–168.

Chalmers, G.R.L., Bustin, R.M., 2007. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption. *International Journal of Coal Geology* 69, p. 288–304.

Dardenne M.A., 2000. The Brasília Fold Belt. In: Cordani U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A. (eds). *Tectonic Evolution of South America*. *International Geology Congress*, 31, p. 231-264.

Dardenne M.A., 2001. Lithostratigraphic sedimentary sequences of the Vazante Group. In: A. Misi & J.B.G. Teixeira (eds.) *Proterozoic Base Metal Deposits of Africa and South America*, IGCP 450 1st Field Workshop, Belo Horizonte and Paracatu, Brazil, p. 48-50.

Dias, P. H. A.; Sotero, M. P, 2017. Perfil Composto PSB-05. Escala 1:2.000. Projeto Paracatu-Unai (ARIM-Áreas de Relevante Interesse Mineral): Belo Horizonte Serviço Geológico do Brasil – CPRM.

Dias, P. H. A.; Sotero, M. P, 2017. Perfil Composto PSB-08. Escala 1:2.000. Projeto Paracatu-Unai (ARIM-Áreas de Relevante Interesse Mineral): Belo Horizonte Serviço Geológico do Brasil – CPRM.

Dias, P. H. A.; Sotero, M. P., 2017. Perfil Composto PSB-09. Escala 1:2.000. Projeto Paracatu-Unai (ARIM-Áreas de Relevante Interesse Mineral): Belo Horizonte Serviço Geológico do Brasil – CPRM.

Dignart, A.2013. Bacia do São Francisco, in: Brasil 12ª Rodada de Licitações de Petróleo e Gás. ANP, Rio de Janeiro.

Gensterblum, Y., van Hemert, P., Billefont, P., Charrière, D., Li, D., Busch, A., Krooss, B.M., De Weireld, G., Wolf, K.-H.A.A., 2009. European Inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. Phase I: activated carbon. Carbon 47, p. 2958–2969.

Guimarães E.M. 1997. Estudos de proveniência e diagênese com ênfase na caracterização dos filossilicatos dos grupos Paranoá e Bambuí, na região de Bezerra – Cabeceiras (GO). Universidade de Brasília, p.270.

Hunt, J. M., 1979, Petroleum Geochemistry and Geology: San Francisco, W. H. Freeman, p.617.

Koehler, P.H.W., 2012. Diagnóstico da situação atual dos resíduos sólidos das atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural nas bacias sedimentares marítimas do Brasil. Brasília.

Krooss, B.M., van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H.J.M., David, P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture--equilibrated Pennsylvanian coals. Int. J. Coal Geol. 51, 69 – 92.

Lamberson, M.N., Bustin, R.M., 1993. Coalbed methane characteristics of Gates Formation coals, Northeast British Columbia: effect of maceral composition. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 77, p. 2062–2076.

- Landis, C.R., Castaño, J.R. 1995. Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 22 (1), 137–149.
- Lenton, T.N., Crouch, M., Johnson, M., Pires, N., Dolan, L. 2012. First plants cooled the Ordovician. *Nature Geoscience* 5, p. 86-89.
- Marques, C.S. de S., 2015. *Geologia e Quimiestratigrafia do Grupo Vazante em Lagamar*. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Martins-Neto, M.A., 2005. A Bacia do São Francisco: arcabouços estratigráfico e estrutural com base na integração de dados de superfície e subsuperfície. III Simpósio sobre o Cráton do São Francisco, Salvador/BA, 2005, Anais, p. 283-286.
- Martins-Neto, M.A., 2007. Proterozoic first-order sedimentary successions of the São Francisco Basin in eastern Brazil. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 158, p. 31- 44.
- Martins-Neto, M.A., 2009. Sequence Stratigraphic framework of Proterozoic successions in eastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 26, 163e176. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2007.10.001>.
- Mastalerz, M., Gluskoter, H., Rupp, J., 2004. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology* 60, p. 43–55
- Misi, A.; Azmy, K.; Kaufman, A.J.; Oliveira, T.F.; Sanches, A.L.; Oliveira, G.D. 2014. Review of the geological and geochronological framework of the Vazante sequence, Minas Gerais, Brazil: Implications to metallogenic and phosphogenic models. *Ore Geology Reviews* 63: 76–90. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.002>.

