

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

**O POTENCIAL DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FORMAÇÃO
PIMENTEIRAS, BACIA DO PARNAIBA**

AGOSTINHO MUSSA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth

CO- ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki

**Porto Alegre
2020**

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

**O POTENCIAL DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FORMAÇÃO
PIMENTEIRAS, BACIA DO PARNAIBA**

AGOSTINHO MUSSA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth

CO- ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pimentel Mizusaki

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição (UFRGS)

Dr. Anderson Maraschin (PUCRS)

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba (UFRGS)

Tese de Doutorado apresentada como requisito
parcial para a obtenção do Título de Doutor em
Geociências

**Porto Alegre
2020**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Mussa, Agostinho

O potencial de geração de hidrocarbonetos na Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba. / Agostinho Mussa. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2020. [213 f.] il.

Tese (Doutorado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2020.

Orientador(es): Wolfgang Dieter Kalkreuth

Coorientador(es): Ana Maria Pimentel Mizusaki

1. Bacia do Parnaíba. 2. Formação Pimenteiras. 3. Geração de hidrocarbonetos. 4. Intrusão ígnea. 5. Petrografia. 6. Geoquímica. I. Título.

CDU 550.4

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001

Fone: +55 51 3308-6569

E-mail: libgeo@ufrgs.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, particularmente aos meus pais Mussa Agostinho e Sifa Iacuereta por apoio incondicional, transmissão de energias positivas e força em todo meu percurso acadêmico.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth pela orientação abnegada, procura e proporção de meios para superar as diversas dificuldades enfrentadas durante o percurso, demonstração de caminhos para aprender e aprimorar os conhecimentos e acima de tudo pela confiança depositada em mim.

Á minha co-orientadora Prof^a. Dra. Ana Maria Mizusaki Pimentel pela co-orientação e colaboração em todas as frentes para superar as dificuldades com vista a materialização do trabalho.

Á Dra. Marleny Blanco González, ao Dr. Marcos Müller Bicca pela ajuda, colaboração e ensinamento durante todas as fases do trabalho e á Simone Barrionuevo pelos ensinamentos em matéria de extração de amostras e técnicas laboratoriais.

Á Prof^a. Dra. Ruth Hinrichs pelo ensinamento e todo apoio incondicional proporcionado para análise de Difração de Raios X e ao Prof. Doutor Luis Fernando De Ros por dispensar a sua sala e o seu microscópio para a análise de palinofácies.

Á CAPES pela provisão de bolsa de doutorado e ao projeto GasBras, FUSP por conceder a bolsa DTI com vista a materialização deste grau acadêmico. Ao Survey The Geological of Denmark and Greenland, Laboratory of Organic Geochemistry and Petrology, Copenhagen- Denmark pela pirólise Rock-Eval realizada.

Á Universidade Federal do Rio Grande do Sul, particularmente ao Programa de Pós-graduação em Geociências pelo acolhimento e proporção de instalações para realizar os trabalhos.

Á ANP/BDEP pela colaboração e fornecimento de dados técnicos e perfis compostos dos poços. Aos meus colegas do laboratório de Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, aos bolsistas de iniciação científica, particularmente ao Augusto Santarossa e todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a materialização deste trabalho, vai o meu eterno agradecimento.

RESUMO

A Formação Pimenteiras (Devoniano), Bacia do Parnaíba é a principal geradora com potencial para gerar hidrocarbonetos, principalmente gás natural. O sistema petrolífero que ocorre nesta bacia é não convencional ou atípico em que a subsidência não foi suficiente para a maturação da matéria orgânica. Assim sendo, as intrusões ígneas que ocorrem nesta sequência foram importantes para a maturação da matéria orgânica. A Formação Pimenteiras se enquadra na sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera constituída por folhelhos cinza-escuros a pretos, esverdeados, em parte bioturbados, radioativos e ricos em matéria orgânica e que representam a ingressão marinha mais importante da bacia. Assim, este trabalho surge com o propósito de aprofundar e aprimorar o potencial de geração de hidrocarbonetos da bacia usando os parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos. Foram selecionados poços perfurados pela Petrobras e pela empresa OGX, que atravessam a Formação Pimenteiras. Os 32 poços da Petrobras selecionados, cujos dados foram disponibilizados pela BDEP/ANP, contendo os dados geoquímicos de COT e Pirólise Rock-Eval e os da OGX foram três poços cujas amostras eram em calha, secas e não lavadas. Nestes poços foram usados os parâmetros geoquímicos (COT, Pirólise Rock-Eval, Difração de raios X, Análise Elementar), Petrográficos (identificação de macerais, medição da reflectância da vitrinite e palinofácies,) testes de adsorção de metano e teor de umidade. Os resultados obtidos mostram que o COT é de um modo geral classificado de bom a excelente em termos de potencial de geração de hidrocarbonetos (HC) devido a boa preservação da matéria orgânica. Os valores de S_1 e S_2 seguem o mesmo padrão verificado no COT e o T_{max} °C na maioria das amostras é considerado imaturo. Os valores de índice de hidrogênio (HI) demonstram a presença de querogênios do tipo II e III, com potenciais para a geração de óleo e gás. O tipo de querogênio é característico de ambientes deposicionais continental e marinho, facto que vai de acordo com os resultados da análise elementar. A ocorrência de argilominerais como a illita pode estar relacionado aos processos diagenéticos e térmicos das intrusões ígneas. A caulinita pode estar relacionada com alteração dos k-feldspatos, ao passo que a clorita que ocorre isoladamente perto das intrusões e nos metassedimentos bem como o talco pode indicar processos de metamorfismo que teriam ocorridos na bacia ao longo do período geológico. A gipsita pode resultar dos processos evaporíticos enquanto que o quartzo, mica, clorita, k-feldspato, a calcita e o plagioclásio é devido á variações litológicas que ocorrem ao longo da Formação Pimenteiras. A ocorrência de hematita e pirita pode estar relacionada a processos de transição de ambientes redutores e oxidantes. A reflectância da vitrinite é abaixo de 1,0% *R_{random}* classificado de imaturo á maturo. A presença de muitos fitoclastos, matéria orgânica amorfa (MOA) e palinomorfos são constatados nos resultados de palinofácies sugerindo ambientes deposicionais continental e marinho. Os testes de adsorção de metano indicam que a Formação Pimenteiras tem a capacidade de adsorção de metano apesar da influência negativa de altos conteúdos de umidade, cinzas e a ocorrência dos argilominerais descritos.

Palavras-Chave: Bacia do Parnaíba, Formação Pimenteiras, geração de hidrocarbonetos, intrusão ígnea, petrografia, geoquímica, adsorção de metano.

ABSTRACT

In the Parnaíba Basin, the Devonian Pimenteiras Formation is the main source rock with the potential for hydrocarbon generation. The petroleum system that occurs in this basin is unconventional or atypical, where the burial depth was not enough for the maturation of organic matter to enter into the oil window. Therefore, the igneous intrusions that occur in this sequence were important for the organic matter to reach oil and gas generation maturity levels. The Devonian Pimenteiras Formation forms part of the Mesodevonian-Eocarboiferous sequence, consisting of dark gray to black shales, partially bioturbed, radioactive, rich in organic matter and representing the most important marine incursion of the Basin. The objective of the present work is to deepen and improve the knowledge about the potential for hydrocarbon generation of the basin using the organo-petrographic and organo-geochemical parameters. For this purpose, 34 wells drilled by Petrobras and by the OGX Company were selected, across the Parnaíba Basin. The 32 selected wells from Petrobras, whose data were provided by BDEP/ANP contained the geochemical data of TOC and Rock-eval pyrolysis. They provided also data on depth, thickness of the formation as well as contact with igneous intrusions. In the three wells from the OGX Company samples were received as cuttings. In these, the geochemical parameters (TOC, Rock-Eval pyrolysis, X-ray diffraction, Elemental Analysis) and petrographic parameters (identification of macerals, vitrinite reflectance measurement and palynofacies) were determined. In addition, methane adsorption tests were carried out and moisture contents were determined. The results obtained show that the TOC contents and S_1 and S_2 values indicate a good to excellent potential for hydrocarbon generation due to the good preservation of organic matter. The T_{max} °C in many samples is considered immature. The HI values showed the presence of kerogens type II and III, with potential for oil and gas generation. These types of kerogen and are typical from continental and marine depositional environments, which is also supported by the results of the elemental analysis. The occurrence of clay minerals such as illite may be related to the diagenetic and thermal processes of igneous intrusions. The kaolinite can be related to k-feldspar alteration, whereas talc and chlorite indicate that metamorphism processes occurred in the basin along the geological periods. The gypsum may indicate evaporitic processes, whereas the quartz, chlorite, calcite, mica, plagioclase and k-feldspar are related to the lithological variations that occur along the Pimenteiras Formation. The occurrence of hematite and pyrite may be related to processes of transition from reducing and oxidizing environments. The vitrinite reflectance is less than 1.0% R_{random} , indicating an immature to mature maturity stage of the organic matter. The presence of many phytoclasts, amorphous organic matter (AOM) and palynomorphs as identified by palynofacies suggests a continental and marine depositional environment. Methane adsorption tests indicate that the Pimenteiras Formation have the capacity for gas adsorption despite the negative influence of high ash yields and moisture contents and the clay minerals previously described.

Keywords: Pimenteiras Formation, Paranaíba Basin, hydrocarbon generation, igneous intrusions, geochemistry, petrography, methane adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema generalizado de distribuição da matéria orgânica em rochas sedimentares e métodos utilizados em petrologia e geoquímica orgânica para caracterizar o nível de maturação e o tipo de matéria orgânica.....	8
Figura 2: Fases de maturação da matéria orgânica (mod. Tissot & Welte, 1984.....	9
Figura 3: Perfil colunar do poço 1-PAF-7-MA, estratigrafia, perfis de raios gama, resistividade e intervalos de folhelhos radioativos indicados por A, B e C	11
Figura 4: Mapa geológico da Bacia do Parnaíba	20
Figura 5. Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba.....	23
Figura 6: Seção geológica da Bacia do Parnaíba com presença de falhas, estruturas originadas por intrusões ígneas e embasamento	28
Figura. 7: Localização dos poços estudados dentro da Bacia do Parnaíba	33
Figura 8: Corte dos perfis litoestratigráficos dos poços da OGX e correlação da Fm. Pimenteiras	34
Figura 9: Amostragem e lavagem das amostras	37
Figura 10: Lavagem e pulverização das amostras	38
Figura 11: Processo de análise de amostras por difração de raios X (DRX)	41
Figura 12: Equipamento e o diagrama de funcionamento de Elementar”, modelo “Vario macro Cube para CHNS	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coordenadas UTM dos poços estudados, topo, base, espessura, espessura da Fm. Pimenteiras, cumulativa do diabásio e profundidade máxima do poço	31
--	----

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	v
CAPITULO 1 - FUNDAMENTAÇÃO DA TESE	1
1.1. Estrutura da tese	2
1.2. Introdução	3
1.3. Justificativa	4
1.4. Objetivos	5
CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE	6
2.1. Sistemas Petrolíferos e produção da matéria orgânica	7
2.2. Maturação da matéria orgânica	8
2.3. Sistemas Petrolíferos atípicos ou não convencionais na Bacia do Parnaíba	10
CAPÍTULO 3 - CONTEXTO GEOLÓGICO.....	18
3.1. Arcabouço Estratigráfico.....	21
3.2. Aspectos Estruturais da Bacia do Parnaíba.....	27
3.3. Magmatismo na Bacia do Parnaíba.....	28
CAPÍTULO 4 - ÀREA DE ESTUDO.....	30
CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
5.1. Amostragem e lavagem das amostras.....	36
5.2. Processo de pulverização das amostras	37
5.3. Geoquímica orgânica.....	38
5.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)	38
5.3.2. Pirólise Rock-Eval	39
5.3.3. Difração Raios X (DRX)	40
5.3.4. Análise Elementar	43
5.3.4.1. Preparação e execução.....	43
5.4. Petrografia Orgânica.....	45
5.4.1. Refletância da vitrinita	45
5.4.2. Palinofácies.....	46
5.5. Testes de adsorção de metano	47
5.5.1. Preparação de amostras	48

5.5.2. Configuração experimental	48
5.5.3. Conteúdo de cinza e umidade.....	49
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
6.1. Síntese Integrada dos Artigos submetidos	51
6.2. Carta de Submissão - Artigo 1	55
6.3. Artigo 1	56
6.4. Carta de Submissão - Artigo 2.....	98
6.5. Artigo 2	99
6.6. Carta de Submissão - Artigo 3.....	145
6.7. Artigo 3	145
7 - CONCLUSÕES GERAIS.....	189
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	192
ANEXOS	200

CAPITULO 1 - FUNDAMENTAÇÃO DA TESE

1.1. Estrutura da tese

O capítulo I apresenta a estrutura da tese, a introdução onde se faz uma contextualização generalizada acerca do sistema petrolífero atípico, a justificativa onde o autor faz menção da relevância do assunto em estudo e a motivação para o seu desenvolvimento e, os objetivos que foram propostos para a execução do trabalho.

O capítulo II descreve sobre o estado da arte onde são abordados alguns trabalhos e autores que antecederam no estudo da Bacia do Parnaíba e Formação Pimenteiras.

O capítulo III traz uma contextualização sucinta e genérica do enquadramento geológico da bacia e particularmente da Formação Pimenteiras.

O capítulo IV faz uma descrição sobre a área de estudo.

O capítulo V descreve os materiais e métodos usados para a materialização dos objetivos traçados no trabalho.

O capítulo VI faz uma integração generalizada e sintética dos artigos submetidos para as revistas científicas, as cartas comprovantes de submissão e os artigos submetidos:

- Evaluation of the hydrocarbon generation potential of the Pimenteiras Formation, Parnaiba Basin (Brazil) based on Total Organic Carbon content and Rock-Eval Pyrolysis data, submetido ao periódico **Energy Exploration & Exploitation**.
- Depositional environment, thermal evolution and the potential of hydrocarbon generation in the Pimenteiras Formation, Parnaiba Basin (Brazil), submetido ao periódico **Journal of Petroleum Science and Engineering**.
- Gas adsorption capacity and thermal maturity of the organic-rich shales of Pimenteiras Formation, Parnaiba Basin (Brazil), submetido ao periódico **Journal of Natural Gas Science and Engineering**.

O capítulo VII é reservado as conclusões gerais da tese.

O capítulo VIII apresenta as referências bibliográficas que foram utilizadas e que serviram como suporte para o desenvolvimento da tese.

1.2. Introdução

O estudo do potencial de geração de hidrocarbonetos das bacias sedimentares brasileiras tem sido um dos assuntos mais estudados ultimamente, tendo em consideração a importância deste setor energético para o crescimento socioeconômico do país. Entretanto, estudar o potencial de geração de hidrocarbonetos de uma determinada bacia sedimentar, inclui enquadrá-lo num sistema petrolífero (convencional e não convencional ou atípico). O sistema petrolífero não convencional ou simplesmente atípico é aquele que apesar de ter todos os elementos dum sistema petrolífero convencional verifica-se que o processo subsidência não foi suficiente para a maturação da matéria orgânica, sendo as intrusões ígneas o principal e decisivo fator para a sua maturação.

No Brasil, existem e são conhecidas bacias sedimentares onde se verifica essa atividade magmática e associada com o sistema petrolífero, nomeadamente as bacias do Parnaíba, Paraná e do Solimões. A proposta desta tese é trazer uma abordagem sobre o potencial de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba tomando em consideração, tal como foi mencionado anteriormente que a subsidência não foi suficiente para atingir o nível de maturação da matéria orgânica. Trata-se de uma bacia sedimentar relativamente pouco estudada, mas atualmente com grande interesse no seu conhecimento para compreender o seu potencial de geração de hidrocarbonetos.

Recorrendo aos parâmetros geoquímicos e petrográficos, cada autor tenta explorar ao máximo os seus dados para chegar a certas conclusões e obviamente muitas divergências. Este trabalho, tal como os outros que antecederam, procura dar uma contribuição acerca do potencial de geração de hidrocarbonetos da Bacia do Parnaíba, particularmente na Formação Pimenteiras. São utilizados os parâmetros geoquímicos, petrográficos e testes de adsorção de metano. Aliás, esta última é uma metodologia nova, pelo menos do conhecimento público com vista a incrementar cada vez mais a base de dados e aprimorar o conhecimento do real potencial de geração de hidrocarbonetos dos folhelhos da Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba).

1.3. Justificativa

A Bacia do Parnaíba é uma importante produtora de hidrocarbonetos no Brasil, principalmente gás natural com volumes consideráveis de acordo com Araújo (2015) e ANP (2016) através das 13ª e 14ª Rodadas de Licitações de Petróleo e Gás, para além dos trabalhos desenvolvidos por Rodrigues, 1995; Milani & Zalán, 1999; Petersohn, 2007; Zombrano, 2015; Cardona, 2015; Souza *et al.*, 2017; Goulart, *et al.*, 2019; Souza *et al.*, 2020; Adrande *et al.*, 2020 e entre outros. Esta bacia comprovou seu potencial como produtora de gás com modelo exploratório consolidado para sua porção central, em torno dos campos produtores. Apesar de estabelecida como produtora de gás em sua porção central, a Bacia do Parnaíba ainda é muito pouco explorada em relação a sua ampla extensão, podendo abrigar ainda outras possibilidades de modelos de acumulação, tal como aponta a 14ª Rodada de Licitações (ANP, 2016).

O principal sistema petrolífero dentre vários na Bacia do Parnaíba de acordo com o grau de certeza é o Pimenteira-Cabeças (!) cuja rocha geradora é constituída pelos folhelhos marinhos e radioativos da Formação Pimenteiras com COT variando de 2,0 a 4,0 wt.% e com picos de 6.0%, e com querogênios tipo II e III, potenciais para a geração de óleo e gás. Atualmente é considerada a segunda maior produtora de gás *onshore* no Brasil, responsável por cerca de 7% de toda a produção de gás natural do país (RODRIGUES, 1995; PETERSOHN, 2007; ARAÚJO, 2015).

De acordo com Rodrigues (1995), a formação da principal rocha geradora na Bacia (Formação Pimenteiras) ocorreu durante o Devoniano, mais precisamente no Frasniano associado a um evento anóxico global. Este evento foi responsável pela deposição de folhelhos com alta radioatividade, elevada resistividade e baixa densidade que ocorrem na Formação Pimenteiras, representativo do período de máxima inundação marinha.

Rodrigues (1995), um dos principais autores que estudou o potencial de geração de hidrocarbonetos da Bacia do Parnaíba, sustenta que o estudo geoquímico das sequências sedimentares da bacia revelou altas concentrações de matéria orgânica de boa qualidade para geração de hidrocarbonetos apenas nos intervalos de folhelhos normalmente radioativos, depositados nos tratos de sistemas transgressivos e nas superfícies de inundação máxima das sequências devoniana e cretácea. De acordo com os dados dos biomarcadores e isótopos

estáveis de carbono utilizados por este autor, há uma boa correlação entre os indícios de óleo e os extratos orgânicos dos folhelhos radioativos da Sequência Devoniana.

Andrade *et al.* (2020) consideram que a matéria orgânica e os palinomorfos da Formação Pimenteiras foram bem preservados e com um bom potencial de geração de hidrocarbonetos.

1.4. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o potencial para a geração de hidrocarbonetos da Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba) usando os parâmetros petrográficos e geoquímicos. A partir deste objetivo principal, foram traçados os objetivos específicos, que indicaram atividades desenvolvidas, tais como:

- Seleção dos poços e amostragem;
- Caracterização do conteúdo do teor de Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval;
- Efetivação de análise elementar (N, S, C e O) e plotagem no diagrama tipo van krevelen;
- Identificação dos argilominerais através de análises de difração de raios X (DRX);
- Identificação do tipo de macerais existentes na matéria orgânica dispersa e a medição da refletância da vitrinita através da microscopia em luz reflectida;
- Avaliação da maturação térmica da matéria orgânica com base na refletância da vitrinita e Tmax °C;
- Estudo das palinofácies (identificação dos palinomorfos, dos fitoclastos e da matéria orgânica amorfa) através da microscopia em luz transmitida;
- Determinação dos ambientes deposicionais através dos tipos de querogênio e palinofácies;
- Efetivação de testes de adsorção de metano para verificar a capacidade de adsorção dos folhelhos da Formação Pimenteiras.

CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE

2.1. Sistemas Petrolíferos e produção da matéria orgânica

Neste item procura-se fazer uma abordagem generalizada e sucinta acerca dos sistemas petrolíferos trazendo os seus principais componentes.

O termo “sistema de petróleo” foi introduzido pela primeira vez por Dow (1974), baseado no conceito de correlação de rochas fonte de petróleo e posteriormente foi se expandindo para outros autores que foram aprimorando e classificando de acordo com o seu nível de certeza. Entretanto, é importante referir que para que haja um sistema de petróleo, é preciso que haja a produção da matéria orgânica em quantidade e qualidade, a deposição sob temperaturas adequadas que após o processo de degradação térmica e subsidência se transforma em querogênio que após o craqueamento gera o óleo.

O termo “matéria orgânica dispersa” (MOD) refere o material orgânico derivado dos seres vivos, quer vegetais quer animais presente em rochas sedimentares de textura fina (TISSOT & WELTE, 1984).

A matéria orgânica é formada a partir da acumulação de restos de plantas terrestres (composta por lignina e carboidratos), organismos planctônicos e bactérias (compostos por lipídios e proteínas) originando carvão e folhelhos carbonosos em ambientes de baixa energia e sem oxigênio (anóxicos), que permitem a sua preservação. Estes locais geralmente correspondem a ambientes continentais (por exemplo, pântanos e lagos) e marinhos de circulação restrita, onde a deposição de sedimentos finos, associada à baixa energia, limita a entrada de oxigênio, permitindo a acumulação e preservação da matéria orgânica (TISSOT & WELTE, 1984). Assim, a matéria orgânica dispersa inclui o querogênio (fração matéria orgânica insolúvel em solventes orgânicos) e o betume (fração da matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos), sendo o conjunto dessas duas frações forma a rocha total (Fig. 1).

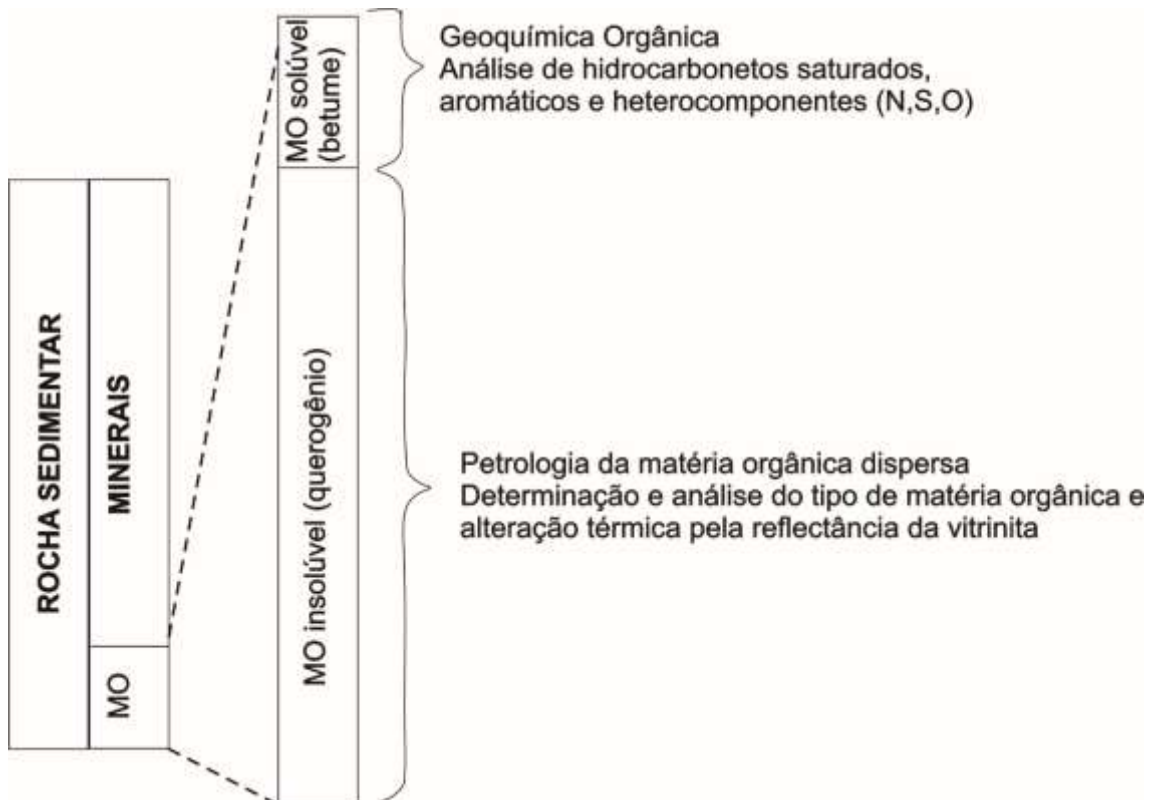


Figura 1: Esquema generalizado de distribuição da matéria orgânica em rochas sedimentares e métodos utilizados em petrologia e geoquímica orgânica para caracterizar o nível de maturação e o tipo de matéria orgânica (modificado de BUSTIN *et al.*, 1983).

2.2. Maturação da matéria orgânica (MO)

A transformação físico-química da MO durante a história geológica das bacias sedimentares não pode ser considerada como um processo isolado. Essa transformação é controlada pelos mesmos fatores que determinam as variações da composição da fração mineral e da água intersticial dos sedimentos: a atividade biológica num estágio inicial e, posteriormente, a temperatura e a pressão (TISSOT & WELTE, 1984).

Na visão dos autores acima citados, a evolução térmica da rocha geradora durante a diagênese, catagênese e metagênese altera muitas propriedades físicas e químicas da matéria orgânica, que podem ser consideradas como indicadores de maturação.

As principais transformações químicas que ocorrem na MO durante o processo de maturação são graduais e acompanhadas por variações das suas propriedades físicas. Essas transformações estão relacionadas com a

maturação e com as principais fases de produção de hidrocarbonetos (TAYLOR *et al.*, 1998). O conjunto de processos associados à maturação térmica está dividido em três estágios consecutivos designados por diagênese, catagênese e metagênese (Fig. 2) (TAYLOR *et al.*, 1998).

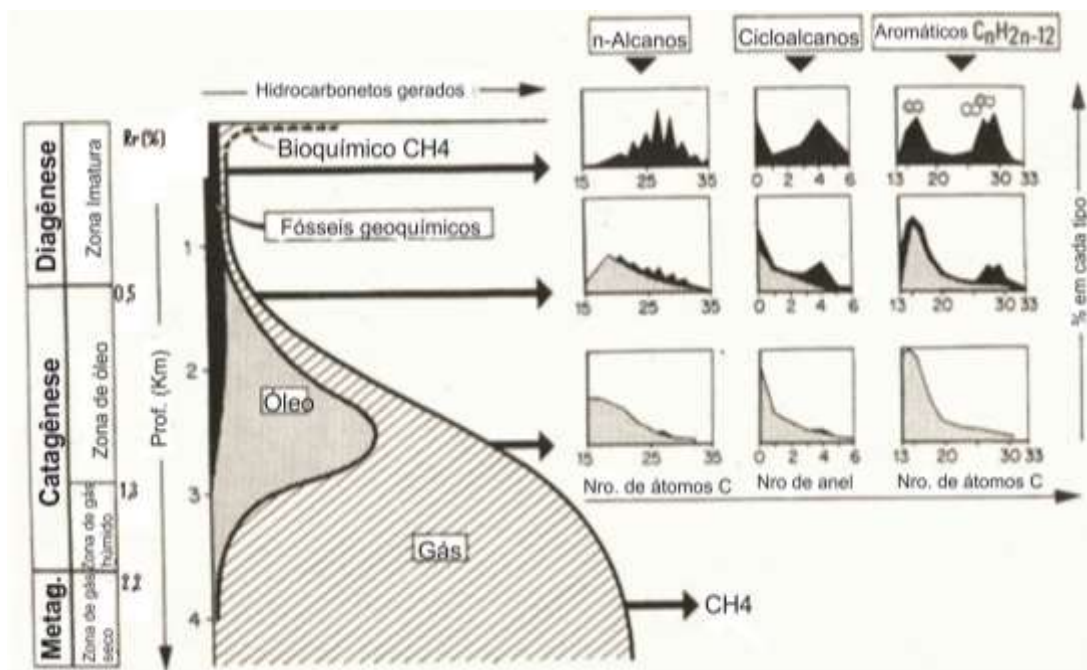


Figura 2: Fases de maturação da matéria orgânica (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).

A **diagênese** é um processo através do qual o sistema tende a aproximar-se do equilíbrio dentro de condições de baixa profundidade de soterramento onde o sedimento normalmente se torna consolidado (TISSOT *et al.*, 1974). Nesta fase, o aumento da temperatura e da pressão é baixo e as transformações ocorrem dentro de condições moderadas, uma vez que o intervalo de profundidade relativo é da ordem de poucas centenas de metros (Fig. 2).

A **catagênese** é o estágio que se segue à diagênese e constitui o principal estágio de formação de óleo (Fig. 2), sendo definida por valores de refletância da vitrinite de 0,5 a 1,35 % *Rrandom*, (TISSOT *et al.*, 1974; TAYLOR, *et al.*, 1998). Esta fase resulta do aumento da temperatura durante o soterramento nas bacias sedimentares, proporcionando maturidade para as rochas geradoras.

Durante a catagênese, parte do querogênio transforma-se em hidrocarbonetos, sendo tipo I e II geradores de óleo, e em seguida após o craqueamento, gera o óleo e gás ao passo que o tipo III somente gera o gás. Esse período corresponde ao principal estágio de formação do óleo e também o

principal estágio de formação do gás úmido. Após o estágio de catagenênese é a **metagênese** (Fig. 2), com temperaturas superiores a 120 °C onde a matéria orgânica é representada por componentes residuais com elevado conteúdo de carbono, com a gênese de metano.

A metagênese é alcançada somente a grandes profundidades, onde se faz o rearranjo das moléculas aromáticas. Estas moléculas, previamente distribuídas de maneira aleatória no querogênio, agora reúnem-se para formar agrupamentos relativamente complexos. Neste estágio, as geradoras são consideradas supermaturas ou senis, e gera-se apenas gás seco (TISSOT & WELTE, 1984).

Deve-se salientar que para além dessas fases da maturação térmica, existem outros componentes de um sistema petrolífero que envolvem a migração após o óleo ser gerado da rocha fonte ou geradora para a rocha reservatório (onde o óleo é acumulado antes da sua exploração); rocha selante, responsável por criar barreira para que não haja fuga ou vazamento após a submissão de esforços determinantes de deformação e/ou aprisionamento do óleo através de criação de armadilhas (estratigráficas, estruturais e mistas) (TRIGGIA *et al.*, 2001).

2.3. Sistemas Petrolíferos atípicos ou não convencionais na Bacia do Parnaíba

Os sistemas petrolíferos atípicos ou não convencionais obedecem aos requisitos do sistema convencional mencionado anteriormente só que a subsidência da bacia não foi suficiente para a maturação da matéria orgânica. Trata-se de um processo em que as intrusões ígneas desempenham um papel importante para a maturação da matéria orgânica e na geração de volumes significativas de hidrocarbonetos. Aliás, este assunto tem sido estudado e analisado por vários pesquisadores e tem gerado uma controvérsia para compreender até que ponto as intrusões ígneas contribuem significativamente para a maturação da matéria orgânica. Apesar das pesquisas consideráveis sobre os efeitos térmicos das intrusões na matéria orgânica, ainda há dúvidas quanto ao grau de alteração devido ao grau de aquecimento (SEXBY & STEPHENSON, 1987).

Cioccari & Mizusaki (2019) consideram que a geração típica de petróleo é um processo bem definido e conhecido, mas a geração atípica ainda é um tema controverso e discutível. A dispersão do calor da soleira origina mudanças na mineralogia e na matéria orgânica da rocha encaixante resultando na auréola de contato.

Rodrigues (1995) um dos principais autores a estudar a Bacia do Parnaíba identificou no poço 1-PAF-7-MA, três intervalos potencialmente geradores na Formação Pimenteiras, denominando-os de folhelhos radioativos **A**, **B** e **C** (Fig. 3).

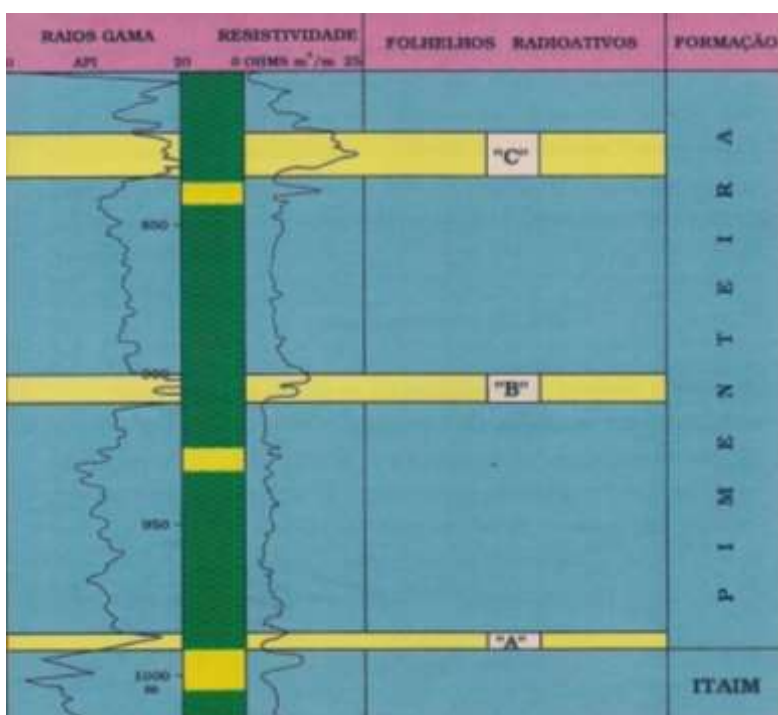


Figura 3: Perfil colunar do poço 1-PAF-7-MA, estratigrafia, perfis de raios gama, resistividade e intervalos de folhelhos radioativos indicados por A, B e C (modificado de RODRIGUES, 1995).

O intervalo radioativo A, trata-se de folhelhos de coloração cinza escura a preto, laminados (Gevetiano) com o COT que varia de 1,0 a 3,0 wt.%, sendo os valores mais elevados concentrados na base. A matéria orgânica presente neste intervalo é tipo II e sendo uma parte retrabalhada e oxidada (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos radioativos B, ocorrem também no Gevetiano e estão bem definidos nas porções central e norte da Bacia. Como ocorre numa sequência transgressiva, ele foi depositado em condições mais profundas e distais em

relação aos folhelhos radioativos A, fato que possibilitou uma maior concentração e preservação da matéria orgânica (RODRIGUES, 1995).

Os teores de carbono orgânico total (COT) variam entre 1,0 a 3,5 wt.%, sendo a matéria orgânica heterogênea (com querogênios tipo II e III) e ricos em carbono orgânico. Como este intervalo estratigraficamente é superior aos folhelhos radioativos A, a sua evolução térmica devido à subsidência da bacia foi ainda menor e como consequência, apresenta poucas possibilidades de geração de gás (RODRIGUES, 1995).

No intervalo de folhelhos radioativos B, em relação ao nível radioativo A, o autor concluiu que embora o teor carbono orgânico e o tipo de matéria orgânica sejam superiores, a subsidência térmica da bacia por si só não é suficiente para a geração de hidrocarbonetos. No entanto, com o efeito da intrusão de diabásio, há áreas de ocorrência de petróleo e gás respectivamente (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos radiativos C (Fig. 3), na base do Devoniano Superior (Frasniano), representam os sedimentos depositados durante o momento de inundação marinha máxima do Devoniano. Constitui o principal intervalo de folhelhos radioativos da Bacia do Parnaíba, com a espessura de 40 metros nas porções centro-noroeste e centro-sudeste da bacia (RODRIGUES, 1995). Os teores em carbono orgânico mais elevados situam-se entre 1,0 e 5,0 wt.%, sendo localizados na parte noroeste da Bacia que coincide com a área de maior espessamento da sedimentação e também mais distal (RODRIGUES, 1995). Constitui o intervalo com a matéria orgânica de melhor qualidade para a geração de hidrocarbonetos na bacia, com querogênio tipo II e matéria orgânica preservada.

Além de Rodrigues (1995) considerado um dos pioneiros no estudo da Bacia do Parnaíba, autores como Milani & Zalán, (1999), nas suas análises sobre o potencial petrolífero da bacia, relacionaram as rochas geradoras presentes na Formação Pimenteiras com os folhelhos escuro-cinza-pretos da época Frasniana e com COT que varia de 2,0 a 2,5 wt.%. Os folhelhos estão em contato direto com os principais reservatórios, os arenitos marinhos da Formação Cabeças de idade Frasniana/Fameniana, depositados em um ambiente periglacial.

As rochas são geralmente imaturas em termos de evolução térmica, com exceção nas proximidades de intrusões ígneas que parecem constituir a única

fonte de calor capaz de promover uma maturação térmica suficiente e necessária para a geração de grandes quantidades de hidrocarbonetos (MILANI & ZALÁN, 1999).

A mesma ideia é corroborada por Góes & Feijó (1994), afirmando que os efeitos térmicos devido ao calor gerado pelas intrusões, somados aos efeitos naturais de soterramento causaram a maturação dos principais níveis geradores na Bacia do Parnaíba.

Petersohn (2007) classificou os sistemas petrolífero existentes na Bacia do Parnaíba de acordo com o grau de certeza: Pimenteiras - Cabeças (!); Pimenteiras - Itaim (.); Pimenteiras - Piauí (.); Pimenteiras - Poti (!); Pimenteiras - Pimenteiras (?); Tiangua - Ipu (?); Pimenteiras - Jaicós (?). Dentre estes sistemas, o presente trabalho focaliza o sistema Pimenteiras - Cabeças (!), cuja Formação Pimenteiras (Devoniano - Frasniano) é considerada a principal rocha geradora com folhelho radioativo e COT que varia entre 2,0 e 2,5 wt.%, atingindo o pico de 6,0% e com querogênios tipo II e III (PETERSOHN, 2007).

Para Miranda (2014), que fez a caracterização dos sistemas petrolíferos atípicos afirma que a Formação Pimenteiras (Devoniano) é a principal rocha geradora dos sistemas convencionais e não convencionais de petróleo na Bacia do Parnaíba.

Araújo (2015) vai um pouco além sustentando que a geração de hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba é diretamente relacionada às rochas ígneas que frequentemente intrudem as rochas geradoras da Formação Pimenteiras. O incremento térmico decorrente das intrusões foi o catalisador para a geração de hidrocarbonetos e atendendo que na Bacia do Parnaíba as intrusões ígneas se concentram diretamente na rocha geradora, o potencial desta bacia é para a geração de gás (ARAÚJO, 2015).

Os estudos sobre a contribuição das intrusões ígneas na maturação da matéria orgânica evidenciam um claro desafio para os potenciais interessados em aprofundar e aprimorar cada vez mais recorrendo a outras bacias sedimentares análogas dentro ou fora do Brasil.

Miranda (2014) e Miranda *et al.* (2018) relatam alguns dos impactos de intrusões ígneas no aumento do gradiente geotérmico como: fornecimento do calor intenso para a geração de hidrocarbonetos em um curto período de tempo;

deformação e soerguimento das camadas sobrepostas e a criação de uma auréola de metamorfismo de contato na rocha encaixante.

Com base nos dados geoquímicos mostra-se que o COT varia de 0,38% a 4,77% com a presença do querogênio tipo II e até IV devido ao alto nível de maturação da matéria orgânica provocada pela intrusão ígnea (MIRANDA, 2014; MIRANDA *et al.*, 2018). Essa constatação difere com a de Rodrigues (1995) onde verifica-se uma variação de COT entre 1,0 a 3,5 wt.%, e constituído pelos querogênios tipos II e III.

Entretanto, é preciso lembrar que as intrusões ígneas desempenham um papel importante e decisivo para a maturação da matéria orgânica. Essa abordagem é corroborada por Spacapan *et al.* (2018) ao afirmar que o fator relevante que afeta o grau de maturação da rocha encaixante é o tempo das intrusões. Um episódio de intrusão inicial aumenta a temperatura de fundo da rocha encaixante, o que pode aumentar significativamente o impacto da maturação térmica de episódios subsequentes de intrusão (SPACAPAN *et al.*, 2018).

Abordagem semelhante é feita por Aarnes *et al.* (2010) afirmando que as intrusões ígneas são potencialmente importantes em muitas bacias sedimentares para o amadurecimento de rochas geradoras e a produção de gases ricos em metano.

Zambrano (2015) estudando a Bacia do Parnaíba, Formação Pimenteiras, constatou que o Tmax °C próximo das intrusões ígneas mostrava uma variação em termos de valores e confirmou que a maturação da matéria orgânica nesta bacia foi ocasionada pelos efeitos das intrusões ígneas pela insuficiência da subsidência. O COT varia entre 0,12 wt.% a 3,72 wt.% com a predominância dos querogênios tipo II e III, típicos de matéria orgânica marinha e continental, potenciais para a geração de óleo e gás (ZAMBRANO, 2015). Portanto, estes resultados apresentados por Zambrano (2015) corroboram com os de Rodrigues (1995).

A matéria orgânica resulta de uma associação de ambientes deposicionais (marinho e continental) causados por processos de inundação ocorridos no Devoniano. Com base em amostras de afloramentos ricos em matéria orgânica, verificou-se variações em termos de paleoambiente

deposicional devido às subidas relativas do nível do mar na Formação Pimenteiras (ZAMBRANO, 2015).

Goulart (2019) realizou uma sísmica na bacia e constatou a ocorrência de anomalias termogénicas associadas às chaminés de gás provavelmente devido as falhas relacionadas ao Lineamento Transbrasiliano (LT) nas regiões nordeste e sul.

Para Souza *et al.* (2017) num estudo sobre geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras e suas implicações para um sistema petrolífero não convencional reportou através dos resultados obtidos nas análises de amostras coletadas em afloramentos na porção leste da Bacia do Parnaíba que o COT varia entre 02 e 1,31wt.%.

Souza *et al.* (2020) usando biomarcadores aromáticos no estudo de condições deposicionais e maturidade da Formação Pimenteiras constatou que esta foi depositada em um paleoambiente anóxico durante o período Frasniano e com conteúdo de COT variando entre 1,0 e 5,0%. Os querogênios são tipo II e III, potenciais para a geração de óleo e gás (SOUZA *et al.*, 2020).

Andrade *et al.* (2020) num estudo de fácies e palinofácies da Formação Pimenteiras constatou que a matéria orgânica e os palinomorfos foram bem preservados com um bom potencial de geração de hidrocarbonetos. Souza *et al.* (2020) acrescentaram que a matéria orgânica foi depositada em um ambiente marinho e com contribuição significativa da matéria orgânica terrestre.

Para correlacionar aos aspectos ligados aos ambientes deposicionais e a evolução térmica da bacia foram mencionados os resultados de alguns estudos mineralógicos feitos na bacia, principalmente na Formação Pimenteiras. Nesse sentido, importa referir que não há muitos trabalhos pelo menos de domínio público com uma abordagem mais detalhada e aprofundada sobre a mineralogia da Formação Pimenteiras e sua provável origem. Entretanto, Cardona (2015) fez uma avaliação de COT e aspectos composicionais dos folhelhos devonianos da Formação Longá, Bacia do Parnaíba e acabou incluindo uma parte de amostras coletadas em afloramentos nas bordas oeste da bacia e constatou a presença de caulinita, albita, mica, calcita e dolomita. Este autor não identificou a presença de quartzo mas confirmou a presença da pirita que a classificou como sendo de origem detrítica.

Souza *et al.* (2017) identificou a presença de quartzo, illita, caulinita, esmectita, muscovita, goethita, pirita e feldspato nos folhelhos da Formação Pimenteiras. A baixa presença de illita e clorita foi relacionada como um indicativo de baixa maturidade termal que ocorre na bacia.

Os mesmos autores acrescentaram que a maturidade térmica dos sedimentos, inferida a partir dos tipos de filossilicatos presentes nos folhelhos e com base nos dados de isótopos do metano e do gás carbônico indicam ambos imaturidade térmica dos sedimentos (SOUZA *et al.*, 2017).

Além das intrusões ígneas, o outro fator importante no sistema petrolífero não convencional ou atípico é a auréola de contato, definido como o intervalo onde ocorrem transformações na mineralogia e na matéria orgânica da rocha encaixante em função do calor dissipado pela rocha intrusiva (CIOCCARI & MIZUSAKI, 2019). Estes autores relatam que a auréola de contato gerada pela dispersão de calor de intrusivas ígneas é reconhecida através do estudo de parâmetros geoquímicos de evolução térmica da matéria orgânica e argilominerais, e por meio de modelagem numérica simulando a dispersão de calor em um meio.

Rodrigues (1995) constatou auréola de contato com espessuras superiores a 170% na Bacia do Parnaíba, Formação Pimenteiras. Já Miranda (2014) reconheceu uma auréola de contato com espessura total equivalente a 240% em relação à soleira com base na maturação térmica indicada pela refletância de vitrinita na Formação Pimenteiras. Aarnes *et al.* (2010) demonstraram que as dimensões da auréola de contato são diretamente controladas pela temperatura da intrusão.

De acordo com Aarnes *et al.* (2011) constataram que a geração de gás não está limitada apenas a auréola de contato, mas poderá ocorrer em boa parte da bacia como resultado da atividade ígnea intrusiva.

Importa realçar que para o presente estudo, não foi avaliada até que ponto a auréola de contato influencia na evolução térmica da matéria orgânica e em argilominerais.

Em forma de uma breve síntese das abordagens feitas pelos autores que antecederam a este trabalho, verifica-se uma convergência na abordagem segunda a qual, a Bacia do Parnaíba, Formação Pimenteiras tem potencial para a geração de hidrocarbonetos na base de um sistema petrolífero não

convencional em que a subsidência não foi suficiente para a maturação da matéria orgânica, sendo as intrusões ígneas responsáveis para o efeito. Outro aspecto importante a ter em conta são as anomalias termogénicas observadas nas regiões nordeste e sul da bacia relacionadas com chaminés de gás provavelmente devido as falhas relacionadas ao Lineamento Transbrasiliano.

A análise mineralógica constatou a presença de minerais e argilominerais, principalmente a illita e clorita ligados aos processos diagenéticos e térmicos. Porém, os resultados apontam para uma baixa evolução térmica por causa da pouca predominância destes argilominerais. Essa abordagem é inconclusiva e merece ser aprimorada e aprofundada na medida em que não há muitos estudos abrangendo outras áreas da bacia onde aflora a Formação em análise para obter uma informação mais apurada e detalhada a respeito da mineralogia, principalmente na Formação Pimenteiras. As abordagens dos autores são unânimes em apontar uma variação de valores em carbono orgânico total evidenciando uma boa preservação da matéria em quantidade e qualidade. Aliás, esta qualidade da matéria orgânica pode ser explicada pela presença dos querogénios tipo II e III, potenciais para a geração de óleo e gás.

CAPÍTULO 3 - CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Parnaíba é uma extensa área inserida na plataforma sul-americana, localizada no nordeste brasileiro e abrange parte dos estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia (Fig. 4) (VAZ *et al.*, 2007).

Trata-se de uma bacia paleozoica que ocupa uma área de cerca de 600 mil km² e, no depocentro, a espessura total de suas rochas atinge cerca de 3.500 m (VAZ *et al.*, 2007).

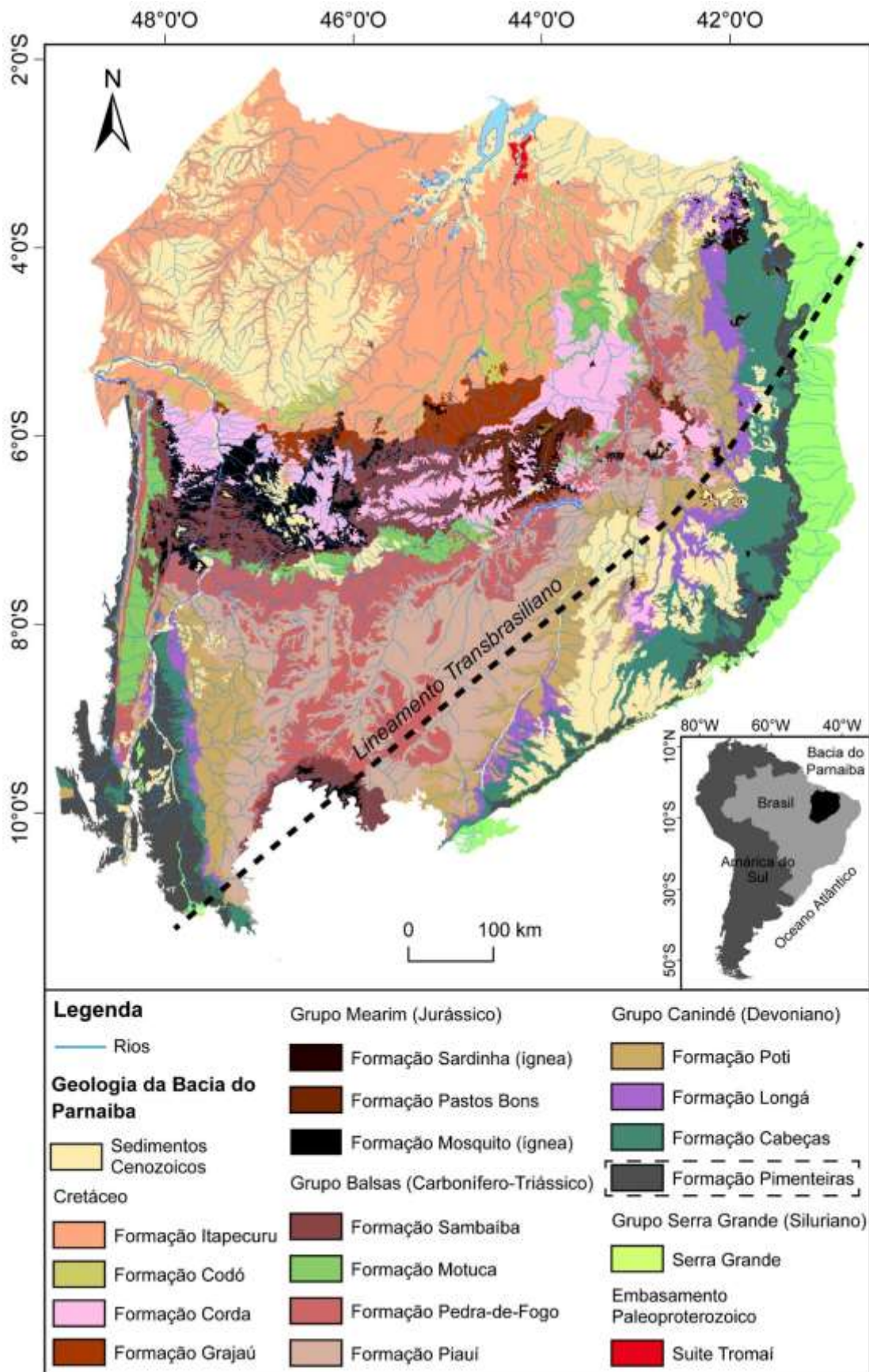


Figura 4: Mapa geológico da Bacia do Parnaíba (modificado de <http://geosgb.cprm.gov.br>).

De acordo com Almeida & Carneiro, (2004) a origem ou subsidência inicial da Bacia do Parnaíba provavelmente está ligada às deformações e eventos térmicos pós-orogênicos do Ciclo Brasileiro ou ao Estágio de Transição da plataforma. Esta desenvolveu-se sobre um embasamento continental durante o estágio de estabilização da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA & CARNEIRO, 2004).

3.1. Arcabouço Estratigráfico

Por correlação com os litotipos existentes nas faixas de dobramentos, maciços medianos e outras entidades complexas situadas nas bordas ou proximidades da Bacia do Parnaíba se deduz que o substrato dessa bacia é constituído de rochas metamórficas, ígneas e sedimentares, cujas idades abrangem um longo intervalo do Arqueano ao Ordoviciano. Porém, possivelmente predominem rochas formadas entre o final do Proterozoico e o início do Paleozoico, que corresponde ao tempo de consolidação da Plataforma Sul-Americana. As unidades que compõem o embasamento são a Formação Riachão e o Grupo Jaibaras constituídas por rochas sedimentares continentais que preenchem estruturas grabeniformes (VAZ *et al.*, 2007). Para Milani & Zalán (1999), o pacote inteiro constitui um ciclo completo de sedimentação associada a transgressões e regressões.

Segundo Araújo (2015), a Bacia do Parnaíba desenvolveu-se sobre um substrato de rochas não mais antigas que o Mesoproterozoico, muitas das quais metassedimentares de metamorfismo de grau baixo a intermediário, que se expõem nas faixas de dobramento que a circundam, limitando os crátons do Amazonas, São Luís e São Francisco.

De acordo com Góes & Feijó (1994) no início do pensilvaniano, a sedimentação na Bacia do Parnaíba foi marcada pelas profundas alterações ocorridas em termos ambientais e tectônicos. A sucessão de rochas sedimentares que compõe a Bacia do Parnaíba pode ser compartimentada em cinco grandes sequências deposicionais (Fig. 5), das quais três iniciaram o processo de deposição no Paleozoico (siluriana, mesodevoniana- eocarbonífera e neocarbonífera-eotriássica) e duas foram depositadas no Mesozoico (jurássica e cretácea) (GÓES & FEIJÓ, 1994). Essas sequências são delimitadas por

discordâncias que representam importantes hiatos deposicionais e se estendem por toda a Bacia abrangendo extensas regiões (VAZ *et al.*, 2007). As grandes sequências ou supersequências são:

a) Supersequência Siluriana - Grupo Serra Grande

São as formações Ipu, Tianguá e Jaicós, bem caracterizadas em subsuperfície, porém ainda não-individualizadas em superfície (SILVA *et al.*, 2003). Trata-se de um ciclo transgressivo-regressivo completo, representativo da primeira ingressão marinha. Admite-se que o início da sedimentação tenha ocorrido como consequência da atuação de um sistema de fraturas, associado à contração térmica ocorrida no final da Orogenia Brasileira (SOUZA FILHO *et al.*, 2013).

De acordo com Souza Filho *et al.* (2013), a Formação Ipu (Siluriano) é a unidade mais antiga, contendo arenitos seixosos, conglomerados e depósitos de matacões com matriz areno-argilosa, além de arenitos finos a grossos. O ambiente de deposição é glacial proximal, fluvio-glacial, a leques ou frentes deltaicas.

A Formação Tianguá (Siluriano) é composta de folhelhos escuros bioturbados, sideríticos e carbonáticos e de arenitos feldspáticos, de granulação fina a média. Os contatos são concordantes com as formações Ipu e Jaicós (sobrepsta) conforme Souza Filho *et al.* (2013). Esta formação (Tianguá) representa a superfície de inundação máxima. As camadas Jaicós, o intervalo regressivo da sequência, as fácies indicam deposição por sistemas fluviais, deltaicos e plataformais, em ambientes continental, transicional e marinho raso (GÓES & FEIJÓ, 1994).

A Formação Jaicós (Siluriano/Devoniano) compreende arenitos com textura grossa, seixos angulosos, mal selecionados. A rocha é friável, maciça ou com estratificação cruzada ou lenticular. A origem sedimentar remonta a sistemas fluviais entrelaçados, num processo de regressão para ambiente transicional a continental (SOUZA FILHO *et al.*, 2013).

Góes & Feijó (1994), sustentam que este grupo se assenta discordantemente sobre o embasamento metamórfico ou sobre as molassas das formações Riachão ou Mirador e o término da sedimentação é atribuído aos reflexos da Orogenia Caledoniana.

b) Supersequência Mesodevoniana-Eocarbonífera - Grupo Canindé

São cinco formações sendo a mais basal, a Formação Itaim (Eodevoniano) que consiste de arenitos médios, com grãos bem selecionados e folhelhos bioturbados (GÓES & FEIJÓ, 1994; SILVA *et al.*, 2003). Esta supersequência tem marés e sedimentos relacionados com a plataforma dominada por tempestade (Formação Itaim), folhelhos escuros ricos em matéria orgânica que atingem até 300 metros de espessura (Formação Pimenteiras), arenitos de granulometria fina, marinhos rasos com diamictitos locais (Formação Cabeças), arenitos fluviais (Formação Longá) e um pacote heterolítico, arenitos finos e folhelhos do Carbonífero Inferior (Formação Poti) (Fig. 5).

Segundo Góes & Feijó (1994), é possível que a retomada da sedimentação neste período seja consequência da carga sedimentar preexistente, que promoveu um progressivo aumento da rigidez flexural, causando expansão e subsidência da bacia que resultou na implantação do novo ciclo transgressivo-regressivo e que representa a maior ingressão marinha no Parnaíba. O término da sedimentação é atribuído ao soerguimento provocado pelos reflexos da Orogenia Eoherciniana.

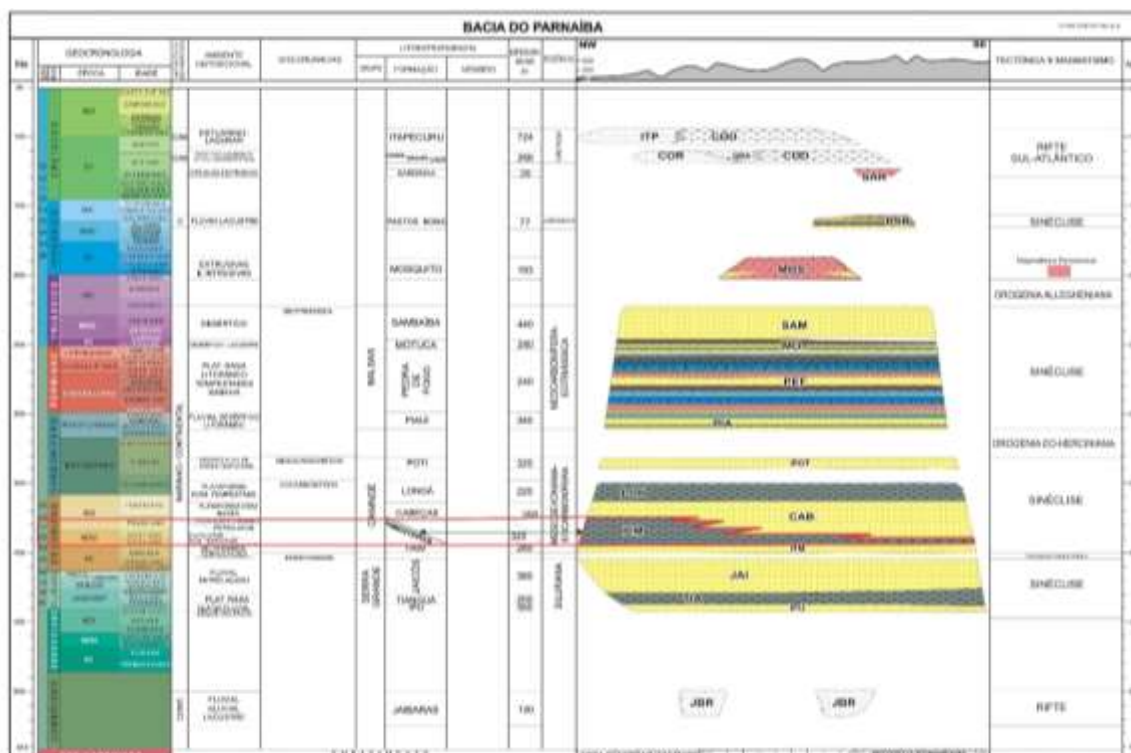


Figura 5. Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba (modificado de VAZ *et al.*, 2007).

A Formação Pimenteiras (Devoniano), consiste principalmente de folhelhos cinza-escuros a pretos, esverdeados, em parte bioturbados (Fig. 5). São radioativos, ricos em matéria orgânica e representam a ingressão marinha mais importante da Bacia. Notam-se intercalações de siltito e arenito onde a sedimentação aconteceu num ambiente de plataforma rasa dominada por tempestades (VAZ *et al.*, 2007).

A Formação Cabeças (Devoniano) consiste predominantemente de arenitos cinza-claros a brancos, médios a grossos, com intercalações delgadas de siltitos e folhelhos (Fig. 5). Diamictitos ocorrem eventualmente e com maior frequência na parte superior da unidade. Tilitos, pavimentos e seixos estriados denotam um ambiente glacial ou periglacial (CAPUTO, 1984).