Peters, K.E., Cassa, M.R. 1994. Applied source rock geochemistry. In *The Petroleum System – From Source to Trap* Tulsa. p. 93-117.

Pimentel, M.M., Dardenne, M.A., Fuck, M.G., Viana, S.L., Junges, D.P., Fischel, H.J., Seer, E.L., Dantas. 2001. Nd isotopes and the provenance of detrital sediments of the Neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 14, p. 571-585.

Reis, H.L.S., 2018. Gás Natural, in: *Recursos Minerais de Minas Gerais: Síntese do Conhecimento Sobre as Riquezas Minerais, História Geológica, e Meio Ambiente, e Mineração de Minas Gerais*. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais, Minas Gerais.

Siemons, N., Busch, A., 2007. Measurement and interpretation of supercritical CO₂ adsorption on various coals. *International Journal of Coal Geology* 69, 229–242.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.06.004>.

Souza, M.T. de, 2010. O sistema deposicional pelítico mesoproterozóico da Formação Serra da Lapa – Grupo Vazante: sistema marinho profundo ou de água rasa? Universidade Estadual de Campinas.

Teixeira W., Sabate P., Barbosa J., Noce C.M., Carneiro M.A. 2000. Archean and Paleoproterozoic Tectonic Evolution of the São Francisco Craton, Brazil. In: U.G Cordani, E.J. Milani, A. Thomaz Filho, D.A. Campos (eds) *Tectonic Evolution of South America*, 31 st IGC, Rio de Janeiro, p.:101-137.

Tissot, B. P., and D. H. Welte, 1984, *Petroleum formation and occurrence*: New York, Springer-Verlag, p. 699

Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., Krooss, B.M., 2010. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *Int. J. Coal Geol.* 190–205. <https://doi.org/doi:10.1016/j.coal.2010.08.003>.

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROLÓGICA DAS ROCHAS RICAS EM MATÉRIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO SERRA DA LAPA E MORRO DO CALCÁRIO, BACIA DO SÃO FRANCISCO – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO E ARMAZENAGEM DE GÁS NATURAL”

Área de Concentração: Estratigrafia

Autor: **Alexandre Maydana Baumhardt**

Orientador: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

Examinadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Data: 10/09/2020

Conceito: A

PARECER:

A trabalho de dissertação apresentado está bem estruturado experimentalmente. Os dados obtidos são consistentes e estão coerentemente discutidos. Os objetivos propostos foram desenvolvidos e devidamente cumpridos. Dessa forma sou favorável a sua aprovação.

Assinatura: 

Data: 10/09/2020

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
“CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROLÓGICA DAS ROCHAS RICAS EM MATÉRIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO SERRA DA LAPA E MORRO DO CALCÁRIO, BACIA DO SÃO FRANCISCO – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO E ARMAZENAGEM DE GÁS NATURAL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Alexandre Maydana Baumhardt
Orientador: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth
Examinadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Data: 05 de abril de 2020
Conceito: C
PARECER:
<p>O volume da dissertação apresenta um capítulo introdutório, carta de submissão e um manuscrito de artigo técnico submetido à periódico científico conforme regras do Programa de Pós-Graduação em Geociências (UFRGS). No entanto, verifica-se que faltou uma revisão e correção final do volume. Há muitos erros ortográficos, frases muito extensas e conseqüentemente difíceis de entender e não se observa uma uniformização na apresentação das figuras, quadros e referências bibliográficas ao longo do texto. Também há parágrafos repetidos, referências bibliográficas que não foram devidamente citadas e siglas não definidas (BDEP/ANP).</p> <p>O capítulo introdutório é, podemos dizer, uma tradução do artigo técnico, o que não é desejado. Assim, há dois textos praticamente iguais, o capítulo introdutório e o manuscrito do artigo. As figuras do capítulo introdutório também são idênticas as do manuscrito. Então, a figura 1 é igual a figura 15 ; figura 2 igual a 16 e assim por diante. Outros problemas com figuras ocorrem quando na página 61 indica-se a figura 3 e, na página 62, a figura 4 mas pela seqüência, deveriam ser as figuras 17 e 18. A figura 4 ou 18(?, página 62) está apresentada em português, no manuscrito a ser submetido em inglês para periódico internacional. O mesmo ocorre com as tabelas apresentadas no capítulo introdutório e no artigo. Há citação de utilização do software FOSSIL mas não há nenhuma referência as suas características e origem.</p> <p>Em relação a carta de submissão, pelas regras do PPGGEO, deve ser inserida no texto a declaração da revista que o manuscrito foi submetido e será avaliado para posterior aceite e publicação. No volume é apresentada somente a carta do autor com as características do manuscrito e declarações usuais para submissão. Não se sabe se o manuscrito foi realmente submetido com sucesso. Sugiro incluir a carta resposta da revista onde foi submetido o que considero como o principal resultado da dissertação.</p> <p>O manuscrito apresentado tem dados inéditos e apresenta uma perspectiva bastante inovadora. Ele será avaliado pelos revisores da revista onde foi submetido mas também pode-se sugerir maior cuidado quanto a sua apresentação. Há necessidade de uma revisão do inglês pois algumas palavras estão com grafia errada e outras estão em português. As figuras são as mesmas do capítulo introdutório e parte está em inglês e parte em português. Como comentado anteriormente as figuras estão com problemas de ordenamento (por exemplo, páginas 61 e 62).</p>