A Formação Longá (Devoniano-Carbonífero), contém folhelhos cinza-escuros ou arroxeados, laminados e bioturbados (Fig. 5). Na porção média são encontrados arenitos e siltitos cinza-claros e laminados (SOUZA FILHO *et al.*, 2013).

A Formação Poti (Carbonífero) compreende na base, arenitos e lâminas de siltitos claros (Fig. 5), e carvão na porção superior (SOUZA FILHO *et al.*, 2013). A deposição ocorreu em deltas e planícies de maré, às vezes sob influência de tempestades (GÓES & FEIJÓ, 1994).

c) Supersequência Neocarbonífera-Eotriássica - Grupo Balsas

Aflora nas regiões centro-sul e parte das regiões oeste e leste-nordeste da bacia, constituída pelas formações: Piauí (Carbonífero), Pedra de Fogo (Permiano) e Motuca (Permiano-Eotriássico) (VAZ *et al.*, 2007).

A Formação Piauí (Fig. 5), foi depositada em um ambiente continental e litorâneo de severa aridez, sendo característicos os folhelhos vermelhos e calcários esbranquiçados cuja deposição ocorreu durante o pensilvaniano (VAZ *et al.*, 2007).

Para Vaz *et al.* (2007), a Formação Pedra de Fogo (Fig. 5) foi depositada no Eopermiano e consiste em calcários, folhelhos, arenitos e anidritas que foram depositadas em ambiente marinho-raso a litorâneo.

No Permiano-Eotriássico verificou-se a deposição da Formação Motuca composta por siltitos, arenitos, anidrita e calcário, depositados em

ambiente continental desértico com presença de depósitos lacustres (VAZ *et al.*, 2007).

A Formação Sambaíba (Triássico) composta por arenitos com granulometria fina a média e estratificação cruzada de grande porte (Fig. 5), depositados a partir de extensas planícies arenosas que encobriram gradualmente os depósitos lacustres anteriores (VAZ *et al.*, 2007).

A Formação Sambaíba marca um ambiente desértico/fluvial durante o Triássico. No topo desta (Formação Sambaíba) ocorre a Formação Mosquito (Jurássico) representada por rochas ígneas extrusivas e intrusivas (Fig. 5).

d) Supersequência Jurássica

Constituída somente pela Formação Pastos Bons (Fig. 5) na medida em que a posição estratigráfica da Formação Corda foi reinterpretada pelos autores e passou a fazer parte da Sequência Cretácea (VAZ *et al.*, 2007).

A subsidência que culminou com essa deposição jurássica teve como origem o peso das rochas básicas da Formação Mosquito, que se somou ao da carga sedimentar então existente. O final dessa fase sedimentar teria sido uma consequência das atividades tectônicas concernentes à abertura do Atlântico Equatorial (VAZ *et al.*, 2007).

Os litotipos da Formação Pastos Bons podem ser divididos em três partes: na base predomina arenito branco ou com tonalidades esverdeadas, amareladas, fino a médio, grãos subarredondados e, geralmente, apresentam estratificação paralela e raras lentes de calcário. Na parte média da seção ocorre siltito, folhelho/argilito cinza, comumente intercalados com arenito. A porção mais superior é formada por arenito vermelho a róseo fino, gradando para siltito, contendo níveis de folhelho (CAPUTO, 1984). Com base no conteúdo fóssilífero (peixes, conchostráceos, ostracodes) atribui-se idade jurássica média a superior para a Formação Pastos Bons, depositada em paleodepressões continentais, lacustrinas, com alguma contribuição fluvial, em climas semi-árido a árido (VAZ *et al.*, 2007).

e) Supersequência Cretácea

No Cretáceo, os depocentros deslocaram-se da região central para as proximidades do extremo norte e noroeste da bacia, como reflexo da abertura do

Atlântico. No caso dos depósitos marinhos, diferentemente das sequências anteriores, as transgressões e regressões provieram desse oceano, então no estágio inicial de seu desenvolvimento. A Supersequência cretácea (Fig. 5) é constituída pelas seguintes Formações: Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru (VAZ *et al.*, 2007).

A Formação Corda é constituída por arenitos vermelhos, castanho-avermelhados, muito finos/finos e médios, seleção regular a boa, semifriáveis a semicoesos ricos em óxidos de ferro e zeolitas. Estratificações cruzadas de grande porte, *climbings* transladantes e *ripples*, fluxos de grãos e outras estruturas típicas de dunas eólicas são comuns nessa unidade. Estruturas cruzadas de baixo ângulo e cruzadas acanaladas ocorrem, deduzindo-se que esta unidade seja depositada num ambiente desértico (VAZ *et al.*, 2007).

O conteúdo litológico da Formação Grajaú pode ser representado pelas rochas aflorantes nas cercanias da cidade homônima-arenitos creme-claro/esbranquiçado, creme-amarelado ou variegados, médios/grossos, subangulosos/angulosos, mal selecionados. Sendo comum a presença de seixos e de níveis conglomeráticos (VAZ *et al.*, 2007).

Na Formação Codó, folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenito são os principais litotipos e são frequentes níveis de sílex e estromatólito. As Formações Grajaú e Codó, ambas do Neo-aptiano ao Eo-albiano, foram depositadas em ambientes marinho raso, lacustre e fluvio-deltaico (VAZ *et al.*, 2007).

Os estratos arenosos e pelíticos da Formação Itapecuru, de idade Mesoalbiano-Neocretáceo correspondem a seis ciclos deposicionais atribuídos a sistemas de vales estuarinos incisos. Esta Formação recobre discordantemente as formações Grajaú e Codó, e num contexto mais amplo, a gênese dos depósitos das Formações Grajaú, Codó e Itapecuru estaria associada à movimentação tectônica ou ao processo de separação dos continentes sul-americano e africano no Cretáceo (ROSSETTI *et al.*, 2001).

Dentre vários grupos e várias formações acima mencionadas, o presente trabalho focou-se Formação Pimenteiras (Devoniano), considerada a principal unidade da Bacia do Parnaíba com potencial rocha geradora de hidrocarbonetos.

3.2. Aspectos Estruturais da Bacia do Parnaíba

De acordo com Caputo & Silva (1990), as bacias sedimentares paleozoicas brasileiras do Paraná, Parnaíba e Amazonas caracterizam-se pela carência de deformações estruturais intensas, normalmente associadas às faixas de dobramentos desenvolvidas pelos encontros de placas tectônicas. Essas características as diferenciam das grandes bacias paleozoicas da Plataforma do Leste Europeu altamente produtoras de hidrocarbonetos, estas últimas com deformações estruturais bem desenvolvidas devido às faixas móveis tectônicas que de alguma forma as contornaram em diferentes períodos de sua evolução (CAPUTO & SILVA, 1990).

No Brasil, a exceção é a Bacia paleozoica do Solimões que, pela ação do tectonismo andino, desenvolveu altos estruturais derivados de eventos transcorrentes (CAPUTO & SILVA, 1990).

De acordo com Almeida & Carneiro (2004), a Bacia do Parnaíba é classificada como intracratônica, possui forma circular e depocentro levemente elíptico com orientação NW-SE. Desenvolveu-se sobre um embasamento continental durante a fase de estabilização da Plataforma Sul-Americana.

Segundo Vaz *et al.* (2007), os lineamentos Picos-Santa Inês, Marajó-Parnaíba e a Zona de Falha Transbrasiliiana são as três feições morfo-estruturais mais notáveis da bacia, sendo essa última a mais proeminente, atravessando toda sua porção nordeste e sul-sudeste. As mais significativas fraturas e falhas herdadas do embasamento foram importantes não somente na fase inicial da bacia, mas também em sua evolução, pois, controlaram as direções dos eixos deposicionais até o Eocarbonífero.

Vaz *et al.* (2007), sustentam que do Neocarbonífero até o Jurássico, os depocentros deslocaram-se para a parte central da bacia, a sedimentação passou a ter um padrão concêntrico e a forma externa da bacia tornou-se ovalada, típica de uma sinéclise interior.

O Arco Ferrer-Urbano Santos, uma feição flexural positiva relacionada com a abertura do Oceano Atlântico Equatorial no Mesozoico, define o limite norte da Bacia do Parnaíba onde o rifteamento Atlântico quebrou a conexão existente dessa imensa sinéclise com bacias análogas que, atualmente, estão assentadas no noroeste da África (VAZ *et al.*, 2007).

O quadro estrutural da bacia também inclui blocos falhados de pequeno rejeito, dobras e estruturas originadas a partir da injeção de corpos ígneos mesozoicos (Fig. 6), nas camadas sedimentares (VAZ *et al.*, 2007).

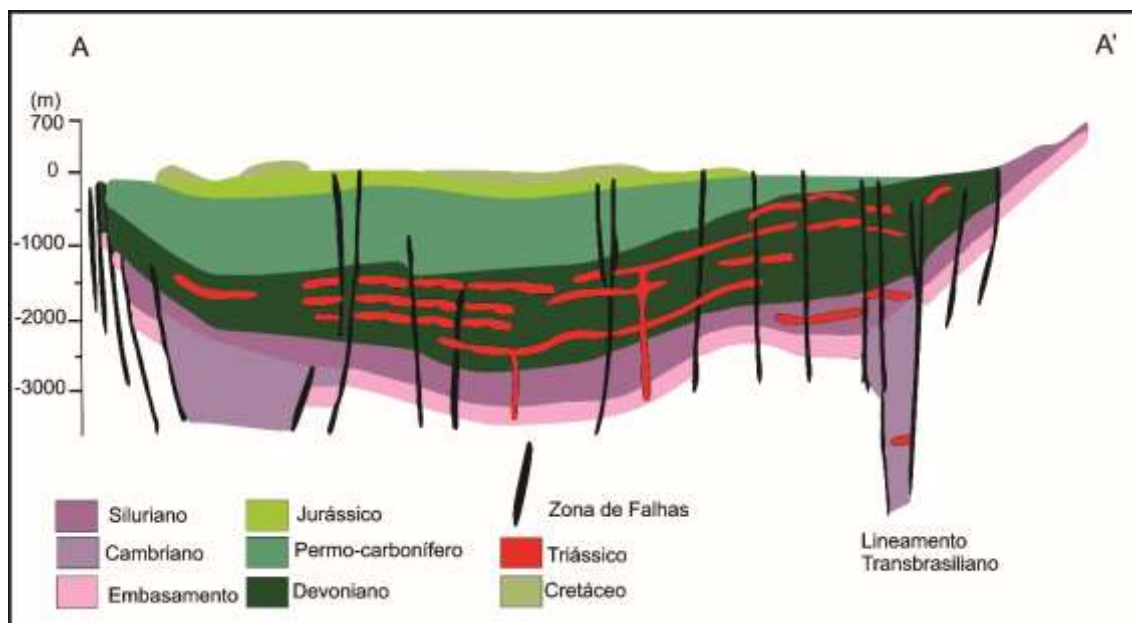


Figura 6: Seção geológica da Bacia do Parnaíba com presença de falhas, estruturas originadas por intrusões ígneas e embasamento, (modificado de MILANI & ZALAN, 1999; BIZZI *et al.*, 2003).

3.3. Magmatismo na Bacia do Parnaíba

O magmatismo, preferencialmente básico, que afetou as bacias do Paraná, Parnaíba, Amazonas e Solimões teve início no Triássico (há cerca de 215 Ma), quando ocorreu o início da quebra continental entre os continentes Sul-Americano e Africano (THOMAZ FILHO *et al.*, 2000). Para além dessa ruptura do megacontinente que Pangea estabeleceu no Brasil um novo estágio tectônico, o da Ativação, que levaria à abertura do Oceano Atlântico, eventos distensionais, remobilização de falhas antigas, surgimento de fraturas e intenso magmatismo básico caracterizaram essa etapa mesozoica na evolução da área que, posteriormente, tornou-se o território brasileiro (ALMEIDA & CARNEIRO, 2004). Assim, na Bacia do Parnaíba acomodaram-se as ígneas intrusivas (diques e soleiras) e extrusivas, de composição básica, as quais do ponto de vista estratigráfico foram divididas em duas unidades: Formação Mosquito e Formação Sardinha. Em subsuperfície, os diques e soleiras estão presentes em maior quantidade na Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera e ocorrem

também na Sequência Siluriana e são muito raros na Neocarbonífera-Eotriássica (VAZ *et al.*, 2007). A mesma ideia é também corroborada por Thomaz Filho & Mizusaki, (2008) ao afirmarem que o magmatismo ocorrido nas bacias sedimentares paleozoicas teve caráter intrusivo (diques e soleiras de diabásio) e extrusivo (derrames de basalto).

Magmatismo com as mesmas características ocorreu até o Neocomiano (há cerca de 130 Ma), marcando o processo de rifteamento que deu origem às bacias marginais brasileiras e africanas e que se extravasou para as bacias paleozoicas do Paraná e do Parnaíba e no continente Africano (SIEDNER & MITCHELL, 1976).

Mizusaki & Thomaz Filho (2004) defendem que a Formação Mosquito é correlacionável com as soleiras de diabásio (Magmatismo Penatecaua) das bacias do Solimões e do Amazonas (idades de 210-201 Ma), e que as básicas da Formação Sardinha seriam correlatas dos derrames da Formação Serra Geral (idades de 137 a 127 Ma) da Bacia do Paraná (VAZ *et al.*, 2007).

CAPÍTULO 4 - ÀREA DE ESTUDO

A área de estudo trata-se da Bacia do Parnaíba, Formação Pimenteiras cujos poços estão distribuídos do norte ao sul da Bacia (Fig. 7). Os 34 poços cujas coordenadas estão representadas na tabela 1, 31 poços foram perfurados pela PETROBRAS, distribuídos entre estados de Piauí, Tocantins, Pará e Maranhão e 3 poços situados no estado de Maranhão foram perfurados pela antiga e extinta empresa OGX, atual Parnaiba Gas Natural. É importante salientar que todos os poços atravessam a Formação Pimenteiras com mais de 500 metros de espessura, considerada a principal geradora de hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba e que constitui o foco desse trabalho. As coordenadas UTM dos 34 poços estão representadas na tabela 1.

Tabela 1: Coordenadas UTM dos poços estudados, topo, base, espessura, espessura da Fm. Pimenteiras, cumulativa do diabásio e profundidade máxima do poço

Nro de ordem	Poço	Coordenadas UTM		A (m)	B (m)	C (m)	D (m)	Prof. Máxima/ (m)
		Norte (m)	Este (m)					
1	BP-1	9676963	435999	695	855	160		1200
2	BP-2	9166247	395280	1013	1409	396	7	1935,2
3	BP-3	9668615	454643	909	1100	39		1442
4	BP-4	9187437	228451	683	856	173		1170
5	BP-5	9285622	742908	940	1361	421	202	2405,2
6	BP-6	9087614	380160	668	1110	442		1821,3
7	BP-7	9086768	363853	580	1000	420		1643,8
8	BP-8	9619509	274794	1203	1753	550	15	2359
9	BP-9	9397051	239527	1780	1960	180		2335
10	BP-10	9466039	744110	1118	1387	269		2177,6
11	BP-11	9463628	746716	1048	1329	281	2	2029,2
12	BP-12	9294360	577417	1238	1764	526	113	2827,5
13	BP-13	9227147	445792	1196	1785	589	239	2555,3
14	BP-14	9381366	770134	1000	1297	297		1320,2
15	(BP-15)*	9112265	545870	1765	2358	593	135	2772
16	BP-16	9538612	427276	1721	2247	526		2865
17	BP-17	9414150	548016	1919	2366	447	94	2843,6
18	BP-18	9112265	380991	890	1294	404	4	1836,5
19	BP-19	9179240	378613	948	1485	537	154	2128
20	BP-20	9178719	382622	928	1428	500	100	1603
21	BP-21	9036854	290219	771	1140	369		1688,4
22	BP-22	9182156	320795	1053	1302	249		2887
23	BP-23	9414167	450729	1912	2561	649	255	3252
24	BP-24	9285450	704329	1109	1615	506	190	2020
25	BP-25	9473400	577964	2006	2476	470	122	3423
26	BP-26	9388503	224077	1654	1835	181		2176,8

27	BP-27	9357975	375933	1702	2235	533	118	2572,9
28	BP-28	9380405	767435	1034	1338	304		2274,9
29	BP-29	9598387	455576	1325	1650	325		2163,8
30	BP-30	9558023	427595	1582	2048	466	10	2495
31	BP-31	9173977	355502	935	1304	369		1940,7
32	BP-32	9607700	623712	748	1080	332	7	1647,3
33	BP-22*	9463772	569.007	1952	2333	581	161	3144
34	BP-59*	9542782	501512	1707	2278	751	129	2617

A= topo da Fm. Pimenteiras; B= Base da Fm. Pimenteiras; C= Espessura da Fm Pimenteiras; D= Espessura cumulativa do diabásio; * poços da OGX; (*) = O poço BP-15 referenciado no artigo 1 é o mesmo que aparece como BP-77 nos poços da OGX mencionado nos artigos 2 e 3.

Dos 34 poços no total analisados, 20 continham intrusões de diabásio intercaladas de folhelhos, siltitos, arenitos e rochas metassedimentares ao passo que os restantes 14 poços (sem intrusões de diabásio), litologicamente consistiram em intercalações de folhelhos, siltitos, arenitos e rochas metassedimentares.

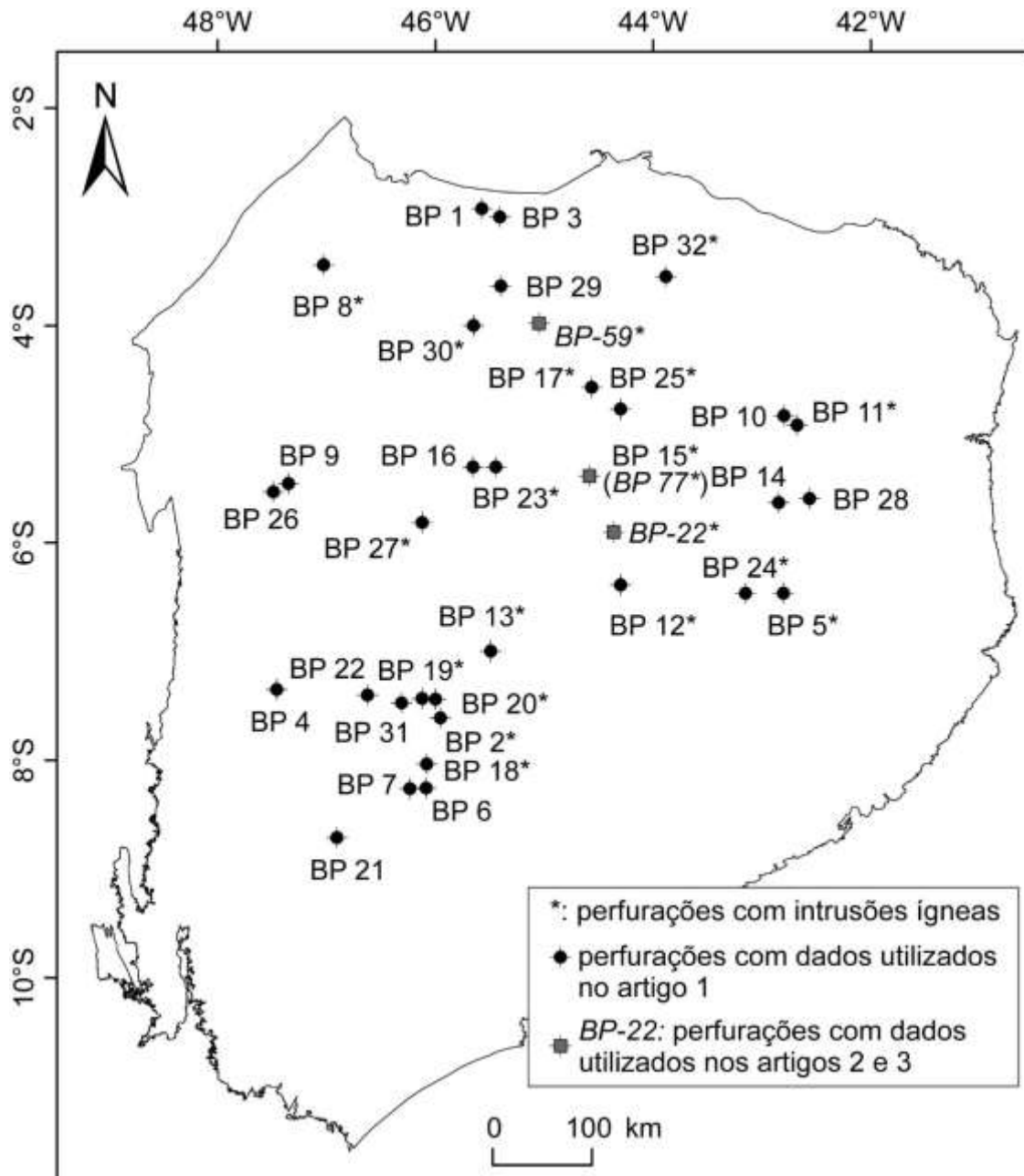


Figura 7: Localização dos poços estudados dentro da Bacia do Parnaíba (modificado de <http://geosgb.cprm.gov.br>).

Os perfis dos 3 poços perfurados pela empresa OGX mencionados anteriormente estão representados na figura 7, com a correlação da Fm. Pimenteirias entre o topo e a base, e, as variações litológicas ao longo de toda sequência estão ilustradas na figura 8.

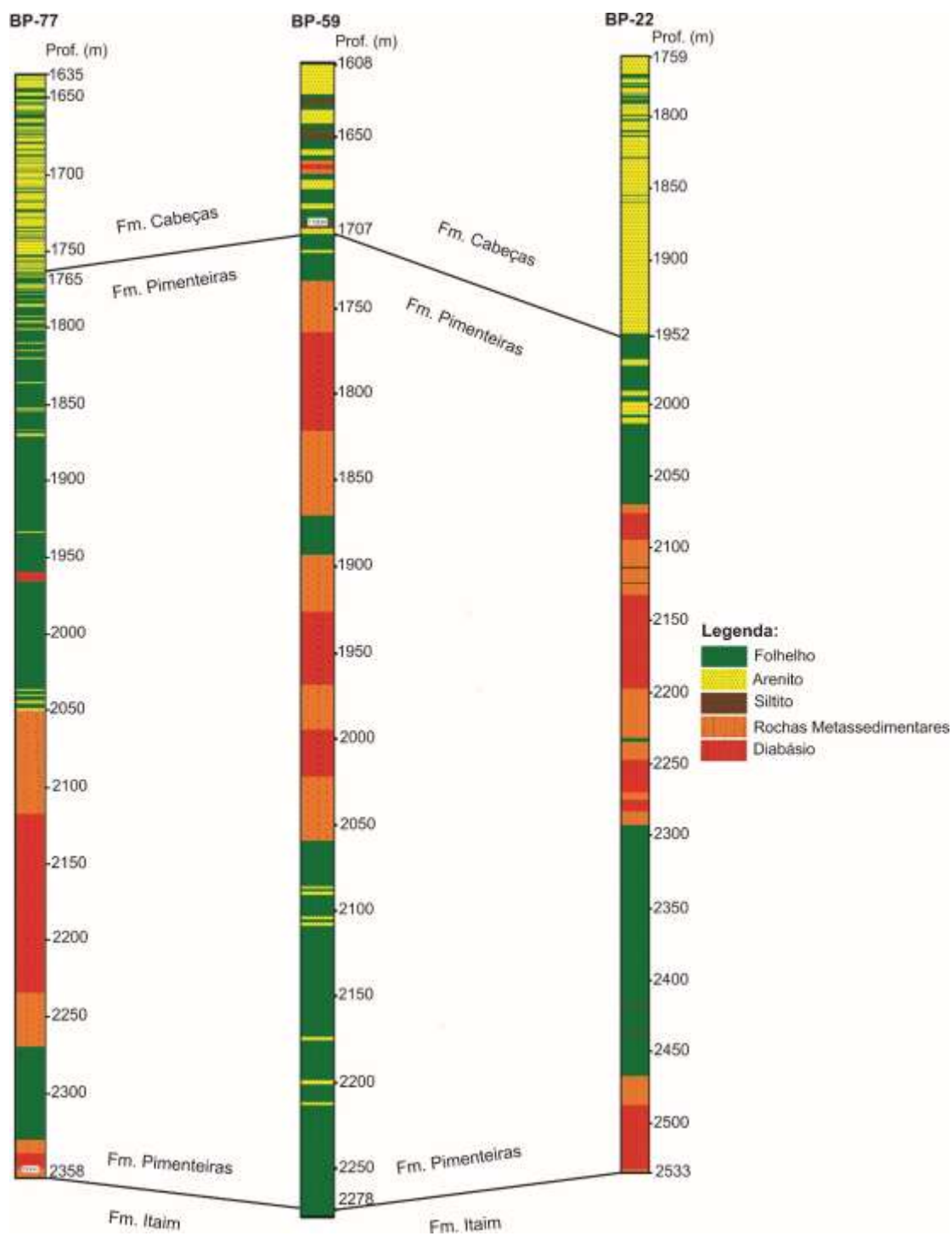


Figura 8: Corte litoestratigráfico de perfis dos poços da OGX e correlação da Fm. Pimenteiras (modificado de ANP, 2011).

CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Amostragem e lavagem das amostras

Foram analisados 32 poços com dados geoquímicos (Carbono Orgânico Total - COT e Pirólise Rock-Eval) com pouco mais de 1077 amostras fornecidos pela BDEP/ANP em 2018. Os resultados da análise foram apresentados num artigo científico e submetido em revista técnica com qualis Capes para efeitos de publicação. Importa comentar que os dados geoquímicos foram disponibilizados, não sendo analisados neste trabalho.

Num outro lote foram analisados três poços (60 amostras, sendo 20 amostras de cada) perfurados pela antiga e extinta empresa OGX - atual Parnaíba Gás Natural da mesma Bacia cedidos pela BDEP/ANP (2018) delegado a SOLINTEC/ENEVA (RJ) como fiel depositária cujas amostras de calha não estavam lavadas. Importa referir que deste lote de 3 poços, 1 poço fazia parte do lote dos 32 poços fornecidos pela BDEP/ANP mencionados anteriormente. E como as amostras eram poucas (6), houve a necessidade de aumentar a amostragem para além do uso de outras análises adicionais. Após a amostragem, estas foram submetidas num processo de lavagem nas instalações da empresa sediada no Rio de Janeiro, tal como é descrito abaixo:

1. Antes de lavar as amostras, foram selecionados os intervalos considerados potenciais e ricos em matéria orgânica usando os perfis compostos, uma vez que não haviam dados geoquímicos. Em seguida, foram identificadas e selecionadas as caixas de armazenamento onde continham as amostras (Figs. 9A, 9B).

2. Após a seleção para o procedimento de lavagem, usam-se duas peneiras granulométricas de 16 e 250 mesh respectivamente. Coloca-se a amostra na peneira com malha grande (16 mesh) sobreposta com a de malha fina (250 mesh) numa estação de lavagem das amostras (Figs. 9C, 9D).

3. As peneiras são lavadas antes de se colocar a amostra e também não deve se esquecer de lavar os sacos (embalagens) que continham as amostras. Isto é necessário pois após a lavagem, as amostras são novamente acondicionadas nestes sacos e deve-se evitar possível contaminação. É importante salientar que se estiver muito suja até pode-se lavar com sabão ou detergente neutro.

4. Durante a lavagem das amostras, as peneiras de malha grande (16 mesh) servem para reter as partículas com maior granulometria e a de malha

pequena (250 mesh) para reter as partículas mais finas. Ambas partículas são lavadas até estarem bem limpas de contaminantes (Fig. 9F).

5. Depois de amostra ficar limpa, junta-se as partículas grossas e finas da amostra e em seguida é recolocada no saco original previamente lavado (Figs. 10G, 10H).

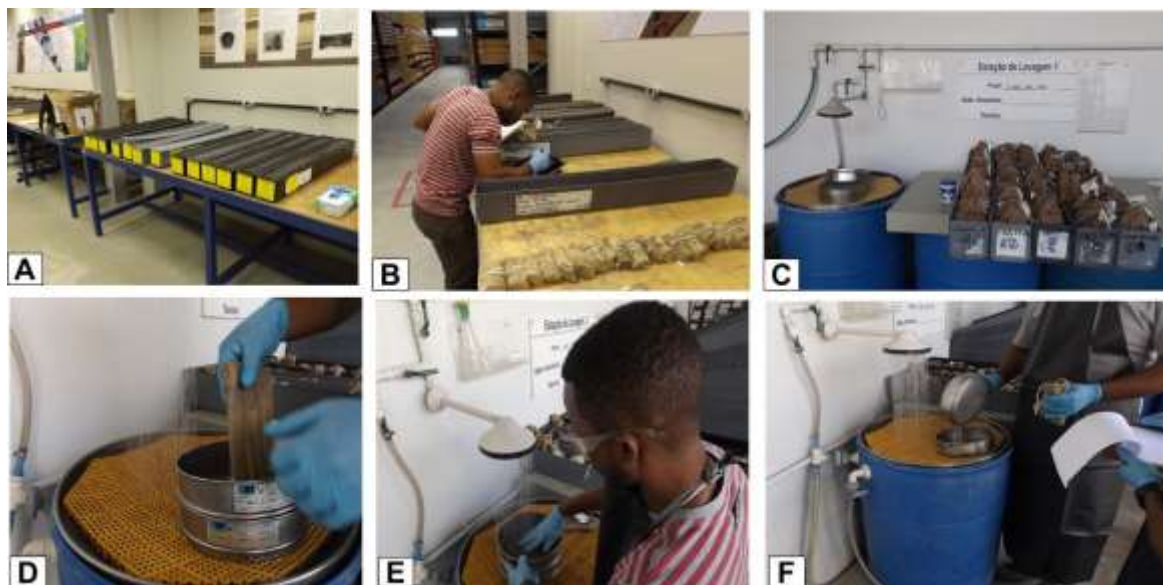


Figura 9: Amostragem e lavagem das amostras: A- separação das caixas contendo as amostras; B- identificação e separação dos intervalos selecionados das amostras para lavagem; C- estação de lavagem das amostras; D- peneira de 16 mesh sobre a de 250 mesh e a colocação da amostra para início de lavagem; E- lavagem da amostra; F- junção da amostra de peneira de granulometria grossa para peneira com amostra de granulometria fina.

5.2. Processo de pulverização das amostras

Após o processo de lavagem, as amostras foram colocadas no “varal” para efeitos de secagem no sol (Fig. 10I), durante no mínimo 3 dias dependendo das condições, pois, trata-se de um processo de secagem natural (Fig. 10L).

Para a secagem na estufa antes foram colocadas em cadinhos de porcelana a temperatura de 40 °C durante 24 horas.

Após a secagem as amostras foram quarteadas, pesadas numa balança de precisão (Fig. 10K) e depois colocadas num cadinho de porcelana para a pulverização (manual) e seguidamente colocadas em sacos plásticos devidamente identificados (Fig. 10L) para análises geoquímica (Carbono Orgânico Total - COT, Pirólise Rock-Eval, Análise Elementar e Difração de Raios

X), petrográfica (refletância da vitrinita e palinofácies) e Testes de adsorção de metano.

É importante realçar que após a pulverização é preciso limpar os cadinhos com álcool, detergente neutro ou ar comprimido para evitar a contaminação antes de colocar a amostra seguinte.

Salientar que nos dois lotes de poços recebidos anteriormente referenciados da BDEP/ANP (com 1077 amostras) e SOLINTEC/ENEVA (60 amostras) perfazem um total de 1137 amostras.



Figura 10: Lavagem e pulverização das amostras: G- amostra em peneiras de 16 mesh e 250 mesh previamente lavadas; H- recolocação da amostra lavada em saco previamente lavado; I- amostras no varal em processo de secagem; J- pulverização das amostras após a secagem; K, L- pesagem de amostra na balança de precisão e etiquetagem.

5.3. Geoquímica orgânica

5.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total em rochas sedimentares inclui a matéria orgânica insolúvel em solventes orgânicos (querogênio) e a matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos (betume) (TISSOT & WELTE, 1984). A determinação do COT em rochas sedimentares é um dos parâmetros utilizados para a caracterização de rochas geradoras de hidrocarbonetos e de fácies orgânicas.

Para análise de COT foram selecionadas 150 amostras dos três poços analisados, sendo 50 amostras por cada poço. Após o resultado, foram selecionadas 60 amostras (20 amostras por cada poço) cujo critério foi de levar as amostras com valores de COT acima de 1,0 wt.%.

Para a análise de COT utilizou-se 240 mg de amostra previamente pulverizada (rocha total) usando o equipamento da marca LECO SC144 calibrado através de 18 padrões de rochas de diferentes pesos (três amostras de 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg e 300 mg) no laboratório parceiro da SOLINTEC (RJ).

As amostras foram colocadas em cadinhos de cerâmica, descarbonatadas por tratamento químico, através do HCl (34%) à temperatura ambiente durante 24 horas para remover a fração de carbonato. Após este processo, foram neutralizadas com água destilada até o pH 7, e, posteriormente colocadas em um forno de combustão e queimadas na ausência de oxigênio a 1350 °C, originando CO e CO₂. O equipamento utilizado registra as concentrações de gases com resultados expressos em porcentagem da massa de carbono.

5.3.2. Pirólise Rock-Eval

A técnica de pirólise Rock-Eval é considerada um recurso geoquímico importante que permite a caracterização do tipo de querogênio e da transformação da matéria orgânica particulada em petróleo e gás natural (ESPITALIÉ *et al.*, 1977). Esta técnica consiste na simulação laboratorial do processo natural de geração de hidrocarbonetos, envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores às naturais (TISSOT & WELTE, 1984).

Os resultados da pirólise são obtidos em parâmetros de S₁ (hidrocarbonetos livres presentes na rocha que são volatizados por aquecimento moderado de 200 a 250°C), S₂ (Hidrocarbonetos gerados a altas temperaturas pela pirólise do querogênio) e S₃ (dióxido de carbono liberado em matéria orgânica e água). O outro parâmetro usado na pirólise é Tmax °C que corresponde à temperatura onde ocorre a libertação máxima de hidrocarbonetos durante o pico S₂ (TISSOT & WELTE, 1984). O Tmax °C deve ser correlacionado

com outros parâmetros de maturação tal como a refletância da vitrinita. A temperatura máxima é considerada muito confiável por caracterizar a evolução térmica. Isto é particularmente válido em casos de querogênio de origem lacustre ou marinho (tipo I e II) onde a vitrinita é escassa ou mesmo ausente (TISSOT & WELTE, 1984).

O IH - índice de hidrogênio (mg HC/g COT) x 100, expresso em mg usado para determinar o tipo de matéria orgânica, a origem e o estado de preservação do querogênio; IO- índice de oxigênio, obtido pela reação ($\text{mg CO}_2/\text{g COT}$) e; IP -índice de produção ($S_1/(S_1+S_2) \times 100$).

A Pirólise Rock-Eval foi feita usando o equipamento modelo “HAWK equipment” (Pyrolysis and TOC parameters) no Geological Survey of Denmark and Greenland, Laboratory of Organic Geochemistry and Petrology-Copenhagen, através de convênio com o Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências, UFRGS.

5.3.3. Difração Raios X (DRX)

Difração de Raios X (DRX) é uma técnica que permite a identificação de fases minerais presentes numa determinada amostra. Consiste em incidir elétrons sobre a amostra e depois medir o ângulo com que o feixe de raios X é difratado e lido pelo detector. Os ângulos lidos são registrados sob a forma de “picos” num difratograma e considerando-se que cada mineral possui ângulo de difração distinto e conhecido, é possível discriminar as fases individualmente na amostra. Esta técnica pode ser efetuada de 2 formas sendo:

1. DRX da identificação de fases minerais ou difração em pó e;
2. Identificação dos argilominerais ou difração da fração fina, orientada (FF).

A análise das fases minerais consistiu na difração em pó de 60 amostras (3 poços com 20 amostras de cada) e para a análise da fração fina foram 6 amostras de três poços (2 amostras por cada poço).

Com vistas a execução de DRX em pó, primeiramente foi separada 1 grama de rocha em granulometria na fração silte que foi pulverizada e homogeneizada manualmente com o uso de um cadinho de cerâmica no Núcleo de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS. Após, estas amostras passaram por nova pulverização, com a

finalidade de eliminar grãos remanescentes da pulverização anterior, num cadinho de ágata. Em seguida, usando o difratômetro de raio X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 (Fig. 11a), a amostra pulverizada foi inserida e acoplada a uma placa metálica de 2 cm x 2 cm ao difratômetro (Fig. 11b). Inicialmente são padronizados os ângulos 2Θ e o *default* do difratômetro. Cada uma das 60 amostras levou em média 1 hora para ter sua leitura completa. Após a leitura, os picos foram automaticamente registrados em difratogramas no computador acoplado (Fig. 11c).

Para a identificação e interpretação os “picos” salvos foram automaticamente registrados no formato de extensão “RAW” que, para a correta identificação pelo software *Xpert HighScore*, foram convertidos ao formato de extensão “rd”. A conversão de formatos foi realizada pelo software *Powdell Converter*. Através da consulta ao “PDF - Powder Diffraction File” - arquivo que contém a correspondência de fases minerais e ângulos difratados. Em seguida, trataram-se os dados e analisaram-se os difratogramas com a posterior definição dos minerais presentes em cada amostra analisada. Essas análises foram feitas nos laboratórios de difração de raios X do Instituto de Física, UFRGS.



Figura 11: Processo de análise de amostras por difração de raios X (DRX); **a)** difratômetro de raios X XRD 6000 da marca Shimadzu; **b)** imagem interna do difratômetro de raios X com amostra acoplada numa placa metálica; **c)** Equipamento e software *Xpert Highscore* em funcionamento; **d)** momento de início da análise de difração de raios X.

Para a identificação de argilominerais (DRX da fração fina, orientada) consistiu em:

- Preparação das amostras e separação da fração < 4 μ m;
- Quarteamento da amostra;
- Desagregação em gral de porcelana;
- Desagregação por agitação durante 14 horas em agitador orbital;
- Desagregação por ultra-som de ponteira durante 5 min com amostra em solução;
- Com a amostra em solução, estabiliza-se a temperatura para controlar a viscosidade do fluido;
- Com a planilha eletrônica baseada na *Lei de Stokes*, calcula-se o tempo de decantação respectivo de cada fração. O processo de decantação normal é utilizado para separar da amostra a respectiva fração <4 μ m. O tempo estipulado para separação dessa fração é de 1h10 min;
- Concentração da suspensão por centrifugação na velocidade e no tempo requerido para o assentamento de partículas maiores que 4 μ m:

velocidade angular = 5.000 rpm; tempo = 5 min

- Com a fração granulométrica separada, faz-se lâminas especiais para análise por DRX. Tem-se a amostra orientada em lâminas e o processo é repetido para as demais amostras.

Após o processo descrito acima, tem-se a fração < 4 μ m orientada. Desta forma privilegia-se as faces 001 para a identificação de argilominerais no que se denomina *amostra orientada natural*.

A amostra orientada natural é saturada com etileno glicol para verificar a existência ou não de argilominerais expansivos. Para isto, a amostra orientada natural é borrifada com etileno glicol e o excesso retirado com papel absorvente, originado então a *amostra glicolada*.

A amostra orientada natural também é aquecida a 550°C durante duas horas para avaliar argilominerais que colapsam a sua estrutura nestas condições (ex.: argilominerais do grupo das caulinitas) permitindo uma identificação mais precisa. Chama-se amostra *calcificada*. Para a análise foi utilizado um

difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000 com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo de análise é:

Amostra do Pó: 1 segundo para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $72^\circ 2\theta$.

Amostra Orientada Natural: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

Amostra Orientada Glicolada: 3 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

Amostra Orientada Calcinada: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

A análise por DR X orientada para a identificação de argilominerais foi feita no laboratório de Difração de Raios X, Instituto de Geociências, UFRGS.

5.3.4. Análise Elementar

A análise elementar tem dois papéis principais: a classificação do tipo querogênio e o estudo da maturação. Isto considerando que as definições dos processos de evolução refletem mudanças na estrutura química do querogênio com o aumento da profundidade de soterramento (TISSOT *et al.*, 1974).

Os principais elementos (% em peso) determinados em concentrados de querogênio são carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (C, H, N, S e oxigênio) sendo este último elemento (oxigênio) determinado pela diferença entre os elementos (HIMUS, 1951).

De acordo com Durand (1980), os resultados obtidos na análise elementar podem ser considerados viáveis quando a soma dos elementos C, H, N, S e O é maior do que 90% em peso. O processo de preparação das amostras e execução da análise elementar é descrito a seguir.

5.3.4.1. Preparação e execução

Foram selecionadas 60 amostras (em 3 poços, sendo 20 amostras em cada) com base nos valores de COT acima de 1,0 wt., tal como referenciado

anteriormente. Estas amostras foram pulverizadas e posteriormente pesadas em cadinhos de porcelana (1,5 grama) para o processo de acidificação.

O processo de acidificação consistiu na eliminação dos carbonatos com ácido clorídrico e posteriormente neutralizadas com água destilada até atingir o pH 7. Em seguida, são colocados numa estufa para secagem pelo período de uma noite com 40 °C de temperatura. Terminada a secagem, as amostras foram levadas para a análise dos teores de teores em C, H, N e S no equipamento da Vario Macro Cube (Fig. 12), cujo seu funcionamento é com base nos gases hélio e oxigênio, disponível no Laboratório de Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências, UFRGS.

Para a sua análise, primeiramente o equipamento é calibrado e posteriormente, 40 mg da amostra são adicionadas com 80 mg de tungstênio para serem colocadas no equipamento onde são analisadas com ajuda do software da *Vario Macro Cube*. Cada amostra leva cerca de 15 minutos para ser analisada e é individualmente queimada em ambiente oxidante ao passar por dois fornos, um de combustão e outro de oxidação, com temperaturas de 1150°C e 850°C respectivamente.

Os gases produzidos na combustão são carregados por uma corrente de gás hélio até um terceiro forno de redução, onde são formados os gases N₂, CO₂, SO₂ e H₂O passíveis de uma quantificação. Essa mistura de gases é então direcionada para três colunas, onde são detectados os valores de condutividade térmica (TCD). Os resultados são fornecidos em percentagem dos elementos C, H, N e S e o teor de oxigênio (O) é dado por 100 subtraindo-se a soma dos quatro elementos citados mais o teor de cinzas. Para análise dos teores de cinza foi pulverizada e pesada 1 g de amostra e colocada nos cadinhos de porcelana. A amostra foi colocada num forno mufla a temperaturas de até 750 °C durante 4 horas. Após a retirada, o teor de cinza é calculado através da equação:

$$\% \text{ cinza} = (A-B) * 100 \text{ onde:}$$

A- é o peso de amostra antes de queima;

B- é o peso de amostra depois da queima.



Figura 12: Equipamento e o diagrama de funcionamento de Elementar”, modelo “Vario macro Cube para CHNS, disponível nos laboratórios de Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, IGEO, UFRGS.

5.4. Petrografia Orgânica

5.4.1. Refletância da vitrinita

A refletância da vitrinita é considerada como um dos melhores parâmetros para definir o estágio de maturação. A medição da sua refletância tem se estendido para as partículas disseminadas da matéria orgânica que ocorrem em folhelhos e outras rochas sedimentares (TISSOT & WELTE, 1984).

A identificação e caracterização da matéria orgânica foram feitas de acordo com a Classificação de Matéria Orgânica Dispersa, TSOP-ICCP proposta internacionalmente (STASIUK *et al.*, 2002), usando tanto a luz transmitida quanto a iluminação incidente de luz azul (fluorescência).

Para a medição da refletância da vitrinita foram analisadas 30 amostras de três poços (10 amostras em cada poço), através de confecção de *mini plugs* usando o querogênio concentrado com misturas de resina e endurecedor. Após o lixamento e polimento, foram posteriormente levados para o microscópio. Antes da análise, o microscópio foi calibrado com o padrão de precisão *yttrium-aluminium-garnet* standard com um índice de refração de 0,895 (% *Rrandom*) sob imersão em óleo e um vidro óptico preto (zero).

A análise de macerais consistiu na identificação dos componentes particulados da matéria orgânica, sobretudo os principais grupos de macerais (vitrinita, inertinita e esporinita) e os seus subgrupos constituintes.

Para a identificação de macerais e a medição da refletância da vitrinita usou-se o microscópio LEICA DM6000M com luz refletida equipado com uma

objetiva de imersão em óleo de 50x e com um software Discus-Fossil, disponível no Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS.

5.4.2. Palinofácies

A técnica de palinofácies inclui o exame qualitativo e quantitativo (contagem de 300 a 500 partículas) e da distribuição das classes de componentes orgânicos particulados (fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa) Tyson (1995); Menezes *et al.* (2008).

A observação da matéria orgânica e a subdivisão detalhada dos componentes atribui a esta técnica vantagens consideráveis sobre os métodos de análise em rocha total, sendo essencial a utilização integrada da microscopia em luz branca e luz fluorescente (TYSON,1995; MENEZES *et al.*, 2008). Esta técnica foi utilizada para a identificação dos principais constituintes orgânicos, fazer a sua quantificação e identificação de ambientes deposicionais das amostras analisadas.

Para a sua efetivação, foram selecionadas 30 mostras em 3 poços (10 amostras por cada) com base nos altos teores de carbono orgânico total. Em seguida, 15 g de cada amostra foram extraídas no Soxtectm 2050 para separar o querogênio do betume e posteriormente o querogênio foi acidificado com o ácido clorídrico para retirar os carbonatos e, em seguida por ácido fluorídrico para remover os silicatos. Em cada tipo de acidificação, posteriormente as amostras foram neutralizadas com água destilada até o pH 7.

Do querogênio extraído foram confeccionadas 30 lâminas organopalinológicas correspondentes ao mesmo número de amostras de três poços.

Baseando-se em Tyson (1995) e Menezes *et al.* (2008), foi aplicada a técnica de palinofácies nos dados de contagem obtidos na análise das lâminas organopalinológicas, além de tratamentos estatísticos para uma melhor visualização dos dados, devido ao grande volume dos mesmos. Para a efetivação dessa técnica, foi usada microscopia luz branca e fluorescente da marca DFC280 and ZEISS image A2 com objetiva de 50x. Este processo de preparação bem como a análise de palinofácies foram efetuados no Núcleo de

Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS.

5.5. Testes de adsorção de metano

Segundo Desta (2013), a adsorção é descrita por meio de isotermas, ou seja, funções que conectam a quantidade de adsorvido no adsorvente. Para Zhang *et al.* (2012), a isoterma de adsorção de CH₄ é a relação entre a quantidade de CH₄ adsorvido e a pressão do gás a uma temperatura constante. São utilizados vários modelos isotérmicos, como Langmuir e Freundlich. Com base no pressuposto de adsorção de monocamada, o modelo de Langmuir é o mais amplamente utilizado devido à sua simplicidade, eficácia e explicação razoável de seus parâmetros (TANG *et al.*, 2017). O modelo de Langmuir é mostrado através da seguinte forma:

$$na = \frac{n_0 K_0 P}{1 + K_0 P}$$

Onde:

na é a quantidade adsorvida sob temperatura e pressão de equilíbrio;

n_0 é a capacidade máxima adsorvida;

P é a pressão de adsorção;

K_0 é a constante de *Langmuir* que é uma função da temperatura;

$K_0 = A_0 (E_0 / (RT))$ onde A_0 são prefatores;

E_0 é a energia de ligação do local de adsorção;

R é o conteúdo universal de gás e,

T é a temperatura.

5.5.1. Preparação de amostras

As amostras foram pulverizadas e divididas em alíquotas para passagem na peneira de 0,2 mm e posteriormente foram equilibradas em umidade por 60 horas para este estudo. Após a hidratação, o material da amostra foi transferido imediatamente para a célula de adsorção.

As isotermas de sorção em excesso de metano e dióxido de carbono foram determinadas pelo método manométrico descrito por Krooss *et al.* (2002), Busch *et al.* (2004) e Weniger *et al.* (2010). A configuração experimental consiste em uma célula de amostra de aço inoxidável (~ 14 cm³ para CH₄, ~ 8.5 cm³ para CO₂), um conjunto de válvulas acionadas por atuador e um transdutor de pressão (pressão máxima de 17 MPa para CH₄ e 25 MPa para CO₂), com uma precisão de 0,05% do valor em escala real.

O volume entre a válvula 1 e a válvula 2, incluindo o volume vazio do transdutor de pressão é usado como volume de referência (~ 2 cm³ para CH₄, ~ 1,1 para CO₂) e determinado pela picnometria de hélio (He) em uma corrida de calibração. A célula de amostra de aço inoxidável é equipada com um filtro de 2 µm para impedir que partículas de folhelhos ou minerais entrem nas válvulas.

Todo o dispositivo experimental é colocado em um forno com temperatura controlada para garantir que seja constante ($\pm 0,1$ ° C) ao longo das experiências. A densidade de hélio das amostras foi calculada a partir da massa da amostra e do volume vazio (determinado pela expansão do hélio) para cada medida/ isotérmica.

5.5.2. Configuração experimental

De acordo com Krooss *et al.* (2002) e Weniger *et al.* (2010), o procedimento de medições de sorção em folhelhos com equilíbrio de umidade foi o seguinte:

- Equilíbrio de umidade;
- Transferência de amostras úmidas para célula de amostra e medição de peso;
- Transferência da célula de amostra para o aparelho de sorção;
- Teste de vazamento (100 bar de hélio por cerca de 2 h até temperatura, equilíbrio da pressão);
- Evacuação (10⁻³ Pa, 15 minutos);

- Medição de volume vazio (hélio, aumento gradual da pressão até 100 bar);
- Evacuação (10⁻³ Pa, 15 minutos);
- Medição de sorção (CH₄ ou CO₂).

Após o teste do procedimento de adsorção, o gás adsorvido foi expresso em mmol /g, e para plotagem no diagrama binário foi convertido em cm³/g, conforme a norma IUPAC (1997).

1 mmol / g = 22,71 std.m³ / t (cm³ / g) - Condições IUPAC - 0 °C /100 kPa.

O teste de adsorção de metano dos folhelhos foi feito a temperatura constante de 45 °C, no Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, RWTH Aachen University, Alemanha.

5.5.3. Conteúdo de cinza e umidade

O teor de cinzas e umidade foi determinado de acordo com ASTM D3173-87 (1996). Neste caso, 1 g de amostra foi pulverizada, pesada e colocada em um cadinho de porcelana e deixada no forno por 4 horas com temperaturas de até 750 °C. O teor de cinzas foi calculado usando a seguinte equação:

% cinza = (A-B) * 100 onde: A - é o peso da amostra antes e B- é o peso da amostra após a retirada do forno.

O teor de umidade consiste em calcular a perda de peso da amostra quando aquecida sob rigorosas condições de controle de temperatura. É usado para recalcular outros resultados analíticos sem umidade. Os procedimentos consistiram em pesar 1 g de amostra em um cadinho de vidro e levá-lo ao forno pré-aquecido a uma temperatura de 107 °C por 1 hora, aplicando um fluxo de ar seco. No final, a amostra foi pesada e calculada o teor de umidade de acordo com a seguinte equação:

% de umidade = (X-Y) * 100 onde: X - é o peso da amostra antes e Y- é o peso da amostra depois.

Os teores de cinza e umidade foram feitos no laboratório de Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Síntese Integrada dos Artigos submetidos

A Bacia do Parnaíba (Brasil) é uma das bacias intracratônicas com o potencial de geração de hidrocarbonetos, sendo a Formação Pimenteiras considerada como a principal geradora. A maturação da matéria orgânica nesta bacia é influenciada pela intrusão ígnea que ocorre ao longo da Fm. Pimenteiras.

O primeiro manuscrito faz uma avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos baseados em carbono orgânico total (COT) e pirólise Rock-Eval e os resultados geoquímicos das amostras dos 32 poços analisados constataram que o COT varia de 0,1 a 4,7 wt.%, classificado de pobre a muito bom em termos de potencial de geração de hidrocarbonetos (PETERS & CASSA, 1994).

Observa-se que os parâmetros geoquímicos tendem a diminuir para aquelas amostras mais próximas do diabásio.

Dos 32 poços analisados, 75% apresentam S_1 acima de 1,0 mg HC/g rocha, classificando-se como tendo um bom potencial de geração de hidrocarbonetos.

O índice de hidrogênio nos poços analisados ilustra uma mistura da matéria orgânica de origem continental com a marinha. Os querogênios dominantes são do tipo II e III, com potencial para a geração de óleo e gás. Esta mistura dos tipos de querogênio pode estar relacionada com o craqueamento do querogênio devido a maturação térmica influenciada pelas intrusões ígneas e pelos ciclos transgressivos-regressivos ocorridos durante o Devoniano. O T_{max} °C dos 32 poços analisados ilustra 18,75% das amostras são imaturas, 59,38% classificadas de imaturas a maduras e 21,88% são pós-maturas em termos de maturação da matéria orgânica.

A influência das intrusões ígneas na maturação da matéria orgânica torna-se evidente e típico das bacias intracratônicas paleozoicas no Brasil, o que confere uma das características importantes dos sistemas petrolíferos não convencionais e/ou atípicos.

Verificou-se que nos poços sem ocorrência de intrusões ígneas analisados (15), os parâmetros geoquímicos são consideravelmente elevados e com um bom potencial de geração de hidrocarbonetos. Essa constatação pode estar relacionada para além do halo do calor nos poços com distância lateral relativamente próximas, com as anomalias termogênicas associadas a chaminés de gás provavelmente devido as falhas relacionadas ao Lineamento

Transbrasiliano, principalmente nas regiões nordeste e sul da bacia. Essas anomalias provavelmente terão afetados os poços mais próximos e/ou perfurados nessas regiões.

O segundo manuscrito descreve o ambiente deposicional, a evolução térmica e o potencial de geração de hidrocarbonetos na Formação Pimenteiras (Devoniano), Bacia do Parnaíba, recorrendo aos parâmetros geoquímicos e petrográficos. Como no primeiro artigo os parâmetros foram limitados (COT e pirólise Rock-Eval), aqui foi preciso integrar mais métodos como a difração de raios X, a análise elementar, a petrografia para a identificação dos macerais, a medição da refletância da vitrinite e o estudo de palinofácies para determinar os ambientes deposicionais. O teor de carbono orgânico total (COT) nas amostras dos poços varia de 1,57 para 16,60 wt.%, classificado de bom a excelente em termos de potencial de geração de hidrocarbonetos. Essa variação está relacionada à boa quantidade de acumulação e preservação da matéria orgânica. Os valores de S_1 e S_2 mostraram o mesmo padrão verificado nos valores de COT variando de bom a excelente em termos de potencial de geração de hidrocarbonetos. Verificou-se que os valores de S_1 foram mais elevados que S_2 e os valores de T_{max} °C na maioria das amostras indicam imaturidade. Essas anomalias verificadas no S_1 , S_2 e T_{max} °C podem estar relacionadas com uma possível impregnação natural de óleo na microporosidade da rocha e as chaminés de gás provavelmente devido as falhas relacionadas ao Lineamento Transbrasiliano.

O HI na maioria das amostras evidencia a ocorrência dos querogênios tipo II e III, potenciais para a geração de óleo e gás. Essa variação de HI resulta de uma mistura de matéria orgânica de origem continental e marinha associados o e os ciclos transgressivos-regressivos ocorridos durante o período Devoniano. Importa realçar que os tipos de querogênio e de matéria orgânica mencionados também foram verificados nos resultados da análise elementar que resultou na plotagem do diagrama tipo Van Krevelen, corroborando assim com as literaturas que antecederam no estudo desta bacia, especificamente a Formação Pimenteiras.

Os resultados da difração de raios X através de análise em pó e orientada constatou a ocorrência de argilominerais como a illita, que pode estar relacionada

com os processos diagenéticos ou térmicos devido a ocorrência da intrusão ígnea ao longo da sequência estudada.

A caulinita pode resultar na alteração de k-feldspatos ao passo que o talco e clorita que ocorre em alguma parte ao longo da Formação Pimenteiras resulta do processo de metamorfismo.

A presença do quartzo, k-feldspato, mica, calcita e clorita que ocorre em grande parte sugerem variações litológicas que ocorrem ao longo da Formação Pimenteiras. A ocorrência de hematita e pirita pode estar relacionada a processos de transição de ambientes redutores e oxidantes ao passo que a gipsita pode ser relacionada á processos evaporíticos.

Em termos petrográficos, as amostras apresentaram macerais como a vitrinita e inertinita e raramente foi identificada a liptinita como esporinita. A reflectância da vitrinita evidencia que as amostras são classificadas de imaturas á maduras em termos de maturação térmica. Esse padrão coaduna com o que foi identificado nos valores de T_{max} °C citado anteriormente e obtido através pirólise Rock-Eval.

Os resultados da análise de palinofácies mostraram grande presença de fitoclastos, matéria orgânica amorfa e palinomórfos (grãos de pólen, esporos, acritarcos e quitinozoários). Essa variação evidencia a mistura de matéria orgânica de origem continental e marinha constatado anteriormente através de HI na análise de pirólise Rock-Eval e elementar que culminou com a plotagem do diagrama tipo Van Krevelen. É importante destacar que na maioria das amostras há grande predomínio dos fitoclastos de diferentes tipos desde opacos estruturados e bioestruturados ou biodegradados, fitoclastos não opacos, evidenciando a grande contribuição de matéria orgânica continental e a sua deposição em ambientes óxicos (fitoclastos não opacos) e anóxicos (fitoclastos opacos e bioestruturados).

A Formação Pimenteiras revelou um potencial de geração de hidrocarbonetos, a evolução térmica foi em grande parte influenciada pelo metamorfismo e os ciclos transgressivos-regressivos contribuíram para a variação de ambientes deposicionais.

O terceiro manuscrito aborda sobre a capacidade de adsorção de metano dos folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Pimenteiras (Devoniano)

em doze (12) amostras previamente selecionadas tendo com base nos altos e baixos valores de COT nos três poços, sendo quatro amostras por cada poço.

As isotermas do gás adsorvido nas amostras apresentam uma variação positiva com o aumento da pressão. No entanto, verifica-se que em algumas amostras a máxima pressão exercida não adsorveu o máximo valor de gás em determinadas amostras a uma temperatura constante de 45 °C sendo que em certos casos, o máximo volume de adsorção foi atingido numa pressão que varia de 10 a 15 MPa.

A maioria das amostras dos poços apresentam uma correlação positiva entre o COT e o gás adsorvido, isto é, amostras com maiores valores de COT apresentaram um volume de adsorção de gás maior salvo o caso de algumas amostras principalmente as 1949 e 1958 do poço BP-22. Esta anomalia que altera essa tendência pode estar relacionada com o feito das intrusões ígneas, tal como foi reportado por Kalkreuth *et al.* (2020 in press). Estes autores verificaram a diminuição da capacidade de adsorção de gás nas amostras de folhelhos carbonáceos localizadas próximo das intrusões ígneas na jazida Chico-Lomã, Bacia do Paraná, relacionada com mudanças em microporosidade.

Tirando essa anomalia reportada, o aumento de gás adsorvido em amostras com maior valor de COT corrobora os resultados obtidos por Zhang *et al.* (2012); Heller & Zoback (2014); Ross & Bustin, (2007); Ross & Bustin, (2009); Weniger *et al.* (2010), entre outros. Essas anomalias verificadas em algumas amostras onde mesmo com os valores relativamente altos de COT apresentaram baixa capacidade de adsorção de gás podem estar também relacionadas com altos conteúdos de cinza e umidade presentes nas amostras.

O tipo de matéria orgânica influencia na capacidade de adsorção de gás, isto é, o baixo valor de HI (querogênio tipo III) proporciona maior capacidade de adsorção devido ao craqueamento do querogênio e aromatização da matéria orgânica relativamente aos querogênios tipos I e II. Aliás, as amostras foram caracterizadas na sua maioria pela presença de macerais como a vitrinita e inertinita, considerados importantes para a adsorção gás. Esse processo de aromatização faz com que haja a diminuição de água e de umidade contribuindo para que os espaços anteriormente preenchidos por água e umidade sejam posteriormente preenchidos por gás.

A maturação da matéria orgânica e a capacidade de adsorção do gás dos folhelhos da Formação Pimenteiras mostra uma relação positiva, pese embora os valores da refletância da vitrinita serem inferiores a 1,0% *R_{random}* (classificado de imaturo á maturo) e o T_{max} °C (abaixo de 435 °C) indicar imaturidade.

Foi verificado que os conteúdos de umidade e cinza são altos nas amostras analisadas e a presença de argilominerais podem influenciar negativamente na adsorção de gás metano. Como resultado disto e sendo um dos trabalhos pioneiros pelo menos de conhecimento público desenvolvido na Bacia do Parnaíba, particularmente na Formação Pimenteiras, sugere-se para que nos futuros trabalhos essa técnica seja aprimorada envolvendo mais amostras de diversos poços e que sejam feitos testes petrofísicos (porosidade e permeabilidade) dos folhelhos para compreender o nível da sua influência na capacidade de adsorção do gás.

6.2. Carta de Submissão - Artigo 1

Dear Mr. Mussa:

Your manuscript entitled "Evaluation of the hydrocarbon generation potential of the Pimenteiras Formation, Parnaiba Basin (Brazil) based on Total Organic Carbon content and Rock-Eval Pyrolysis data" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in Energy Exploration & Exploitation.

Your manuscript ID is EEA-20-0168.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to ScholarOne Manuscripts at <https://mc.manuscriptcentral.com/eeae> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc.manuscriptcentral.com/eeae>.

As part of our commitment to ensuring an ethical, transparent and fair peer review process SAGE is a supporting member of ORCID, the Open Researcher and Contributor ID (<https://orcid.org/>). We encourage all authors and co-authors to use ORCID iDs during the peer review process. If you have not already logged in to your account on this journal's ScholarOne Manuscripts submission site in order to update your account information and provide your ORCID

identifier, we recommend that you do so at this time by logging in and editing your account information. In the event that your manuscript is accepted, only ORCID iDs validated within your account prior to acceptance will be considered for publication alongside your name in the published paper as we cannot add ORCID iDs during the Production steps. If you do not already have an ORCID iD you may login to your ScholarOne account to create your unique identifier and automatically add it to your profile.

Thank you for submitting your manuscript to Energy Exploration & Exploitation.

Sincerely,
Yuzhuang Sun
Energy Exploration & Exploitation
sun-eee@hotmail.com

6.3. Artigo 1

Evaluation of the hydrocarbon generation potential of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin (Brazil) based on Total Organic Carbon content and Rock-Eval Pyrolysis data

Agostinho Mussa*, Wolfgang Kalkreuth, Ana Maria Pimentel Mizusaki, Marleny Blanco González, Tais Freitas da Silva, Marcos Müller Bicca

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves 9500, 91509-970, Porto Alegre, RS, Brasil

*Author for corresponding e-mail: agostinhomussa@gmail.com

Abstract

The Parnaíba Basin is a Paleozoic to Mesozoic intraplate volcano-sedimentary basin where the Pimenteiras Formation (Devonian) is the main sequence with potential of hydrocarbon generation, mostly natural gas. The present paper

evaluates the potential of hydrocarbon generation of Pimenteiras Formation based on Total Organic Carbon (TOC) and Rock-Eval pyrolysis parameters. In this work, 1077 shale samples of the Pimenteiras Formation distributed in 32 wells were evaluated. The TOC content varies from 0.1-4.7 wt. % partially reflecting the accumulation and preservation rates of the organic matter in marine and coastal depositional environments controlled by regressive-transgressive cycles. The oxic and anoxic conditions vary significantly with deposition in this situation, which were evidenced by HI and OI variations through sample profiles. In the north and center of the basin, the Pimenteiras Formation has higher potential for hydrocarbon generation relatively to the south, probably due to higher anoxic conditions during deposition. The Hydrogen Index indicates the predominance of kerogen types II and III with minor occurrences of types I and IV. The Tmax °C values indicate general immature conditions and locally postmature, where the lowest temperatures represent the basin's burial history, whereas the higher ones were influenced by igneous intrusions and geothermal anomalies related to the Transbrasiliano Lineament. In addition, the excessive heat around the intrusions altered the Rock-Eval pyrolysis parameters as well as the type of organic matter, resulting in a relative increase of the kerogen types III and IV, which explains the great potential for gas generation in this basin.

Keywords: Parnaíba Basin, Pimenteiras Formation, TOC, Rock-Eval pyrolysis, igneous intrusions, hydrocarbon potential.

1. Introduction

The South American Platform is the stable continental part of the South American plate not affected by the Caribbean and Andean-Phanerozoic orogenesis (Almeida et al., 2000). In this huge Paleozoic platform, sedimentary basins (Parnaíba, Parana and Solimões) developed, of which the Parnaíba Basin is the subject of this study. The early depositional phase in the Parnaíba Basin was associated with the final tectonic stages of the Brazilian/Pan-African Cycle (Almeida et al., 2000). The northeastern parts of Brazil comprise Silurian and Devonian strata, considered as potential atypical hydrocarbon sources (Góes and Feijó, 1994; Rodrigues, 1995; Vaz et al., 2007).

For Magoon & Dow (1994), an atypical petroleum system is one in which hydrocarbons were generated when an immature source rock within a thin sequence of sedimentary rocks that overlays continental crust is intruded by a dike. A typical petroliferous system is recognized when the source rock is subjected to maturation due to the increase in temperature with depth of burial. In contrast, in the atypical petroleum system, the source rocks are matured due to their proximity to areas of contact with igneous intrusions, where the geothermal gradient and subsidence are not sufficient for their maturation (Miranda, 2014; Miranda et al., 2018; Cioccarri and Mizusaki, 2019)

In the Parnaíba Basin, there are interesting locations with hydrocarbon generation concerning atypical petroleum systems suggesting that maturation of the organic matter is related to the thermal effect of igneous sill (Rodrigues, 1995; Vaz et al., 2007; Miranda, 2014; Miranda et al., 2018; Cioccarri and Mizusaki, 2019). The main petroleum generation intervals of the Parnaíba Basin are located

in the Pimenteiras Formation, which is widely distributed and reaches a thickness greater than 500 m (Góes et al., 1990). It is mainly composed of dark radioactive shales rich in organic matter.

The Paleozoic basins in Brazil (Parnaíba, Parana and Solimões) potential strata for the recognition of hydrocarbon generation with regard to atypical petroleum systems (Rodrigues, 1995; Araujo, 2015; Souza et al., 2017; Miranda et al., 2018; Cioccarri and Mizusaki, 2019). These basins have been discussed by many authors (Rodrigues, 1995; Araujo, 2015; Sousa, 1996; Milani et al., 2001; Vaz et al., 2007; Thomaz Filho et al., 2008; Fernandes, 2011; Miranda, 2014; Souza et al., 2017; Miranda et al., 2018; Cioccarri and Mizusaki, 2019; Goulart, et al., 2019; Andrade et al., 2020), some of which suggested that the maturation of the organic matter has been frequently influenced by igneous intrusions occurred in the basin and the organic matter was deposited in marine and terrestrial environments. The contribution of the igneous intrusions at the maturation of organic matter in an atypical petroleum system has been subject of study and discussion by many authors in this basin, mainly the previously mentioned. Furthermore, there are few studies about the influence of the igneous intrusions at the maturation of organic matter and the potential of hydrocarbon generation at the Parnaíba Basin. All of these were unanimous in recognizing the contribution of the igneous intrusions at the maturation of organic matter. Additionally, the transgressive-regressive cycles occurred in Devonian periods and the thermal maturation contributed to occurrence of kerogen type II and III (Rodrigues, 1995; Araujo, 2015; Souza et al., 2017; Miranda, et al., 2018; Andrade et al., 2020), potential for hydrocarbon generation.

Goulart et al. (2019) observed a thermogenic and methane anomalies associated with the Gas Chimney (GCs) in a part of the Parnaíba Basin (northeast and south) probable due to the presence of faults related to the Transbrasiliano Lineament (TL).

Therefore, the objective of the study is to evaluate the potential of hydrocarbon generation based on total organic carbon and Rock-Eval pyrolysis parameters in the Parnaíba Basin. Can also contribute to understand how was the depositional conditions, thermal evolution and the igneous intrusions effect on the maturation of organic matter in the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin.

2. Geological Setting

The Paleozoic Parnaíba Basin (Fig. 1) covers a large area of approximately 600.000 km² in northeastern Brazil (Vaz et al., 2007). It can be described as a circular sag basin with a sedimentary column that reaches a thickness of approximately 3.500 m in the depocenter.

The successions were deposited from Silurian to Cretaceous periods. Despite the great areal distribution of the Silurian to Cretaceous sequences, they are laterally disconnected due to the tectonic activity during and after deposition (Vaz et al., 2007).

The bottom sequences crop out at the basin borders, where facies analysis and deposition environments may be defined. These sequences were deposited overlying Precambrian rocks of the Tocantins Structural Province and the Borborema Province (Milani and Zalan, 1999). In addition, ancient rift basins were developed as result of the terminal pulses of the Brazilian/Pan African cycles

(Cambro-Ordovician) and were distributed throughout the basin, with axes oriented from northeast to north. These grabens were filled with immature siliciclastic sediments of the Jaibras Group (Fig. 2) that have accumulated in unstable relief (Quadros, 1996).

The long-term subsidence of the Parnaíba Basin can be explained through an exponential curve of thermal subsidence. The thermal event responsible for such a long curve is still unknown, but it could be due to the cooling of a thermal event that occurred in the Proterozoic/Paleozoic passage (Milani and Zalan, 1999).

(Insert figure 1)

2.1. Stratigraphy

The sedimentary record of the Parnaíba Basin is subdivided into five depositional sequences, each separated by regional unconformities (Góes and Feijó, 1994). Each sequence contains major groups and associated formations resulted from sedimentation associated with transgressive-regressive cycles (Fig. 2).

The synclisis depositional phase of the Parnaíba Basin has started during Silurian and is represented by Serra Grande Group with the Ipu, Tiangua and Jaicos formations (Silva et al., 2003). These formations represent deposition in fluvial-glacial and glacial environments, passing to the transitional (neritic) and returning to the continental (braided fluvial deposits), respectively.

The Middle-Devonian to Lower Carboniferous sequence is represented by the Caninde Group, with five formations (Fig. 2). The Itaim Formation (Lower

Devonian) at the base consists of well-sorted sandstones and bioturbated shales (Góes and Feijó, 1994; Silva et al., 2003).

The Devonian (Pimenteiras Formation) consists mainly of dark grey to black, greenish shales, partly bioturbated (Fig. 2). The Pimenteiras shales are rich in organic matter and represent the most important marine ingression of the Basin. Interbedded siltstones, metasedimentary rocks and sandstones are occasionally observed and the sedimentation is interpreted to have occurred in a shallow platform environment dominated by periods of storms (Vaz et al., 2007).

According to Vaz et al. (2007), during the Upper Carboniferous to Lower Triassic sequence, the Balsas Group was deposited and registered in the south-central regions with some occurrences in the western and east-north-eastern regions. This group consists of deposits of eolic dunes, interdunes and deflation plains of the Piauí Formation (Carboniferous) (Vaz et al., 2007).

The Pedra de Fogo Formation consists of lower sandstones corresponding to eolic coastal dunes, while the upper horizons deposited in a coastal environment with the local presence of stromatolites, which in turn were superimposed by tidal flat sandstones with sigmoidal cross-stratification and alternations of shales and sandstones deposits. At the top, the Motuca Formation (Permian-Lower Triassic) consists of red shales with siltstones, locally associated with stromatolites, representing deposition in lacustrine/lagoon environment. Finally, strata of the Sambaíba Formation were formed by fine kaolinic sandstones, with bimodal size, interpreted as an eolic system (Vaz et al., 2007). Of all formations discussed above, the Pimenteiras Formation (Fig. 2) is considered to contain the major hydrocarbon source rocks of the basin.

(Insert figure 2)

2.2. Magmatism

The break-up of the Pangea mega-continent resulted in a new tectonic stage within the South American Platform, which led to the opening of the Atlantic Ocean (Vaz et al., 2007). Extensional events, remobilization of old faults, emergence of fractures and intense magmatism are characteristic for this Mesozoic stage in the evolution of the area that later became the Brazilian territory.

According to Vaz et al. (2007), the magmatic rocks in the Parnaíba basin are comprised of the Mosquito and Sardinha formations of basaltic composition (Oliveira et al., 2018). In the subsurface, these formations occur as dikes and sills (Fig. 3), which are mostly present in the Mesodevonian-Eocarboniferous and Silurian Sequences, but rarely in the Neocarboniferous-Eotriassic Sequences.

The Mosquito Formation correlate with lava flows and intrusive rocks of Central Atlantic Magmatic Province, with tholeiitic affinity and Jurassic age (Oliveira et al., 2018). These rocks prevail in the western part of the basin and most of the dikes are E-W oriented (Mocitaíba et al., 2017). However, the Sardinha Formation is slightly younger, with Cretaceous ages (120-130 Ma) according to Cardoso et al. (2020). It mostly comprises dikes and sills largely distributed in the eastern part of the basin, also with a tholeiitic signature (Hollanda et al., 2019).

(Insert figure 3)

3. Data sources and methods

3.1. Data sources

This paper is based on information from 32 wells with Total Organic carbon (TOC) content and Rock-Eval pyrolysis data from the Parnaíba Basin provided by ANP/BDEP (Exploration and Production Database/Oil National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels of Brazil). These data were used to evaluate the hydrocarbon potential of the Pimenteiras source rocks. In these wells, the entire stratigraphic sequence of the Devonian was penetrated by Pimenteiras Formation, thus yielded information of thickness, depth, lithological variations and the occurrence of igneous intrusions associated with the source rock.

Since the maturation level of Pimenteiras Formation via its burial history is low, that is why the position and thickness of the igneous intrusions within the strata are important to increase the maturity levels and generate petroleum. In this context, the focus was determining the potential for hydrocarbon generation using the TOC and Rock-Eval pyrolysis parameters.

TOC and Rock-Eval data from a total of 1077 samples from Pimenteiras Formation were compiled from 32 wells, of which 17 wells (481 samples) are characterized by the occurrence of igneous intrusions and 15 wells (596 samples) without it. However, some samples may have lateral thermal influence from nearby igneous intrusions.

3.2. Total Organic Carbon

TOC analyses were carried out on LECO SC144 analyzer and calibrated prior placing of samples. The samples are pulverized, weighed (200 mg) in ceramic crucibles, decarbonated through chemical treatment to remove the

inorganic carbon (carbonate) from the rock, placed to a combustion furnace and burned in the absence of oxygen at 1350 °C, giving rise to CO and CO₂. The equipment records the concentrations of these gases and the results are expressed as a percentage of mass of carbon.

3.3. Rock-Eval Pyrolysis

Rock-Eval pyrolysis consists of heating a sample at elevated temperatures in an inert carrier gas. Volatilization and pyrolysis yield petroleum, which were measured by specific detectors. These yields are calibrated based on an analytical standard of each equipment. These data allow the characterization of the type of kerogen, maturity levels and the transformation of the particulate organic matter into petroleum and natural gas (Espitalié et al., 1977; Tissot and Welte, 1984). Results from Rock-Eval pyrolysis are expressed by the S₁ peak (free hydrocarbons liberated by rock- mg HC/g rock); the S₂ peak (hydrocarbons generated by pyrolytic degradation of the kerogen (mg HC/g rock); the S₃ peak: carbon dioxide generated from the sample (mg CO₂/g rock); the Tmax °C: temperature at maximum generation of hydrocarbons during S₂ peak generation; the HI: hydrogen index (mg HC/ g TOC) and OI: oxygen index (mg CO₂/g TOC). In the present study, results from Rock-Eval pyrolysis were provided by ANP/BDEP.

3.4. Regional distribution and data evaluation

For a clearer interpretation of the data, analytical results are presented in three groups from specific wells representing the north, center and south of the Parnaíba Basin. Thus, the data were presented graphically, comparing TOC and

S₁ with depth, in order to identify horizons and locations with potential for petroleum. The type of organic matter and the thermal maturity are evaluated from the relation between Hydrogen Index and Tmax °C.

In addition, the maps (Fig. 5) show the interpolation of the top and base, thickness of Pimenteiras Formation and the cumulative thickness of diabase in the formation. These maps were used to evaluate the regional distribution and the potential of petroleum generation in the Pimenteiras Formation.

(Insert figure 4)

4. Results and Discussions

4.1. The distribution of the Pimenteiras Formation and of the intrusive rocks within the study area

The geological evaluation of the 32 wells (1077 samples) shows wells from north, center and south of the basin (Fig.4). Additionally, were presented the interpolation maps regarding the thickness and depth of the Pimenteiras Formation reveals crucial information concerning the deposition and depocenter position during the Devonian period. The top of the Formation occurs at a depth between 500-2000 m (Fig. 5A) with higher overburden thickness at the northcentral part of the study area showing an E-W oriented ellipsoid shape (Fig. 5A). The greatest depth reached by the formation occurs at the central part at a depth of 2600 m (Fig. 5B).

The thickness of the Pimenteiras formation ranges from 40 to 680 m (Fig. 5C), being less expressive in the limits of the studied area, mainly in the norther part near the Atlantic margin. Thicknesses greater than 500 m occurs in a north-

west oriented trend (Fig. 5C), marking probably the main Devonian depocenter axis of the Parnaíba basin, filled with marine sediment during transgressive cycles.

Regional differences identified in the Parnaíba Basin regarding the relationship between the depth of the Pimenteiras Formation (Fig. 5A and 5B) and its thickness distribution (Fig. 5C) reflect changes in basin depocenter during deposition and post-deposition reconfigurations in the basin. The elliptical shape seen in Figures 5A and 5B demonstrates the relevance of an E-W-oriented structural control during post-depositional evolution of the Parnaíba Basin, while during Devonian times, the deposition of the Pimenteiras Formation sequences probably occurred in a northwest-oriented valley (Fig. 5C).

The lithostigraphic record of the Pimenteiras Formation, mainly in the southeastern part of the basin (Fig. 5D), is partially formed by thick horizontal (sills) igneous intrusions. The distribution of the intrusions in relation to their cumulative thickness shows a main northwest-trend alignment (Fig. 5D). The presence of this pattern is probably related to the ancient structural trend of the basin basement that served as a rising channel for deep melts that feed intrusive sills and lava flows all over the basin. These intrusions can reach 260 m of cumulative thickness within the Pimenteiras Formation strata and the individual intrusions can range between 5 and 150 m in thickness.

(Insert figure 5)

4.2. Geochemical data

4.2.1. Total Organic Carbon

The results show that the majority of samples has TOC contents from 0.1 to 4.7 wt.% (Table 1), with the higher values classified as being good to very good in source rock potential (Peters and Cassa, 1994). Low TOC contents (0.1 to 0.9 wt.%) were observed at the BP-4 and BP-5 wells at south and center of the basin, which are classified as having poor to fair source rock potential (Table 1).

Table 1: Synthesis of analytical data of samples from the Pimenteiras Formation in the 32 wells by intervals (minimum and maximum).

Well	Intervals ^a (m)	Samples ^b	TOC (wt.%)	S ₁ ^c	S ₂ ^d	Tmax (°C)	HI ^e	OI ^f
BP-1	695-855	5	0.56-1.56	0.01-0.05	0.3-2.92	425-434	53.2-382.1	21.5-49.4
BP-2*	1013-1409	16	0.6-1.1	0.24-0.65	0.3-0.66	401-440	39.0-63.46	x
BP-3	909-1100	25	0.5-3.5	0.01-0.9	0.4-6.7	421-438	25.1-348.2	29.2-153.4
BP-4	683-865	13	0.1-0.6	0.01-0.09	0.31-0.56	427-430	65.9-98.4	47.4-140.8
BP-5*	840-1361	4	0.2-0.9	0.05-0.09	0.01-0.11	287-433	1.57-12.1	22.0-22.1
BP-6	668-1110	41	0.5-4.0	0.02-0.32	0.1-13.9	414-439	10.1-347.5	21.9-125.3
BP-7	580-100	26	0.5-2.82	0.01-2.0	0.2-3.1	410-434	47.2-158.1	45.8-154.4
BP-8*	1203-1753	53	0.1-3.0	0.01-1.44	0.2-9.8	422-440	10.4-479.1	18.1-257.9
BP-9	1780-1960	140	0.03-5.39	0.01-3.7	0.5-18.72	393-441	46.6-485.5	9.0-77.0
BP-10	1118-1387	64	0.1-4.4	0.01-0.82	0.1-5.85	424-487	5.7-663.5	6.1-89.1
BP-11*	1048-1329	11	0.5-1.35	0.02-0.35	0.02-0.26	329-377	1.7-28.4	22.8-408.0
BP-12*	1238-1764	25	0.2-1.66	0.01-0.12	0.01-0.11	349-461	0.01 -10.0	14.8-86.5
BP-13*	1196-1785	30	0.13-2.21	0.02-0.61	0.06-0.94	421-516	2.7-104.4	12.4-126.8
BP-14	1000-1297	17	0.3-1.36	0.04-0.33	0.07-1.91	298-447	11.7-149.2	23.7-271.9
BP-15*	1765-2358	6	0.3-1.86	0.6-2.19	0.2-0.5	371-404	12-195	14-284
BP-16	1721-2247	102	0.5-4.2	0.01-2.35	0.2-12.9	420-444	25.9-522	6.9-140.5
BP-17*	1919-2366	53	0.06-1.51	0.02-0.36	0.01-1.31	312-471	0.9-114.1	22.0-480.4
BP-18*	890-1294	19	0.5-1.89	0.1-1.29	0.1-3.49	413-434	6.45-184.7	38.6-110.7
BP-19*	948-1485	16	0.6-1.45	0.03-0.75	0.04-2.38	314-435	3.85-172.5	16.9-97.3
BP-20*	928-1428	11	0.3-2.9	0.01-0.87	0.13-10.94	364-441	15.7-377.2	9.6-73.48
BP-21	771-1140	23	0.06-2.87	0.06-0.38	0.52-2.52	423-438	72.2-230.7	28.0-73.4
BP-22	1053-1302	7	0.02-1.35	0.01-0.04	0.02-2.78	428-435	32.9-375.7	85.1-1400

BP-23*	1912-2561	39	0.03-2.37	0.01-0.35	0.01-3.93	301-441	0.9-638.3	0.78-96.1
BP-24*	1109-1615	12	0.1-1.38	0.01-0.03	0.06-0.11	353-491	7.0-7.9	8.1-14.4
BP-25*	2006-2476	40	0.03-1.91	0.01-0.02	0.02	465	2.2	22.0-107.8
BP-26	1654-1835	32	0.9-3.0	0.05-0.35	0.2-1.0	426-450	7.6-76.7	5.1-194.0
BP-27*	1702-2235	47	0.4-2.47	0.01-0.93	0.01-0.46	303-441	0.7-43.9	17.3-142
BP-28	1034-1338	40	0.5-2.56	0.04-1.41	0.02-3.1	325-525	2.2-916.6	20.7-106.7
BP-29	1325-1650	12	0.2-4.7	0.04-1.54	0.2-28.9	425-548	30-690.2	7.0-33.3
BP-30*	1582-2048	80	0.4-4.0	0.01-0.52	0.08-14.9	418-443	5.6-448.6	23.5-75.2
BP-31	935-1304	49	0.3-1.84	0.02-0.13	0.1-1.78	425-443	16.6-170.5	25.9-132.6
BP-32*	748-1080	19	0.2-2.62	0.01-0.28	0.01-0.33	311-439	1.6-40.7	20.6-97.3

^a Top/Bottom; ^b number of samples per well; ^{c, d} mg HC/g rock ; ^emg HC/g TOC; ^fmg CO₂/g TOC; *

Wells with igneous intrusions; BP-25 well lacks information for S₂, Tmax °C and HI; x - lacks OI values.

4.2.2. Depth vs TOC content

The TOC content variations with depth in the northern part is classified from poor to excellent in source rock potential (Fig. 6a). Same pattern was observed in the central part (Fig. 6b). In the southern part, many wells show TOC content varies from poor to good (Fig. 6c) in source rock potential (Peters and Cassa, 1994). The TOC contents in these three regions suggest that in the northern and central regions, the accumulation and preservation of organic matter are related to anoxia of the system, i.e., a proximal environment, relatively to the southern part, where the sediments accumulated in shallower depths cause a fair preservation of the organic matter.

(Insert figure 6)

4.3. Rock-Eval Pyrolysis

4.3.1. Variations in the S₁ peaks and Depth vs S₁

The majority of wells analyzed (75%) has S₁ values less than 1.0 mg HC/g of rock (Table 1), classified as having poor to fair oil content, whereas 25% of the wells have S₁ values above 1.0 mg HC/g of rock, with good oil content (Peters and Cassa, 1994).

In the northern region of the basin, the S₁ values vary from poor to fair (Fig. 7a) in almost all of the wells in the center of the basin (BP-9, BP-12, BP-16 and BP-28 wells), the S₁ oil contents vary from poor to very good (Fig. 7b) (Peters and Cassa, 1994). In the southern part, the S₁ oil contents in many wells are lean (Fig. 7c).

(Insert figure 7)

4.3.2. Variations in the S₂ peaks

In 46.9% of the wells, S₂ values range from 0.01 to 1.91 mg HC/g rock (Table 1), classified as having poor source rock potential, whereas in 25% of the wells, S₂ values reach up to 5.0 mg HC/g rock, classified as having fair source rock potential (Peters and Cassa, 1994). The BP-3, BP-8 and BP-10 wells (9.4% of the wells) have samples with S₂ values ranging from 0.1 to 9.8 mg HC/g rock, classified as poor to good in source rock potential, whilst BP-6, BP-9, BP-16, BP-20 and BP-30 wells (representing 15.6% of the wells) have S₂ values varying from 0.1 to 18.72 mg HC/g rock with poor and very good source rock potential. Many samples of BP-29 well (3.1%) have S₂ values up to 28.9 mg HC/g rock (Table 1), with excellent source rock potential (Peters and Cassa, 1994).

4.3.3. Variations in Hydrogen and Oxygen Indices

In many samples from the BP-10, BP-23, BP-28 and BP-29 wells (representing 12.5% of the wells) the HI is greater than 600 mg HC/g TOC, indicating type I kerogen (lacustrine), while in the 28.1% of the wells, HI is ranging from 300 to 488.6 (mg HC/g TOC), indicating kerogen type II, marine origin (Table 1). The BP-2 well (representing 3.13%) has samples with HI indicating kerogen type II/III (transition from marine to continental). Samples from 31.25% of the wells are characterized by kerogen type III with potential of gas generation, and in 25% of the wells, many samples have HI values typical of kerogen type IV, potential for methane gas generation. Wells with kerogen type I and II presents high values of HI and low values of OI (Table 1), and the type III and IV kerogen, the HI values decreases with OI increasing. These variations of HI related to environment depositional, transgressive-regressive cycles, cracking of kerogen and anoxia of system. The type IV kerogen resulted from cracking of kerogen where igneous intrusions are present. Still, samples distant from the thermal influence of the intrusions may reflect oxidation process and re-working in the depositional environment.

4.3.4. Variations in Tmax °C and relationship with HI

Tmax °C of 18.75% of the wells is less than 435 °C (immature) whereas, in 59.38% of the wells, Tmax °C values range between 421 and 461 °C (Table 1) classified from immature to mature (Peters and Cassa, 1994). 21.88% of the wells (BP-10, BP-13, BP-17, BP-24, BP-25, BP-28 and BP-29) Tmax °C values reach 548 °C varies from immature to postmature (Peters and Cassa, 1994).

The Hydrogen Index vs Tmax °C relationship showed that many samples are immature to mature with the predominance of kerogen types II and III, respectively (Fig. 8a, 8b and 8c). Wells with HI \leq 300 (mg HC/g TOC) indicate the type III kerogen, potential for gas generation, HI from 300 to 600 (mg HC/g TOC) type I kerogen, potential for oil and gas generation.

In the northern and central regions, many samples indicate the presence of type II and III kerogen (Fig. 8a and 8b), prone to oil and gas generation and Tmax °C varying from immature to mature, except BP-28 well (Fig. 8b) with Tmax °C values indicating postmature stage despite the HI shows type III. However, samples from south of the Basin predominate types III to IV kerogen (Fig. 8c), prone to gas generation, although the Tmax °C values vary from immature to mature.

In the BP-28 well without igneous intrusions, the Tmax °C varies from immature to postmature due to the high thermal maturation of the source rock and Transbrasiliano Lineament. Similar conclusions were reported by Goulart et al. (2019) suggesting that the Transbrasiliano Lineament has an influence on the generation of gas chimneys and thermogenic anomalies. However, the HI ranging 916.6 mg HC/g TOC (Fig. 8b), shows a good quality of the organic matter with kerogen type II and III in many samples, potential for oil and gas generation.

It was observed that in some cases, despite the Tmax °C indicate rather immaturity, the HI values showed that the samples are hydrocarbon generating.

Notably, the samples from north, center and south contain significant amounts of type IV kerogen, mostly present in wells with intrusions in the Pimenteiras Formation suggesting that the additional heat led to cracking of

kerogen. Nevertheless, some samples may indicate degrading due to oxidation processes related to subaerial exposure during deposition or biogenic activity.

It is important to note that the igneous intrusions effects contribute to the maturation of organic matter, thereby also reducing the pyrolysis yields and HI values. Meyers and Simoneit (1999) showed that Rock-Eval pyrolysis of organic-carbon-rich shales collected in contact zones of igneous intrusions were characterized by reduced hydrocarbon contents and severe alterations of geochemical parameters.

(Insert figure 8)

5. The influence of the igneous intrusions on the maturation of organic matter and kerogen alteration

The wells affected by igneous intrusions were analyzed to verify the contribution of the igneous intrusions on the maturation of organic matter, based on variations of TOC content and Rock-Eval pyrolysis data as was mentioned before. In wells with diabase occurrence within the Pimenteiras Formation strata, the increase of Tmax °C is commonly caused by heating from igneous activity. Otherwise, when this effect is severe, verified the decrease geochemical parameters as was reported by Aarnes et al. (2010, 2011). It is important to note that none or the little Tmax °C yield production during pyrolysis can also give anomalous S₂ values.

6. Regional comparison of TOC content and Rock-Eval pyrolysis

6.1. North of the Basin

Two wells with a representative sampling through the profiles were selected in the northern part of the Basin to demonstrate the trends of geochemical parameters (Fig. 9A). It is possible to verify that BP-29 well (without igneous intrusions), the TOC content tends to decrease with depth (Fig. 9A) varying from 0.2 to 4.7 wt.%, classified as poor to excellent in source rock potential (Peters and Cassa, 1994). The high TOC content and Rock-Eval parameters were observed in 1460 m depth and the lows in approximately 1650 m depth (Fig. 9A). Similar situation was observed by Peters (1986), suggesting that the higher TOC sample typically generate more pyro-products (S_2), but this is not rule because the types of organic matter vary between samples.

The HI reaches 690 (mg HC/ g TOC) containing type I and III kerogen, potential for oil and gas generation related to transgressive-regressive cycles during the Devonian periods of the Basin. The T_{max} °C values vary from 425 to 548 °C, classified as immature to postmature (Peters and Cassa, 1994) due the thermal evolution of the Basin along the geological time and Transbrasiliano lineament (Goulart et al., 2019).

For the BP-30 well (with igneous intrusions), the TOC content and Rock-Eval parameters tends to increase with depth with a slight decrease close to igneous intrusions in approximately 1760 m depth (Fig. 9B). The TOC content varies from 0.5 to 4.0 wt.%, classified as poor to very good in source rock potential, the S_1 has values less than 1.0 (mg HC/g rock) classified as poor to fair and the S_2 vary from 0.08 to 14.9 (mg HC/g rock), classified as poor to very good in source rock potential (Peters and Cassa, 1994).

The HI (mg HC/g TOC) increases inversely with OI (mg HC/g TOC) showing type II and III kerogen, potential for oil and gas generation. It is noted that the samples close to igneous intrusions, the HI values decrease abruptly and posteriorly increase with depth (Fig. 9B,) probable related to thermal evolution of the Basin, depositional environment, transgressive-regressive cycles and effects of igneous intrusion.

The high Tmax °C values verified close to igneous intrusion (443 °C) probably contributed to peak of S₂ registered in this well despite many samples with Tmax °C less than 435 °C, rather indicate immaturity.

(Insert figure 9)

6.2. Center of the Basin

The TOC content of BP-12 well varies from 0.2 to 1.66 wt.%, classified as poor to good whereas BP-27 well present TOC content relatively high, classified as poor to very good in source rock potential (Fig. 10A and 10C) (Peters and Cassa, 1994).

Between 1400-1460 m and 1500-1580 m depth, the TOC content and Rock-Eval parameters showed an increasing with depth, and close to igneous intrusions these parameters tend to decrease (Fig. 10A). Same pattern was observed in BP-27 well, with the occurrence of multiple dikes and sills of diabase along the sequence (Fig. 10C). The decrease in Rock-Eval parameters can be related to the effect of igneous intrusions as was reported by Aarnes et al. (2010, 2011) and Rahman et al. (2018). Some wells with igneous intrusions, the geochemical parameters (S₁, S₂ and HI) decreased due to intense heating. The

multiple effect and thicknesses of diabase in these wells most likely had contributed to the decrease of these parameters mainly by cracking of the kerogen (Aarnes et al., 2010, 2011). Same ideas were corroborated by Rahman et al. (2018) that based on studies of shales rich in organic matter showed significant maturation changes due to the intense and rapid heating approaching intrusion/rock contacts.

The BP-27 well has HI less than 150 (mg HC/g TOC), showing type III and IV kerogen, potential for gas generation (Fig. 10A and 10C). BP-16 well the HI reaches 522 mg HC/g TOC mostly with kerogen type II and III (Fig. 10B), potential for oil and gas generation (Peters and Cassa, 1994). Despite the Tmax °C values in these wells (BP-12 and BP-27) rather indicate immaturity, related to low S₂ values, the HI show that the kerogen has been cracked and is hydrocarbon generating.

TOC content of the BP-16 well (without igneous intrusions) varies from 0.4 to 4.2 wt.%, classified as poor to excellent in source rock potential and Rock-Eval parameters tend to increase with depth (Fig. 10B). High TOC content and Rock-Eval parameters (S₁, S₂, HI and OI) were observed between 1950 to 2150 m depth (Fig. 10B).

The S₁ varies from 0.1 to 2.35 (mg HC/g rock) and S₂ (mg HC/g rock) from 0.2 to 12.9 (mg HC/g rock), classified from poor to very good in source rock potential. The HI reaches 522 (mg HC/g TOC), containing type II and III kerogen (Fig. 10B), potential for oil and gas generation (Peters and Cassa, 1994).

The HI variation is related to depositional environment, transgressive-regressive cycles verified in this basin during the Devonian period and Tmax °C

in many samples is less than 435 °C (immature) and reaches 444 °C (mature) (Fig.10B) due to the slightly increase in S₂ values.

(Insert figure 10)

6.3. South of the Basin

The TOC content of the BP-7 and BP-31 wells (without igneous intrusions) varies from 0.5 to 2.82 wt.%, poor to very good in source rock potential and from 0.3 to 1.84 wt.% respectively, classified as poor to good in source rock potential.

For the BP-7 well, the TOC content and Rock-Eval parameters started to increase in 600 m depth, decrease from 670 to 800 m depth and peaked between 800 and 830 m depth (Fig. 11A). Same pattern was verified in BP-31 well with high values of TOC content and Rock-Eval parameters observed between 1070-1090 m depth (Fig. 11C). It was observed the geochemical anomalies in the south part probable related to the Transbrasiliano Lineament as was reported by Goulart et al. (2019).

The S₂ in these wells showed that the rock was unable to generate hydrocarbons, probably associated with low Tmax °C values. However, the HI is less than 200 (mg HC/g TOC), with presence of type III and IV kerogen (Fig. 11A and 11C), prone of gas generation with organic matter essentially continental. The presence of the kerogen type IV can be related to level of maturity or cracking of kerogen types I and II.

TOC content and Rock-Eval parameters of BP-18 well (with igneous intrusions) showed the same pattern seen in BP-7 and BP-31 wells with a decrease of geochemical parameters in samples close to dikes of diabase in 950 and 1100 m depth (Fig. 11B). The TOC content varies from 0.5 to 1.89 wt.%, and

S₂ varies from 0.1 to 3.49 mg HC/g rock (Fig. 11B), classified as poor to good in source rock potential (Peters and Cassa, 1994). Despite the T_{max} °C values are less than 435 °C, indicating immaturity, the HI yield suggests some hydrocarbon generation (Fig. 11B). The HI in these samples is less than 300 (mg HC/g TOC), with type III and IV kerogen, potential for gas generation. The heat from igneous intrusions was important for cracking the kerogen with some contribution of biogenic degradation.

(Insert figure 11)

7. Regional oil crossover effect

The relationship between S₁ and TOC content was plotted to infer the potentially producible oil (Fig. 12) and observed it does not occur the potentially producible oil, except two samples from well BP-7 (without igneous intrusions) located on the southern of the Basin. In these samples, the value exceeding 100 mg oil/g TOC and other samples indicate that the S₁ is lower than TOC content (Fig. 12). However, this does not mean that the other samples did not have oil production, because the handling, preparation, and drying samples can contribute to loss of S₁, as was reported by Jarvie (2012). An oil crossover value less than 100 mg HC/g TOC does not rule out the possibility of having producible oil, it does represent substantially higher risk-based strictly on geochemical results (Jarvie, 2012). For Jarvie (2012), Rock-Eval S₁ is not a live oil quantitation, but instead a variably preserved rock-oil system, and there is certainly the loss of light oil due to evaporation, sample handling, and preparation before analysis.

(Insert figure 12)

8. Conclusions

The data produced in this work provides subsidies to establish the characteristics of the Parnaíba Basin with regards to the quality of shales of the Pimenteiras Formation as hydrocarbon-generating rocks. The geological evaluation of the thickness of the Pimenteiras Formation revealed that the main depocenter of the basin during Devonian times occurs in a northwest-oriented axis, mostly filled with marine sediments during a transgressive cycle. In the southeastern and central parts of the Basin, there is an occurrence of thick igneous intrusions associated with basement structural trends, which served as a rising channel for deep melts.

TOC contents show significant variations along the profiles of the analyzed wells, demonstrating some relation with the depositional history of the basin. Horizons with higher TOC concentrations have high HI/OI ratios and, consequently, high S₂ production. However, these conditions are not observed in some samples, although, although their TOC content above 1.0 wt.% indicates the presence of residual hydrocarbons.

Hydrogen indices of samples not associated with igneous intrusions indicate the presence of kerogen type II and III (mostly) and secondarily type I, but the low maturity levels defined by T_{max} °C do not allow oil and gas generation. A few of these samples have type IV kerogen attributed to subaerial exposure and/or biogenic degradation (low of HI/OI ratios) during deposition. Nevertheless, most of the organic matter degrades due to excessive heat in contact with the

intrusions that increase the maturation of the source generating oil and gas. The kerogen type IV described in this work was generated due to the kerogen type II or III highly mature caused by magmatic heating.

The T_{max} °C in many samples of the wells indicate immaturity, despite the S₂ shows a good source rock potential, probable due to the effect of igneous intrusions, thermogenic anomalies associated with the gas chimney and Transbrasiliano Lineament.

In the Pimenteiras Formation, the contribution of the igneous intrusions was decisive for the maturation of organic matter despite part of wells without igneous intrusions showed good indicators of potential for hydrocarbon generation probable due to the Transbrasiliano Lineament. However, it is needed more studies in the Formation based in other parameters as the vitrinite reflectance, palynofacies, elemental analysis, x-ray diffraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to improve the data presented in this work concerning the determination of the potential for hydrocarbon generation and the level of the contribution of igneous intrusions to the maturation of organic matter.

Acknowledgements

Brazil's National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) by institutional collaboration and supply of technical data and equipment for the TOC and Rock-Eval Pyrolysis analysis.

The Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for giving the PhD scholarship to the first author.

References

Aarnes I, Svensen H, Connolly JAD et al. (2010) How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 7179-7195.

Aarnes I, Svensen H, Polteau S et al. (2011) Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions *Chemical Geology*, 281: 181-194.

Almeida FFM, Neves BBB and Carneiro CDR (2000) The origin and evolution of the South American Platform, *Earth-Science Reviews*, volume 50, Issues 1-2: 77-111.

Andrade CLN, Cardoso TRM, Santos RR, et al. (2020) Organic facies and palynology from the middle to late Devonian of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*, 99: 102481.

Araújo DB (2015) Bacia do Parnaíba, Relatório, Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos SDB, Brasil 13ª Rodada de Licitações de Petróleo e Gás, Relatório, ANP, Brasil, Dezembro.

Bizzi LA, Schobbenhaus CR, Vidotti M et al. (2003) Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira-Sedimentary Basins of the Brazilian Continental Margin. In: Bizzi LA, Schobbenhaus CR, Vidotti M et al. (eds.) *Geology, Tectonics and Mineral Resources of Brazil, Text, Maps & GIS*. Brasil: CPRM, pp. 87-94.

Cardoso JM, Chemale JF, Engelmann OCH, et al. (2020) Thermal history of potential gas reservoir rocks in the eastern Parnaíba Basin, Brazil. *AAPG Bulletin* 104 (2): 305-328.

Cioccari GM and Mizusaki AMP (2019) Sistemas Petrolíferos Atípicos nas Bacias Paleozoicas Brasileiras - Uma Revisão (Atypical Petroleum Systems in Brazilian Paleozoic Basins - A Review), *Revista de Geociências*, UNESP, São Paulo, v. 38, n. 2: 367-390.

Espitalié J, Laporte JL, Madec M et al. (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 32: 23-42.

Fernandes RJ (2011) *Estudo da Evolução Termomecânica da Bacia do Parnaíba*, Dissertation, (Mestrado em Engenharia Civil), COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil.

Góes AMO, Souza JMP and Teixeira LB (1990) Teixeira, L.B. Estágio Exploratório e Perspectivas Petrolíferas na Bacia do Parnaíba, *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 4, n. 1: 55-64.

Góes AMO and Feijó FJ (1994) Bacia do Parnaíba, *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v.8, n. 1: 57-67.

Goulart, JPM, Castro, DL. and Amorim, WN. (2019) Optimized Characterization Of Gas Chimneys Based On Special Seismic Processing, *Brazilian Journal of Geophysics*, 37 (4): 449-460.

Jarvie DM (2012) Shale resource systems for oil and gas: Part 1-Shale-gas resource systems in: Breyer JA (ed) *Shale reservoirs-Giant resources for the 21st century*, AAPG Memoir 97: 69-87.

Hollanda MHBM, Archanjo CJ, Macedo Filho AA. et al. (2019) The Mesozoic Equatorial Atlantic Magmatic Province (EQUAMP) A New Large

Igneous Province in South America, *Springer Geology*, 88-110,
https://doi.org/10.1007/978-981-13-1666-1_3

Magoon LB and Dow WG (1994) The Petroleum System. In: Magoon LB and Dow WG (eds.) *The Petroleum Systems -From Source to Trap*, AAPG *Memoir*, 60: 3-24.

Meyers PA and Simoneit BRT (1999) Effects of extreme heating on the elemental and isotopic compositions of an Upper Cretaceous coal, *Organic Geochemistry* (30): 299-305.

Milani EJ and Zalán PV (1999) An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America, *Episodes*, Vol. 22, no. 3: 199-204.

Milani EJ, Brandão JASL, Zalán PV. et al. (2001) Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas, *Brazilian Journal of Geophysics*, Vol. 18 (3): 351-396.

Miranda, FS (2014) Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional Petroleum System, Parnaíba Basin. In: *International Conference & Exhibition*, Istanbul, Turkey, AAPG, September, 14-17.

Miranda FS, Vettorazzi AL, Cunha PRC et al. (2018) Atypical igneous-sedimentary petroleum systems of the Parnaíba Basin, Brazil: seismic, well logs and cores, *Geological Society, London, Special Publications*, 472 (1): 341-360.
<http://dx.doi.org/10.1144/SP472.15>

Mocitaiba LSR, De Castro DL and De Oliveira DC (2017) Cartografia geofísica regional do magmatismo mesozoico na Bacia do Parnaíba, *Geologia*

USP-Série Científica 17 (2): 169-192, available at:
<https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095> (accessed 09 March 2020).

Oliveira AL, Pimentel MM, Fuck RA et al. (2018) Petrology of Jurassic and Cretaceous basaltic formations from the Parnaíba Basin, NE Brazil: correlations and associations with large igneous provinces. In: Daly, M.C., Fuck, R.A., Julià, J., Macdonald, D.I.M., Watts, A.B., et al. (Eds.), *Geological Society, London, Special Publications*, 472 , available at: <https://doi.org/10.1144/SP472.9> (accessed 09 March 2020).

Peters KE (1986) Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed pyrolysis, *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, V. 70, No 3: 318-329.

Peters KE and Cassa MR (1994) Applied Source Rock Geochemistry. In: Magoon LB and Dow WG (eds.) *The Petroleum Systems -From Source to Trap*, AAPG Memoir 60, Mobil Exploration and Producing Technical Center, Dallas, Texas, USA, pp. 93-115.

Quadros, MLE (1996) *Estudo Tectono-Sedimentar da Bacia de Jaibaras, na Região Entre as Cidades de Pacujá e Jaibaras, Noroeste do Estado do Ceará*. PhD Thesis (Tese Doutorado em Geologia), Universidade Federal do Pará, Brazil.

Rahman MW, Rimmerb SM and Rowec HD (2018) The impact of rapid heating by intrusion on the geochemistry and petrography of coals and organic-rich shales in the Illinois Basin, *International Journal of Coal Geology* (187): 45-53.

Rodrigues R (1995) *A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba*. Ph.D. Thesis (Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.

Silva AJP, Lopes RC, Vasconcelos AM et al. (2003) *Bacias Sedimentares Paleozoicas e Meso-Cenozóicas Interiores - Paleozoic and Meso-Cenozoic Sedimentary Basins* In: Bizzi et al., (eds) *Geology, Tectonics and Mineral Resources of Brazil, Text, Maps & GIS*. Brasil: CPRM, pp. 55-85.

Sousa MA (1996) *Regional Gravity Modelling and Geohistory of the Parnaiba Basin (NE Brazil)*. Ph.D Thesis, University of Newcastle upon Tyne, UK.

Souza ACB, Esteves MCB, Junior DRN et al. (2017) *Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não convencional - Inorganic and organic geochemistry of the shales from Pimenteiras Formation: implications for an unconventional petroleum system*, *Revista do Instituto de Geociências - USP, Geol. USP, Sér. cient*, São Paulo, v. 17, n. 4: 45-60.

Thomaz Filho A, Mizusaki AMP and Antonioli L (2008) *Magmatismo nas Bacias Sedimentares Brasileiras e sua Influência na Geologia do Petróleo*, *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (2): 128-137.

Tissot BP and Welte DH (1984) *Petroleum Formation and Occurrence* (Second revised edition), Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Vaz PT, Rezende NGAM, Wanderley Filho JR et al. (2007) *Bacia do Parnaíba*, *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2: 253-263.

List of figures

Figure 1: Location of the Parnaíba Basin Brazil showing the geological setting, main groups, formations and studied wells (modified from <http://geosgb.cprm.gov.br>); A-A' geological cross-section (see fig. 3).

Figure 2: Stratigraphic chart of the Parnaíba Basin, highlighting the Pimenteiras Formation (modified from Vaz et al., 2007).

Figure 3: Schematic geologic cross-section of the Parnaíba Basin showing the distribution of Triassic igneous intrusions (modified from Milani and Zalan, 1999; Bizzi et al., 2003).

Figure 4: Regional distribution of the 32 exploration wells of the Parnaíba Basin. Wells with asterisks (*) represent igneous intrusions in the Pimenteiras Formation whereas the dashed lines show the division of the data in the northern, central and southern wells. Highlight the spatial influence of igneous rocks on source rocks of Sardinha and Mosquito formations at the north, center and south regions.

Figure 5: Interpolation maps of the distribution of: A) top B) base, C) cumulative thicknesses (m) of Pimenteiras Formation and D) cumulative thicknesses (m) of diabase in the Pimenteiras Formation.

Figure 6: TOC content vs Depth (m) of the samples showing the ranking of organic richness from North to South.

Figure 7: Depth (m) vs S_1 (mg HC/g rock) relationships of the samples from the wells analyzed, showing the rating of oil content from the North to the South.

Figure 8: Hydrogen Index contents vs T_{max} °C relationships of the wells analyzed showing the rating of the wells in relation to HI and maturity from North to South.

Figure 9: Geochemical profiles of BP-29 and BP-30 wells from North of Basin.

Figure 10: Geochemical profiles of BP-12, BP-16 and BP-27 wells from Center of Basin.

Figure 11: Geochemical profiles of BP-7, BP-18 and BP-31 wells from South of Basin.

Figure 12: Free Oil content (S_1 in mg HC/g rock) vs TOC content showing oil crossover effect from northern to southern.

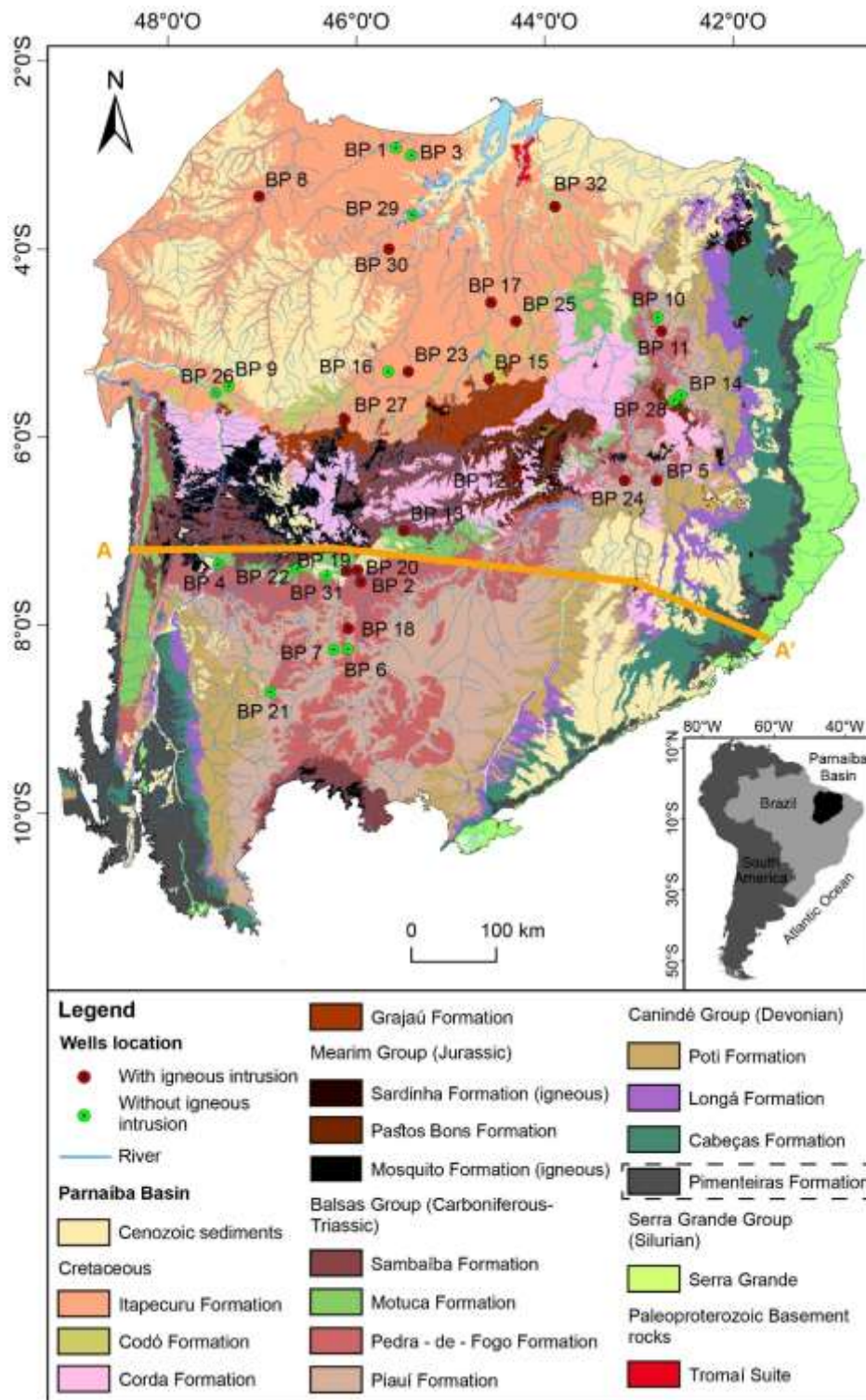


Figure 1: Location of the Parnaíba Basin Brazil showing the geological setting, main groups, formations and studied wells (modified from <http://geosgb.cprm.gov.br>); A-A' geological cross-section (see fig. 3).

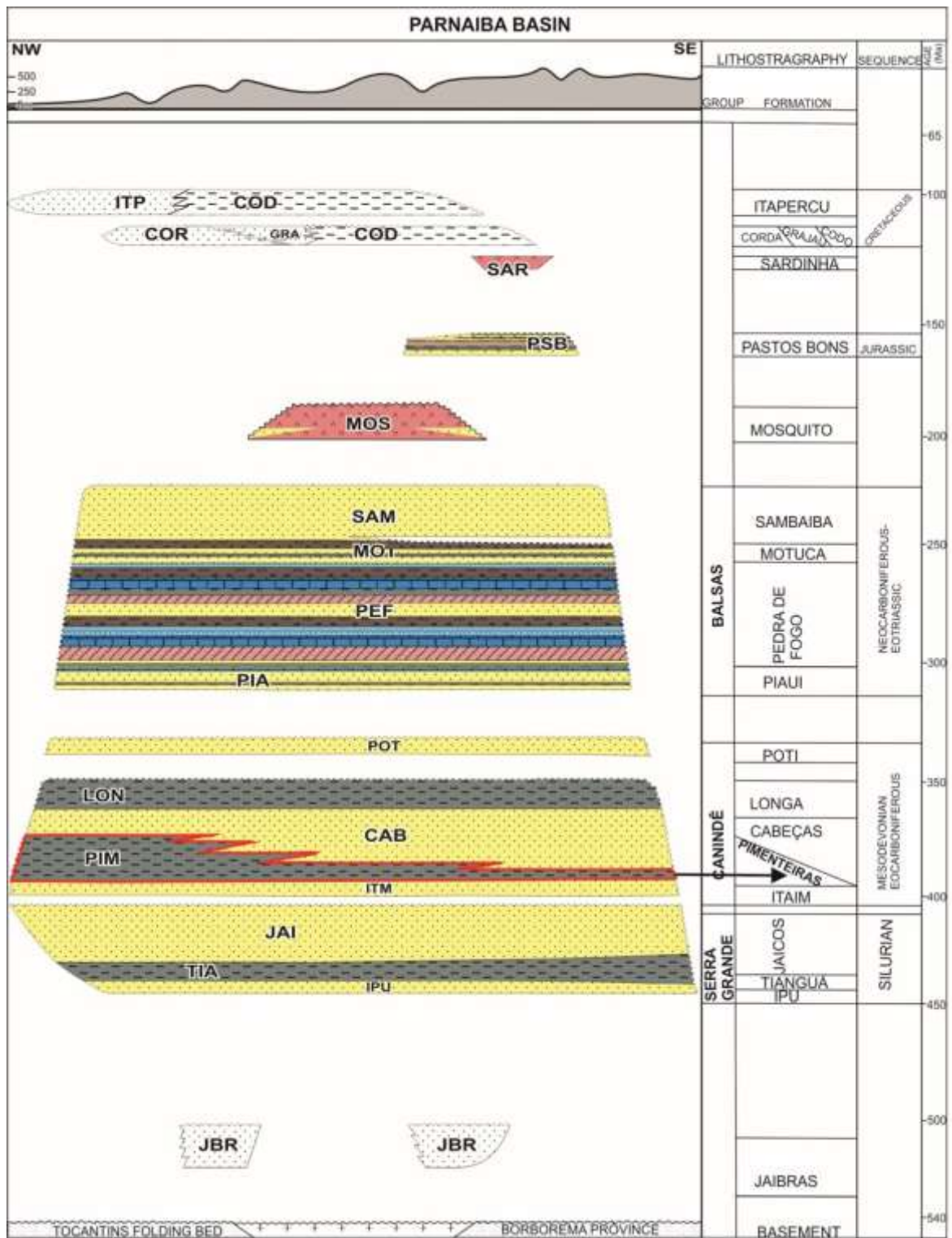


Figure 2: Stratigraphic chart of the Parnaíba Basin, highlighting the Pimenteiras Formation (modified from Vaz et al., 2007).

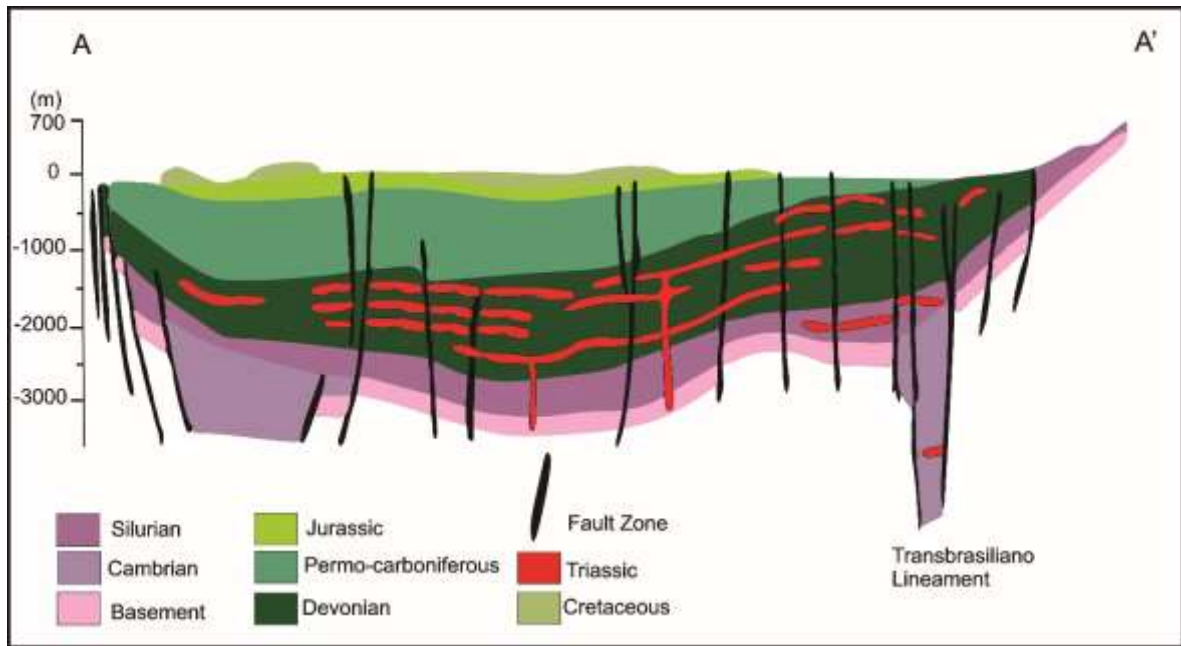


Figure 3: Schematic geologic cross-section of the Parnaíba Basin showing the distribution of Triassic igneous intrusions (modified from Milani and Zalan, 1999; Bizzi et al., 2003).

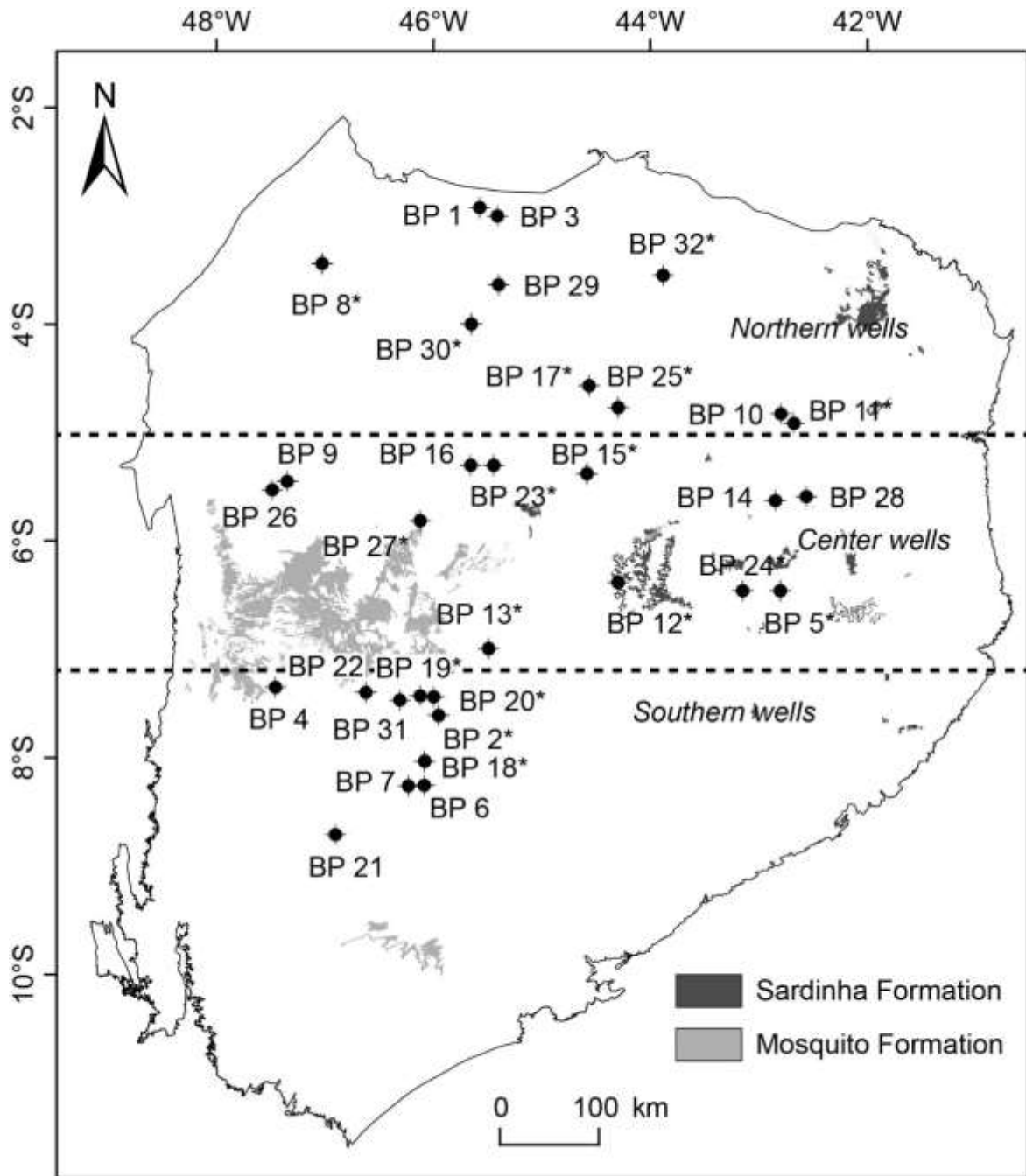


Figure 4: Regional distribution of the 32 exploration wells of the Parnaíba Basin. Wells with asterisks (*) represent igneous intrusions in the Pimenteiras Formation whereas the dashed lines show the division of the data in the northern, central and southern wells. Highlight the spatial influence of igneous rocks on source rocks of Sardinha and Mosquito formations at the north, center and south regions.

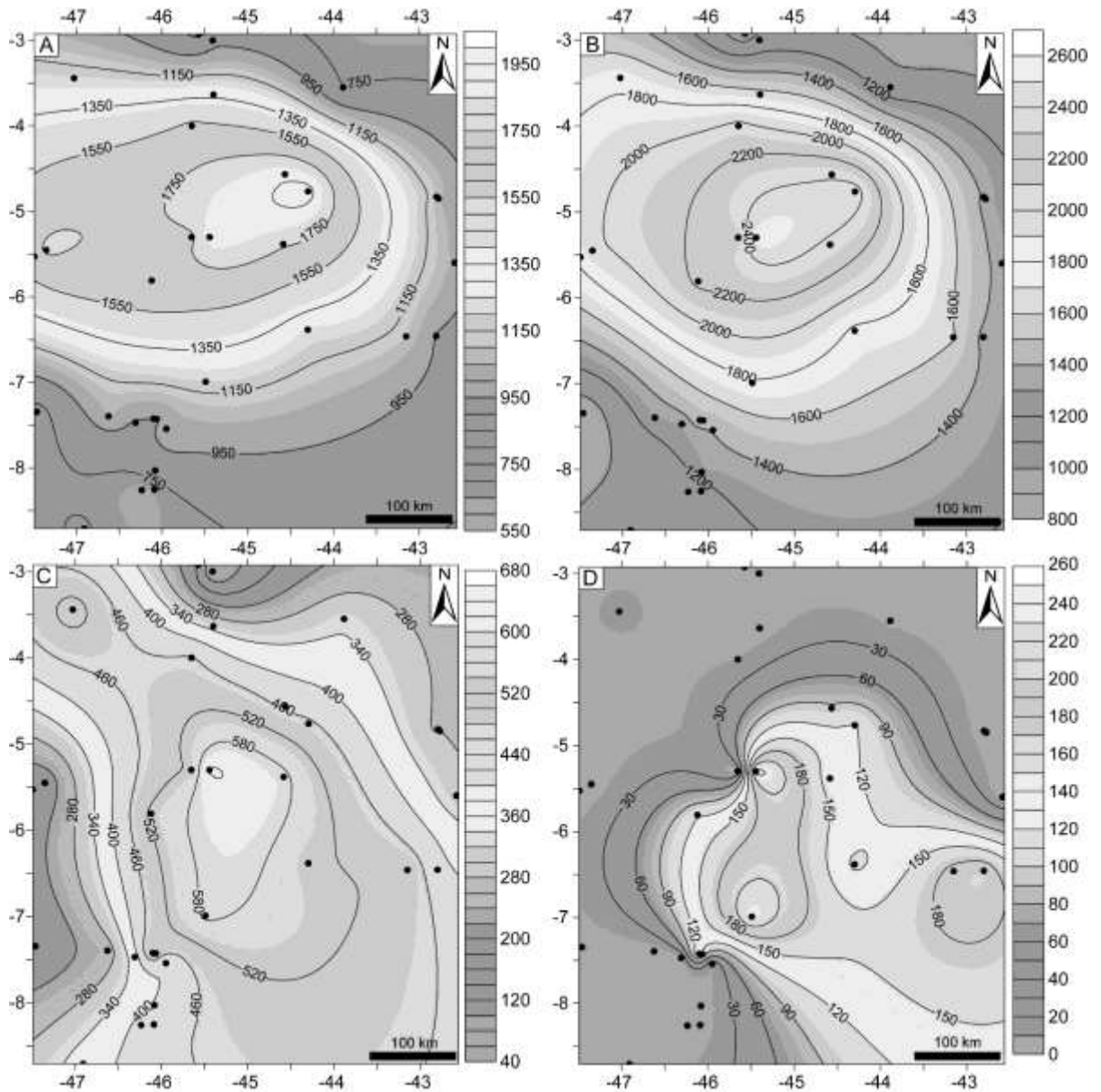


Figure 5: Interpolation maps of the distribution of: A) top B) base, C) cumulative thicknesses (m) of Pimenteiras Formation and D) cumulative thicknesses (m) of diabase in the Pimenteiras Formation.

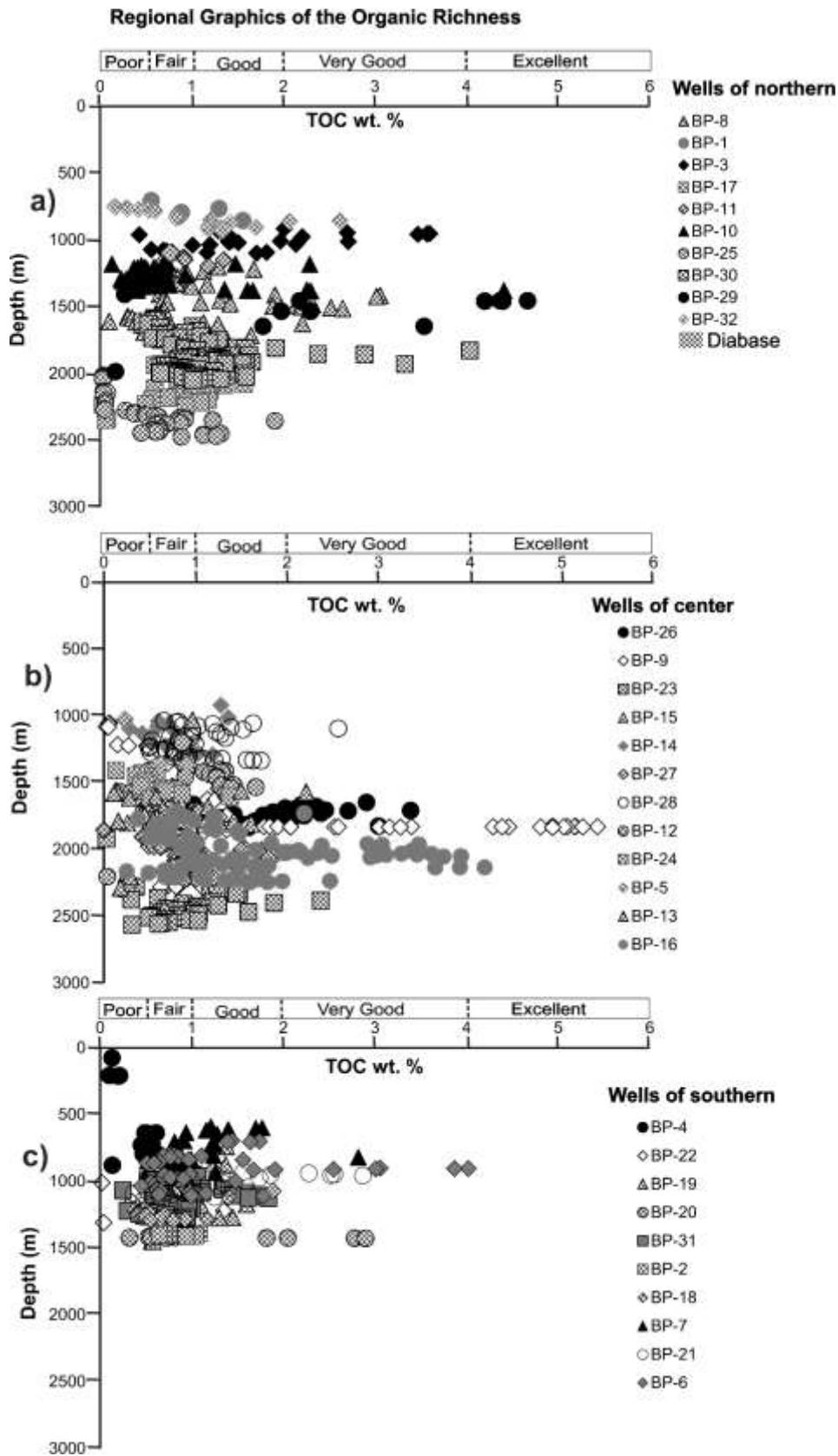


Figure 6: TOC content vs Depth (m) of the samples showing the ranking of organic richness from North to South.

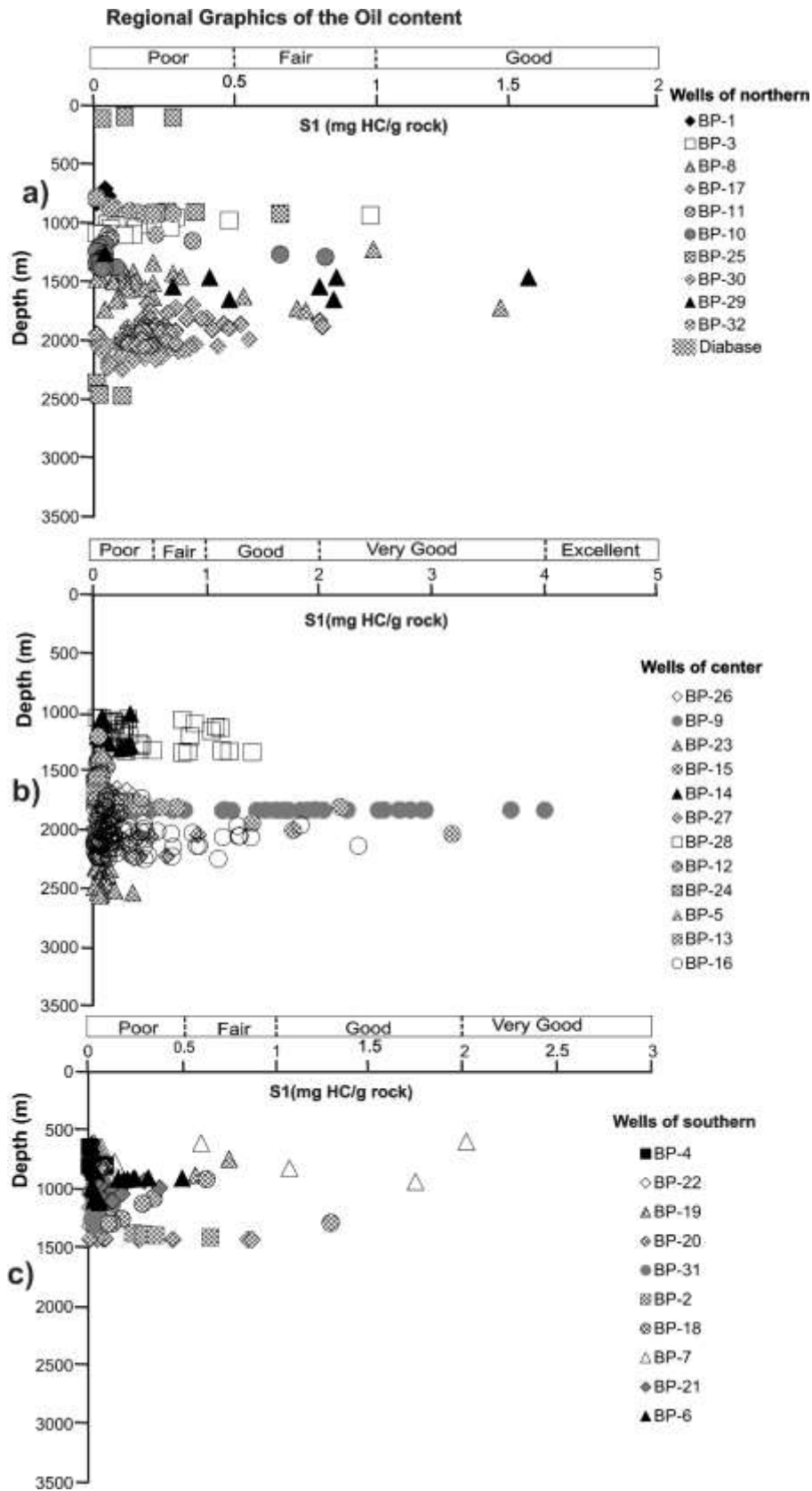
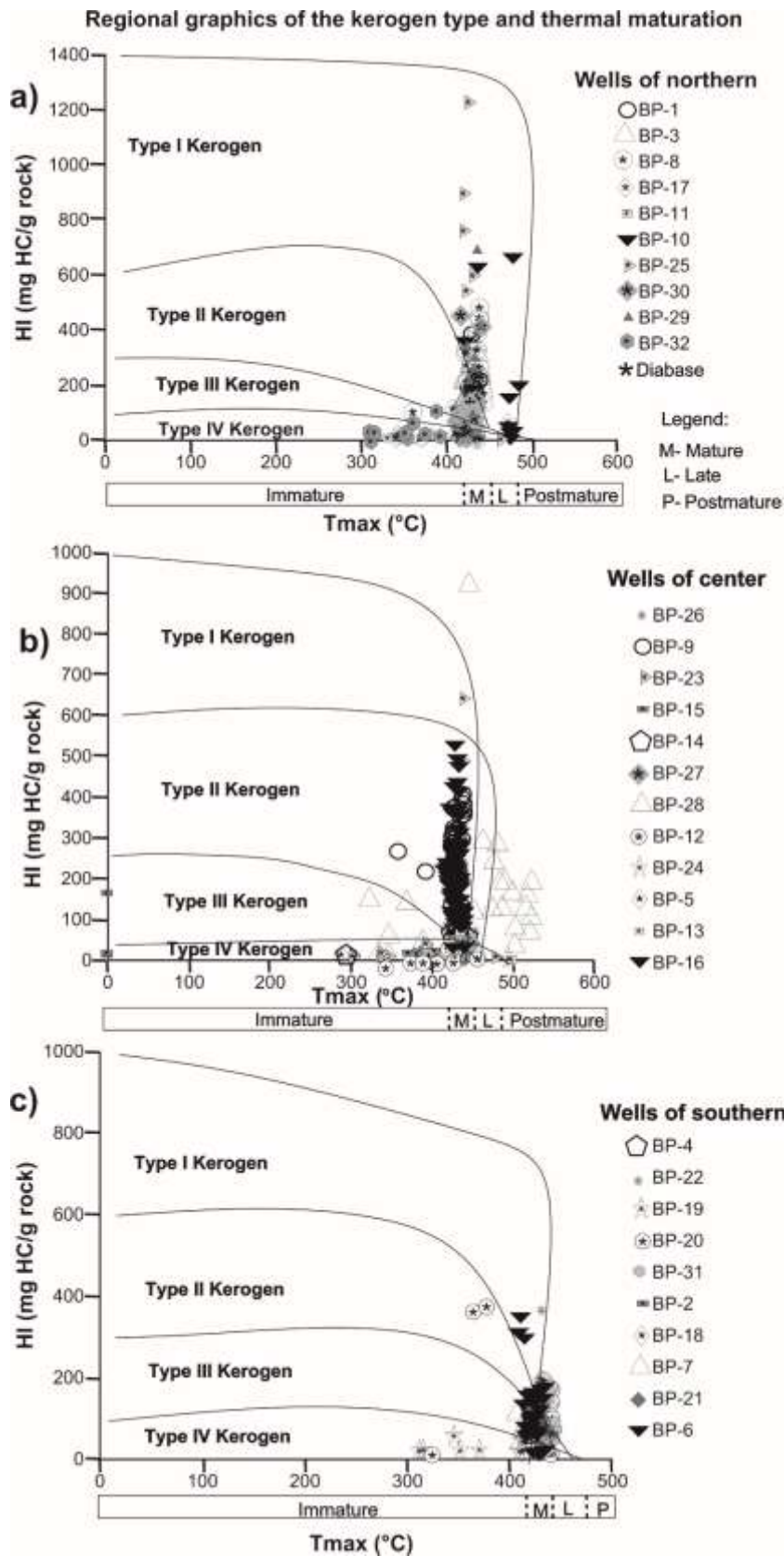


Figure 7: Depth (m) vs S_1 (mg HC/g rock) relationships of the samples from the wells analyzed, showing the rating of oil content from the North to the South.



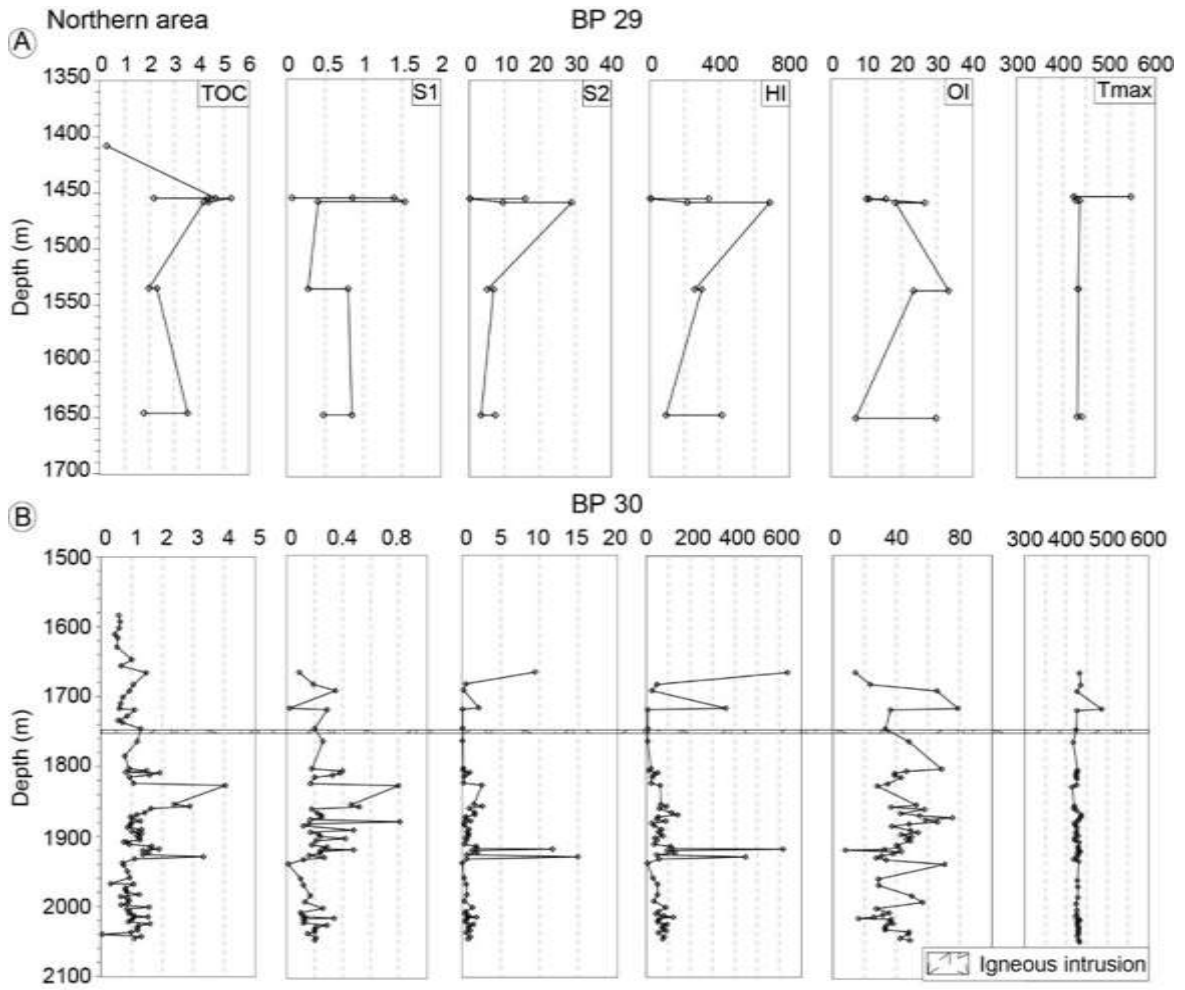


Figure 9: Geochemical profiles of BP-29 and BP-30 wells from North of Basin.

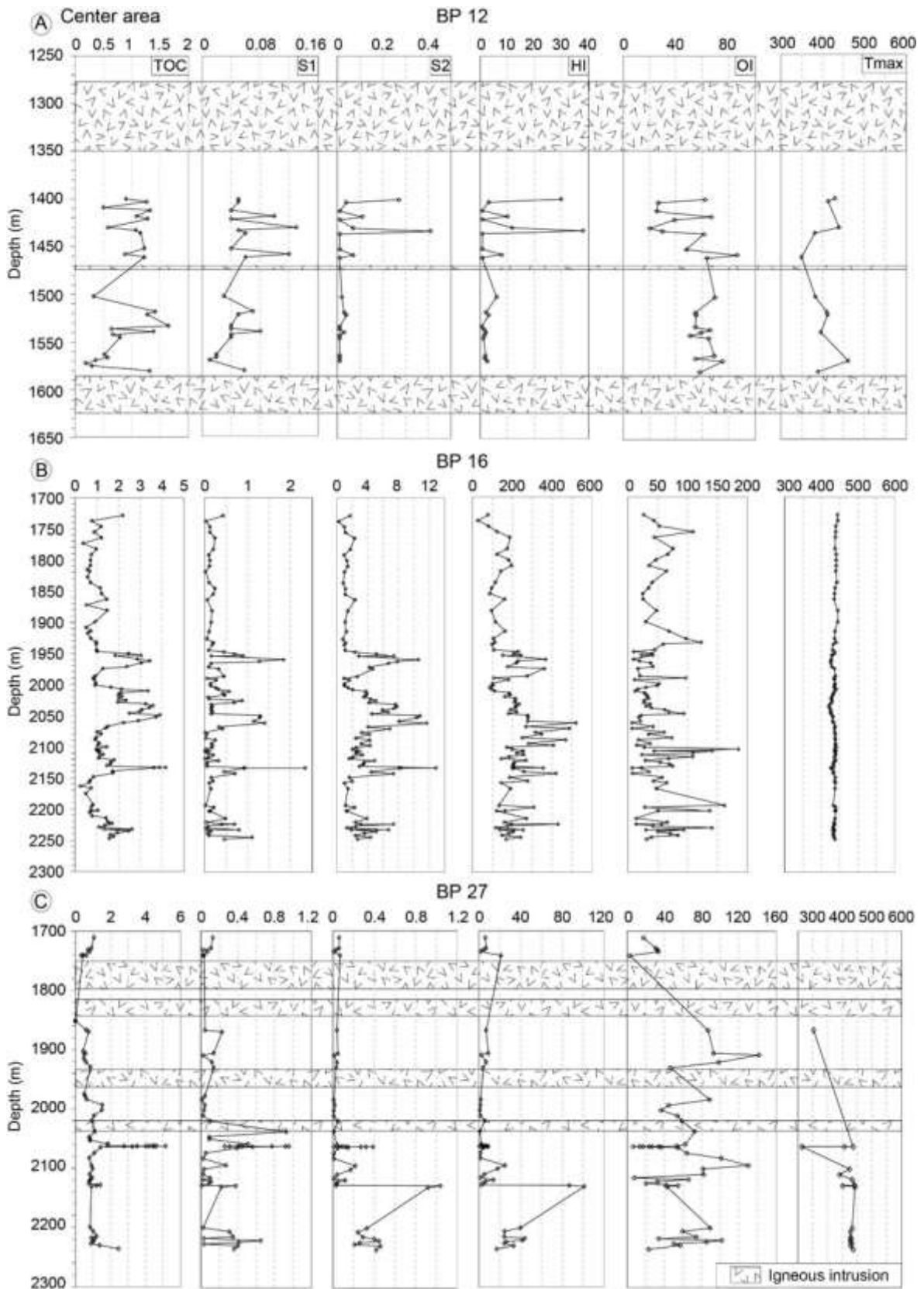


Figure 10: Geochemical profiles of BP-12, BP-16 and BP-27 wells from Center of Basin.

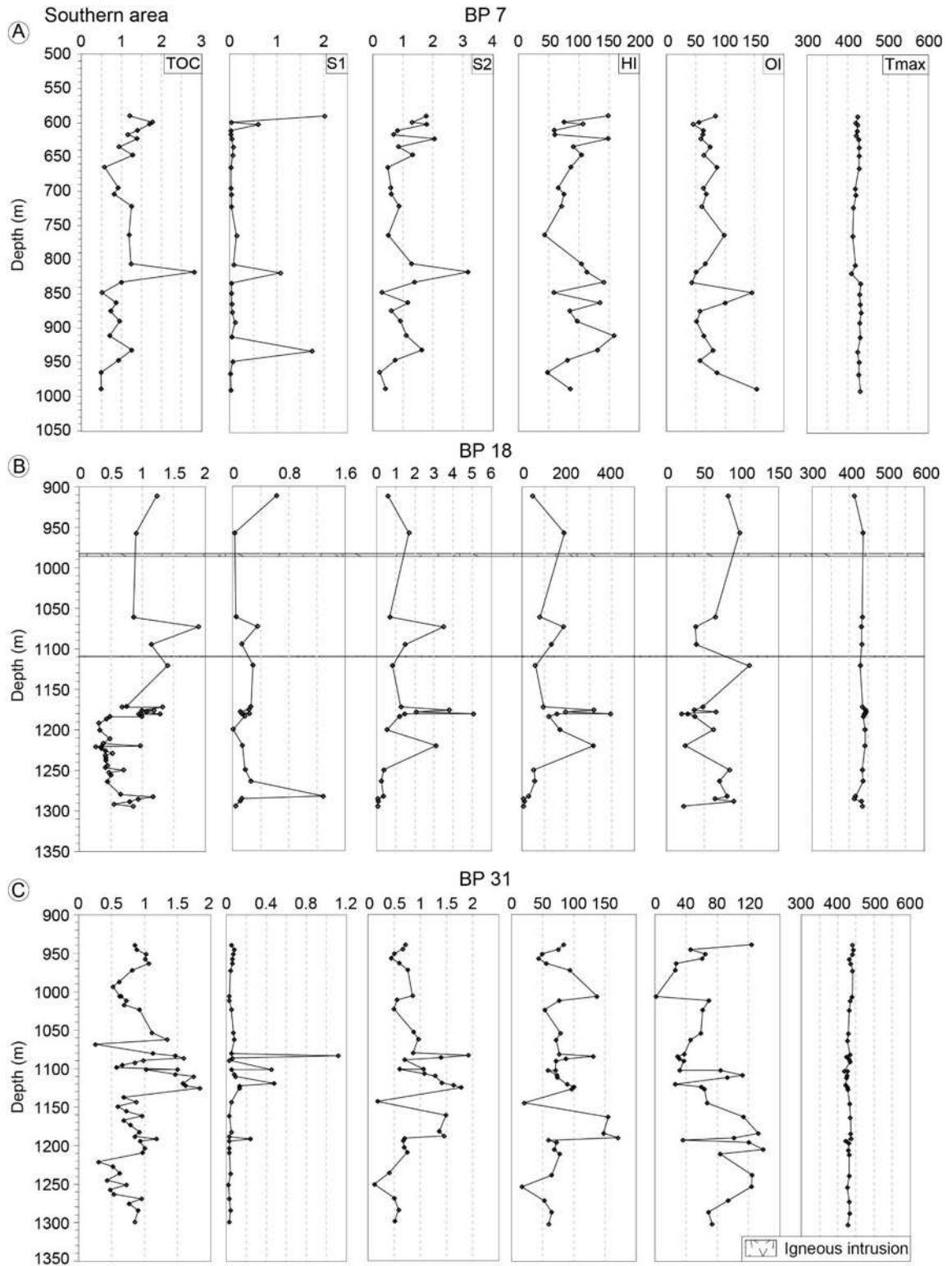


Figure 11: Geochemical profiles of BP-7, BP-18 and BP-31 wells from South of Basin.

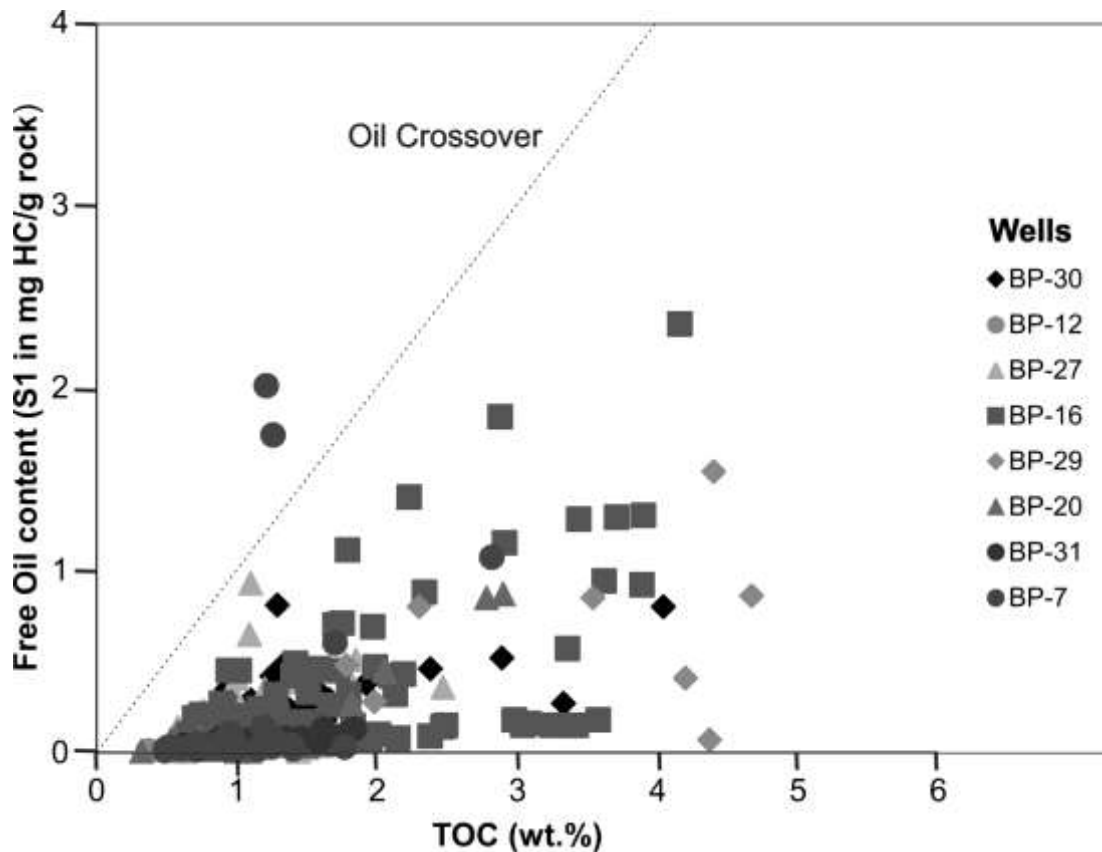


Figure 12: Free Oil content (S_1 in mg HC/g rock) vs TOC content showing oil crossover effect from northern to southern.

6.4. Carta de Submissão - Artigo 2

Dear Mr. Mussa,

Your submission entitled "Depositional environment, thermal evolution and the potential of hydrocarbon generation in the Pimenteiras Formation (Devonian), Parnaíba Basin (Brazil)" has been assigned the following manuscript number: PETROL21135.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on <https://ees.elsevier.com/petrol/> as Author.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Administrative Support Agent
Administrative Support Agent [16-Mar-11]
Journal of Petroleum Science and Engineering

6.5. Artigo 2

Depositional environment, thermal evolution and the potential of hydrocarbon generation in the Pimenteiras Formation (Devonian), Parnaíba Basin (Brazil)

Agostinho Mussa^{*a}, Wolfgang Dieter Kalkreuth^a, Ana Maria Pimentel Mizusaki^a,
Marcos Müller Bicca^a, Jørgen A. Bojesen-Koefoed^b

^aCurso de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves 9500,
91509-970, Porto Alegre, RS, Brasil

^bGeological Survey of Denmark and Greenland, Copenhagen, Denmark

*Author for corresponding e-mail: agostinhomussa@gmail.com

Abstract

The Paleozoic-Mesozoic Parnaíba Basin is an intraplate volcano-sedimentary basin from which the Pimenteiras Formation (Devonian) has the higher potential for hydrocarbon generation, mainly in the form of natural gas. The thermal influence of igneous intrusions mostly influences the hydrocarbon production in the basin. The present paper evaluates the depositional environment conditions of the bituminous shales, the thermal evolution and the potential of hydrocarbon generation in the Pimenteiras Formation using geochemical and petrographic parameters. A total of 60 shale samples of the Pimenteiras Formation were collected from the vertical profile of three wells and analyzed for TOC content, Rock-Eval pyrolysis, organic petrology and palynology. The TOC content varies from 1.57-16.60 wt. % and the variations are related to different conditions of accumulation and preservation of the organic matter. The S_1 and S_2 values show a very good and excellent source rock potential although the thermal conditions are commonly immature. The low T_{max} °C and high S_1 values comparatively to S_2 are probably related to the natural impregnation. The H/C and O/C ratios of the elemental analysis are comparable to those determined by Rock-Eval pyrolysis showing the presence of kerogen type II and III, with potential for oil and gas generation. The X-ray analysis shows the presence of illite, muscovite/ or mica, hematite, gypsum, talc, quartz, kaolinite, k-feldspar, pyrite, chlorite, calcite, and plagioclase minerals. The mineral assemblage is associated with diagenetic or thermal processes as illite, oxidation conditions (hematite and pyrite). The talc and chlorite can be related to metamorphism and provenance processes while the gypsum indicates evaporitic conditions. Macerals as vitrinite, inertinite, and rarely liptinite occur in samples suggesting the contribution of continental organic material. The vitrinite reflectance varies between 0.31 and 0.67 R_{random} , mostly immature in thermal maturation and in agreement with T_{max} °C values. The palynological record shows a significant presence of phytoclasts and variations of palynomorphs along with the sequences from top to bottom, suggesting a

transitional depositional environment (marine and continental) associated with the Devonian transgressive-regressive cycles. The effect of igneous intrusions resulted of metamorphism occurred along the geological period in the Parnaíba Basin was crucial to the thermal evolution and maturation of organic matter in the Pimenteiras Formation. The data reinforce that the Pimenteiras Formation has potential for hydrocarbon generation, mainly wet gas.

Keywords: Parnaíba Basin, Pimenteiras Formation, hydrocarbon generation, Geochemical, Petrography, palynofacies.

1. Introduction

The South American Platform is the stable continental portion of the South American plate not affected by the Caribbean and Andean-Phanerozoic-orogenesis (Almeida et al., 2000). In this vast Paleozoic platform, sedimentary basins developed related to tectonic subsidence associated with the final stages of the Brazilian/Pan-African Cycle (Almeida et al., 2000).

The Brazilian Paleozoic basins (Parnaíba, Paraná, and Solimões) are profitable places for the recognition of hydrocarbon generation from atypical petroleum systems (Rodrigues, 1995; Miranda, 2014; Araújo, 2015; Souza et al., 2017; Miranda et al., 2018; Cioccarri and Mizusaki, 2019). Basins with atypical petroleum systems have been studied by many authors (Magoon and Dow, 1994; Rodrigues, 1995; Araújo, 2015; Sousa, 1996; Milani et al., 2000; Vaz et al., 2007; Thomaz Filho et al., 2008; Fernandes, 2011; Souza et al., 2017; Miranda et al., 2018; Cioccarri and Mizusaki, 2019), some of which suggested that the maturation

of the organic matter is also related to the presence of magmatic fluids. These authors concluded that the Pimenteiras Formations has potential for hydrocarbon generation with the organic matter deposited in marine and terrestrial environments.

With the current demand for energy resources, there is a need for a detailed study using various techniques to understanding the depositional environments, thermal evolution to improve the knowledge about the potential for hydrocarbon generation in the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin.

The Parnaíba Basin in the northeastern part of Brazil comprises Silurian and Devonian strata considered potential sources for atypical hydrocarbon generation (Góes and Feijó, 1994; Rodrigues, 1994; Vaz et al., 2007; Cioccarri and Mizusaki, 2019). The main source potential intervals of the Parnaíba Basin are in the Pimenteiras Formation, which is widely distributed through the basin and reaches a thickness greater than 500 m (Góes et al., 1990). This formation is mainly composed of dark radioactive shales rich in organic matter.

There are few studies about the maturation of organic matter and the potential of hydrocarbon generation at the Parnaíba Basin. Therefore, the objective of this study was to evaluate the potential of hydrocarbon generation in the Pimenteiras Formation based on geochemical and petrographic parameters applied to organic-rich shales. This paper contributes to the understanding of the thermal history of the basin, together with the characterization of the depositional environments that conditioned the source potential of the Pimenteiras Formation shales.

2. Geological Setting

The Paleozoic Parnaíba Basin (Fig. 1) covers a large area of approximately 600.000 km² in northeastern Brazil (Vaz et al., 2007). The basin is a circular sag basin with a sedimentary column of approximately 3.500 m thickness in the depocenter. The successions deposited from Silurian to Cretaceous periods overlying Precambrian rocks of the Tocantins Structural Province and the Borborema Province (Milani and Zalan, 1999). Despite the wide areal distribution of the Silurian-Cretaceous sequences, they are laterally disconnected due to the tectonic activity during and after deposition (Vaz et al., 2007). The bottom sequences crop out at the basin borders, where facies analysis and deposition environments were defined.

The terminal pulses of the Brazilian/Pan African cycles (Cambro-Ordovician) originated the formation of ancient rift basins distributed throughout the basin, with northeast to north-oriented axes. These grabens were filled with the earliest immature siliciclastic sediments of the basin that forms the Jaibras Group (Fig. 2) that have accumulated in unstable relief (Quadros, 1996).

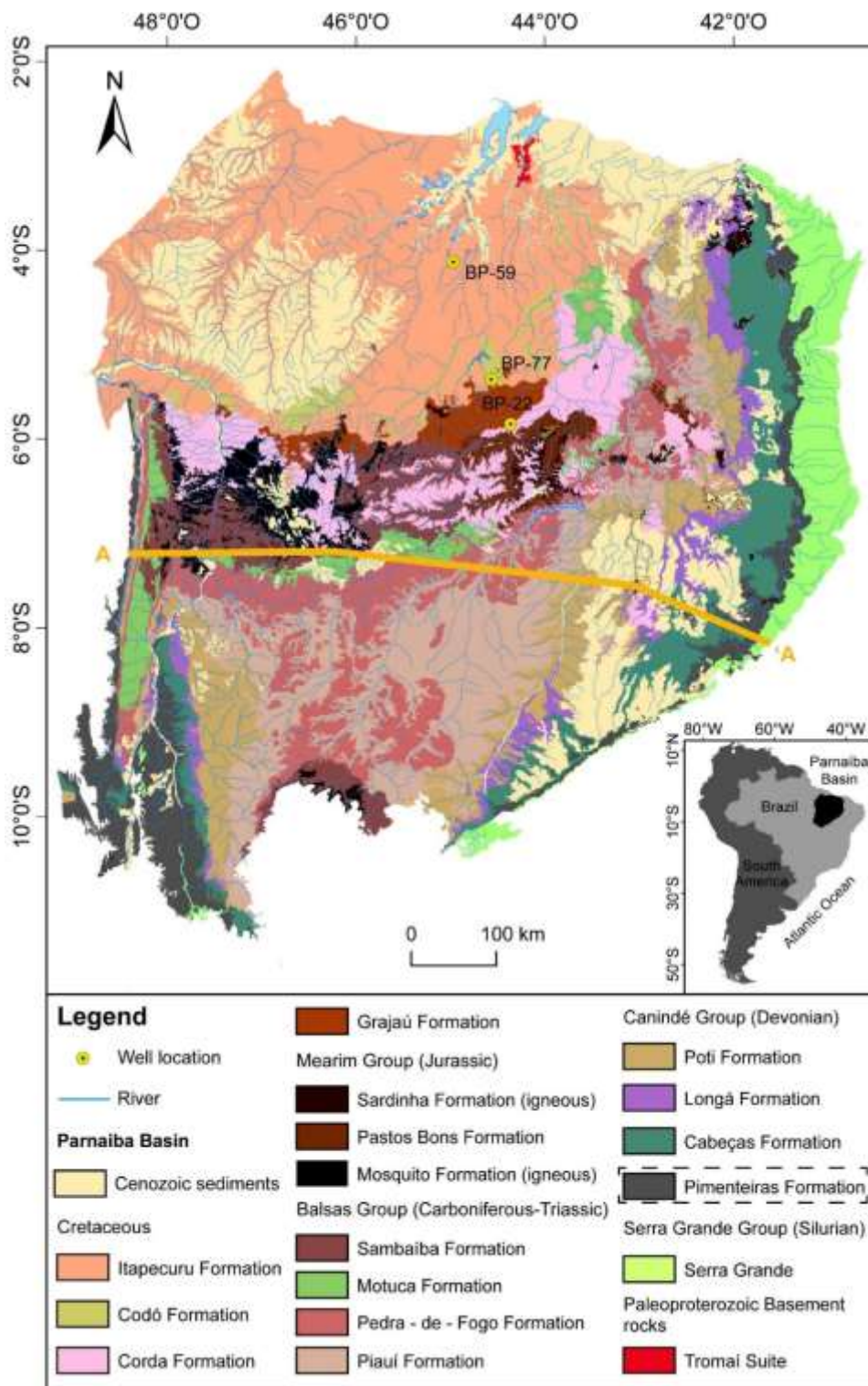


Figure 1: Location of the Parnaíba Basin Brazil showing the geological setting, main groups, formations and studied wells (modified from: <http://geosgb.cprm.gov.br>); A-A' geological cross-section (see fig. 3).

2.1. Stratigraphy

The sedimentary record of the Parnaíba Basin subdivided into five depositional sequences, separated by regional unconformities (Góes and Feijó, 1994). Each sequence contains major groups and associated formations resulted from sedimentation in transgressive-regressive cycles (Fig. 2).

The syneclysis depositional phase of the Parnaíba Basin started during Silurian times and is represented by Serra Grande Group with the Ipu, Tiangua, and Jaicos formations (Silva et al., 2003). These formations represent deposition in fluvial-glacial and glacial environments, changing to the transitional (neritic) phase and returning to the continental regime (braided fluvial deposits), respectively.

The Middle-Devonian to Lower Carboniferous sequence represented by the Caninde Group has five formations (Fig. 2). The Itaim Formation (Lower Devonian) at the base consists of well-sorted sandstones and bioturbated shale (Góes and Feijó, 1994; Silva et al., 2003). The Devonian Pimenteiras Formation consists mainly of dark grey to black and greenish shales, partly bioturbated (Fig. 2). The Pimenteiras shales are rich in organic matter and interbedded with siltstones, metasedimentary rocks (sedimentary rocks that have undergone partial contact metamorphism), and occasionally with sandstones. It represents the most relevant marine incursion of the basin. Sedimentation occurred in a shallow platform environment dominated by periods of storms (Vaz et al., 2007).

According to Vaz et al. (2007), during the Upper Carboniferous to Lower Triassic the Balsas Group was deposited. This group is registered in the south-central regions of the basin with some occurrences in the western and east-

northeast regions. The deposits consist of deposits of eolic dunes, interdunes, and deflation plains of the Piauí Formation (Carboniferous), (Vaz et al., 2007).

The overlaying Pedra de Fogo Formation consists of sandstones corresponding to eolic coastal dunes. The upper horizons deposited in a coastal environment with the local presence of stromatolites, which in turn were superimposed by tidal flat sandstones with sigmoidal cross-stratification that alternate with shales. At the top, the Motuca Formation (Permian-Lower Triassic) consists of red shales interbedded with siltstones, and locally associated with stromatolites, representing deposition in a lacustrine/lagoon environment. Finally, strata of the Sambaíba Formation are formed by bimodal fine to kaolinitic sandstone, interpreted as an eolic system (Vaz et al., 2007). Of all formations, the Pimenteiras Formation (Fig. 2) is the major hydrocarbon source rock of the basin.

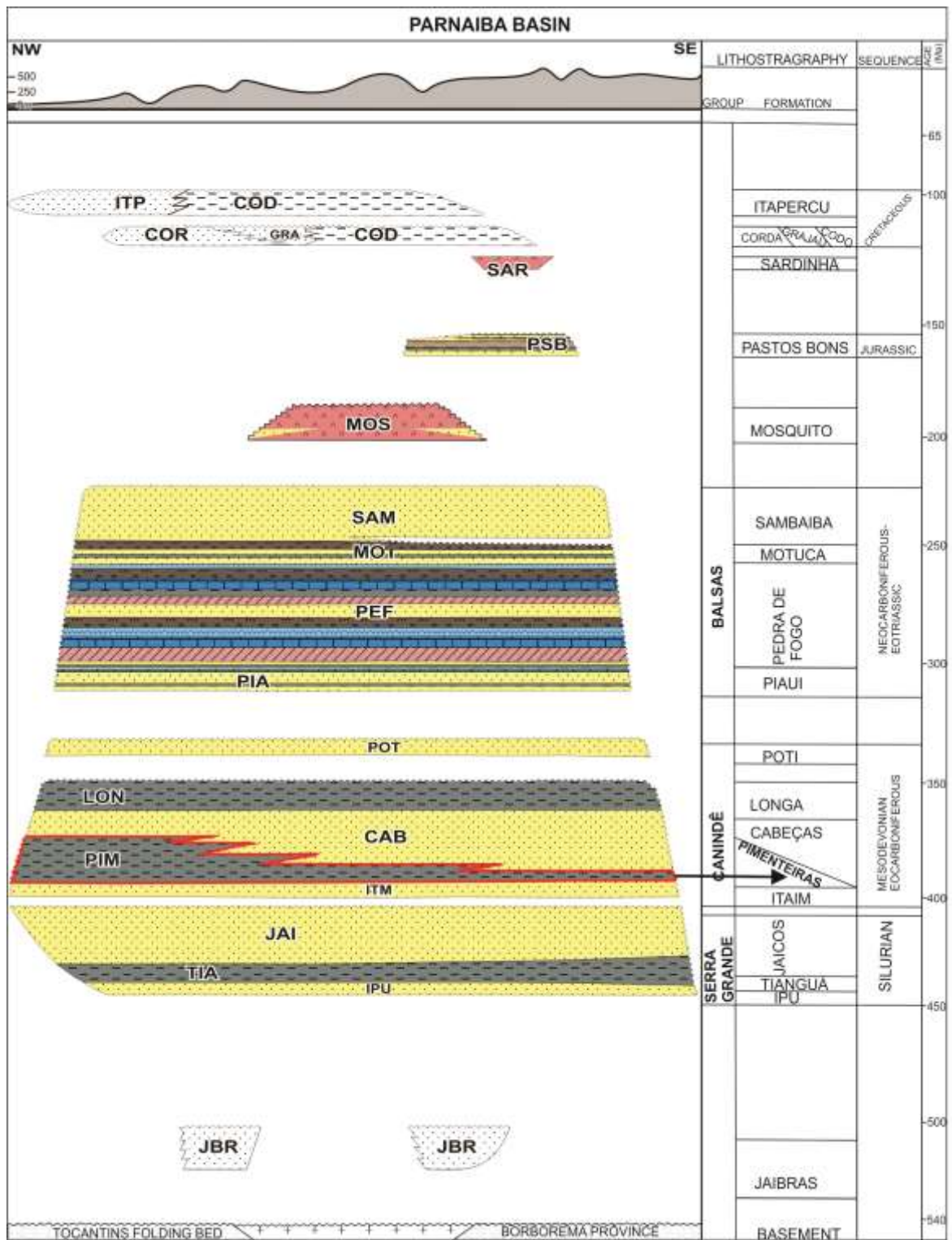


Figure 2: Stratigraphic chart of the Parnaíba Basin, highlighting the Pimenteiras Formation (modified from Vaz et al., 2007).

2.2. Magmatism

The break-up of the Pangea mega-continent resulted in a new tectonic stage within the South American Platform, which led to the opening of the Atlantic Ocean (Vaz et al., 2007). Extensional events, remobilization of ancient faults, the emergence of fractures, and intense magmatism are characteristic of this Mesozoic stage in the evolution of the area.

According to Vaz et al. (2007), the magmatic rocks in the Parnaíba basin occur in the Mosquito and Sardinha formations in the form of dikes and sills (Fig. 3). In subsurface, these formations occur as dikes and sills (Fig. 3) mostly intruded in the Mesodevonian-Eocarboniferous and Silurian Sequences, but rarely in the Neocarboniferous-Eotriassic Sequences (Fig. 3).

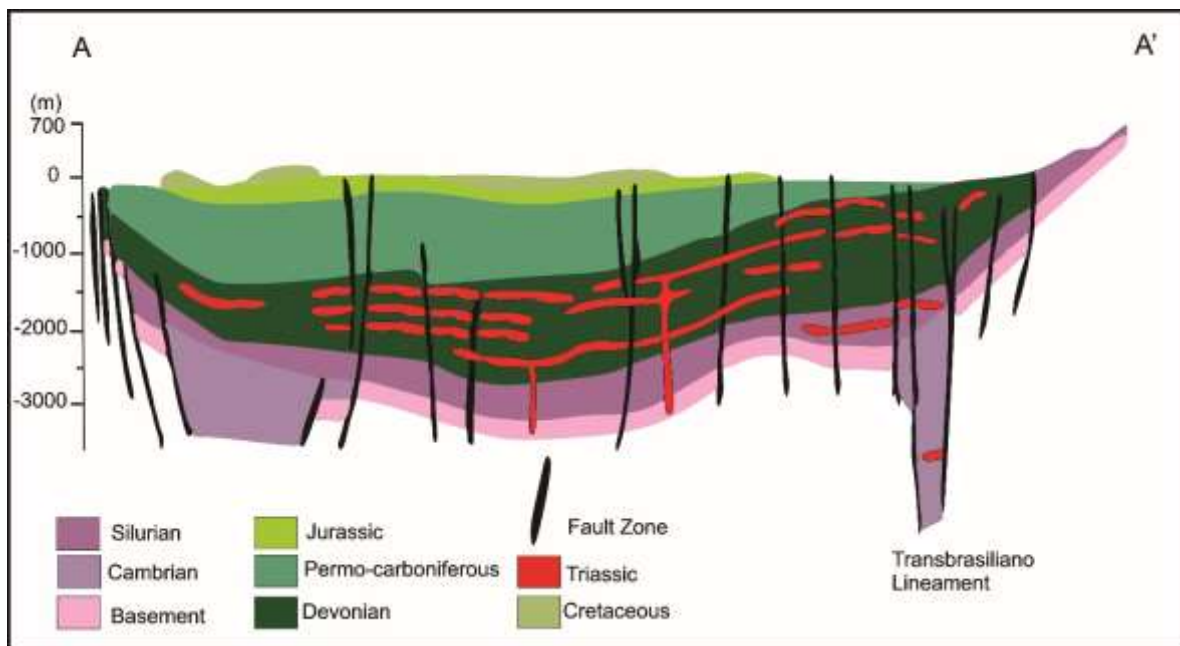


Figure 3: Schematic geologic cross-section of the Parnaíba Basin showing the distribution of Triassic igneous intrusions (modified from Milani and Zalan, 1999; Bizzi et al., 2003). The cross-section A-A' location is shown in figure 1.

3. Methods

The present paper is based in the data set of 60 samples collected from three wells (Fig. 4) from the Parnaíba Basin provided by ANP/BDEP (Exploration and Production Database/National Agency of Petroleum, Natural gas, and Biofuels) drilled in the Parnaíba Basin, being 20 samples collected from each well. These wells penetrate the entire stratigraphic sequence of the Devonian Pimenteiras Formation, thus giving information on thickness, depth, and lithological variations in the source rock.

The geochemical (Total Organic Carbon, Rock-Eval pyrolysis, X-ray Diffraction, and Elemental analyses) and petrographic parameters (macerals identification, vitrinite reflectance, and palynofacies) were applied in 30 samples, being 10 samples per well (Fig. 4) collected according to high TOC content.

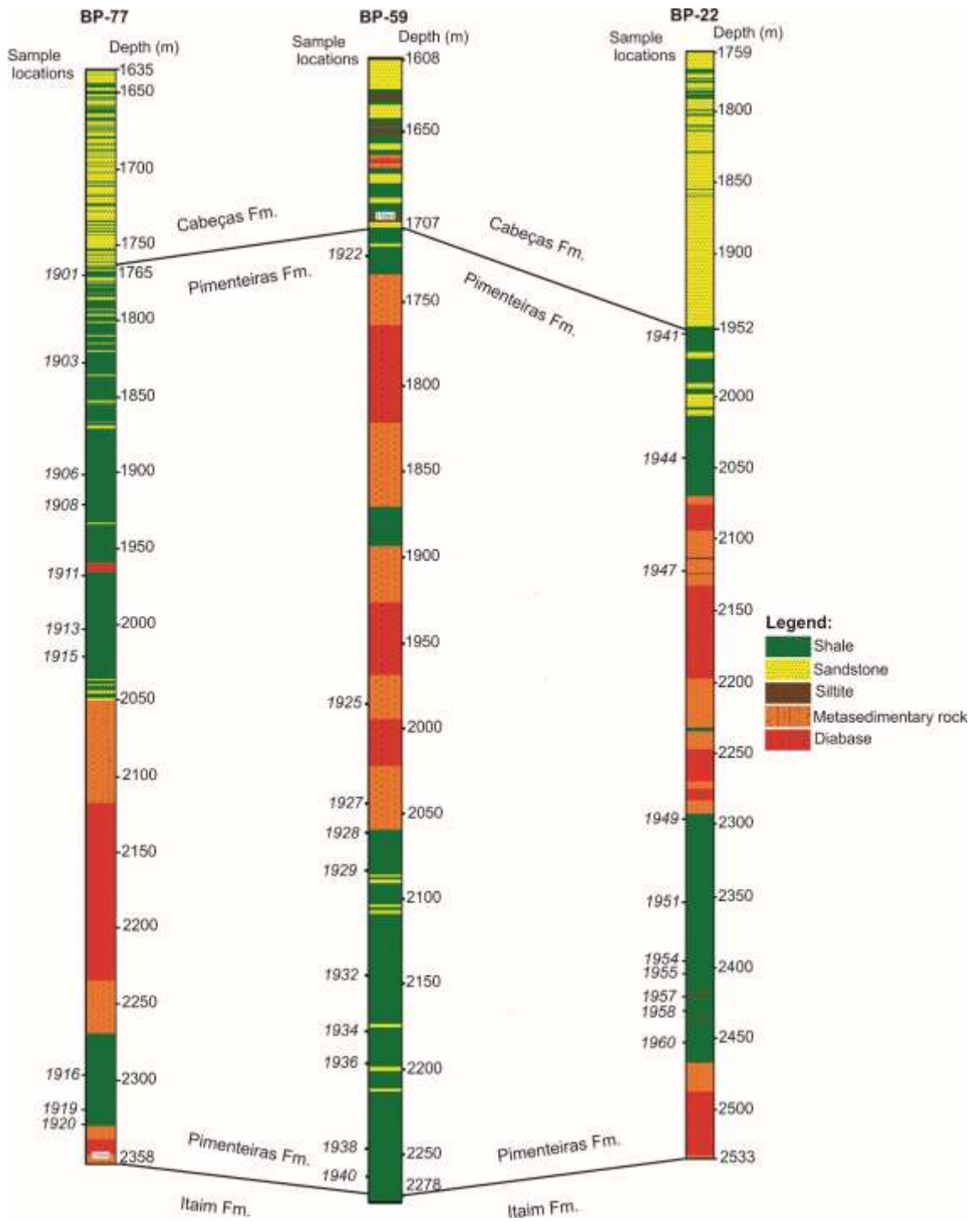


Figure 4: Lithostratigraphic profiles of Pimenteiras Formation of the studied wells with sample locations (modified from ANP, 2011).

3.1. Geochemical analyses

3.1.1. Total Organic Carbon

The TOC content in sedimentary rocks includes both the insoluble organic matter (kerogen) and the soluble organic matter or bitumen (Tissot and Welte, 1984). This geochemical parameter determines the organic richness of source rocks and describes the potential of petroleum generation in rocks submitted to proper thermal conditions (Peters and Cassa, 1994).

The TOC analysis was conducted at the SOLINTEC laboratories partnership in Rio de Janeiro (Brazil), using a LECO SC144 analyzer calibrated through 18 rock patterns of different weights (three samples of 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, and 300 mg). For analyses, the samples were pulverized, weighed (200 mg) in ceramic crucibles, decarbonated through chemical treatment, placed to a combustion furnace, and burned at the 1350 °C, giving rise to CO and CO₂. The equipment used records the gas concentrations, and the results are expressed as a percentage of carbon mass.

3.1.2. Rock-Eval Pyrolysis

Rock-Eval pyrolysis consists of heating a sample to a laboratory elevated temperatures with an inert carrier gas. The process of volatilization and pyrolysis yield hydrocarbons that are measured by specific detectors. These yields were calibrated with analytical standards. The generated data allow the characterization of the kerogen type and maturity levels. Besides, the procedure provides the transformation of the particulate organic matter into petroleum and/or natural gas (Espitalié et al., 1977; Tissot and Welte, 1984). Results of Rock-Eval pyrolysis are expressed by the S₁ peak (free hydrocarbons liberated

by the rock - mg HC/g rock); the S₂ peak (hydrocarbons generated by pyrolytic degradation of the kerogen mg HC/g rock); the S₃ peak: carbon dioxide generated from the sample (mg CO₂/g rock); Tmax °C: the temperature at the maximum generation of hydrocarbons during S₂ peak; HI: hydrogen index (mg HC/g TOC) and OI: oxygen index (mg CO₂/g TOC). The Rock-Eval pyrolysis was made at the Geological Survey of Denmark and Greenland, Laboratory of Organic Geochemistry and Petrology, Copenhagen using HAWK equipment (Pyrolysis and TOC parameters).

3.1.3. X-ray Diffraction

This analytical method allows the identification of the mineral phases present in a specimen using the powder pattern as a “fingerprint” of the phase, which is compared to known powder standards stored in a database (Misture and Snyder, 2001). The analysis consists of focusing electrons on the sample and measuring the angle at which the x-ray beam diffracts read by a detector. The results are presented as peaks in a diffractogram. Since each mineral has a distinct and known diffraction angle is possible to discriminate individual phases in the samples.

For powder X-