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

"CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROLÓGICA DAS ROCHAS RICAS EM MATÉRIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO SERRA DA LAPA E MORRO DO CALCÁRIO, BACIA DO SÃO FRANCISCO – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO E ARMAZENAGEM DE GÁS NATURAL"

Área de Concentração: Estratigrafia

Autor: Alexandre Maydana Baumhardt

Orientador: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

Examinadora: Dra. Marleny Blanco González

Data: 26/03/2020

Conceito: A

PARECER:

A dissertação Caracterização Geoquímica e Petrográfica das Rochas Ricas em Matéria Orgânica da Formação Serra da Lapa e Morro do Calcário, Bacia do São Francisco - Avaliação do potencial de geração e armazenamento de gás natural, avalia o potencial de geração de amostras de poços de grupo vizante baseado nos dados de pirólise por total, reflectância de piróbituma, adsorção de metano, análise elementar e difração de raios X.

O trabalho discute a necessidade de desenvolvimento e exploração de áreas, mais propensas ao gás natural, relacionadas à Bacia, territórios não convencionais. O texto da dissertação é bem organizado, não apresenta problemas graves.

O estilo do texto é de leitura fluida com clareza. Ao mesmo tempo, não é exagerado em descrições ou análises, ao contrário, é bastante objetivo.

No estudo de arte, o candidato apresenta localização da área de estudo com ubicuidade do poço em estudo e uma descrição da geologia da Bacia e do grupo vizante a formação em estudo. Neste tópico poderia ter sido abordado o sistema petrolífero da bacia, rochas geradoras possíveis reservatórios de carbonatos do grupo Bambuí e falhas e fraturas do grupo

Bem-vindo, com possibilidade de até 8%o, assim como carbonatos do Grupo Paranaíba e arenitos do Grupo Paranaíba, migração e trapas nesse contexto deste trabalho na exploração de gás natural (trabalho de Meissem et al, 2007, Toledo et al, 1998).

- Figuras 6 e 7 precisa de tradução para o Português.

Apresenta uma abordagem correta da metodologia de cada técnica utilizada no desenvolvimento do trabalho assim como os resultados obtidos no item de desenvolvimento de conceitos de pirrobetume poderia ter sido abordado mais amplamente o tema da utilização da refletância de pirrobetume em ausência de nitrogênio e sua importância em sistema petrolíferos não convencionais.

No item discussões o candidato fez uma discussão de cada análise utilizada com apresentação de perfis esquematizados, concluindo quando os dados obtidos.

A Figura 4 do trabalho apresentada para publicações precisa ser traduzida para o Inglês.

O candidato apresenta todas as ASTM utilizadas na metodologia. Também apresenta uma bibliografia atualizada sobre o tema abordado.

Assinatura: *Mafalda*

Data: 26/03/2020

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: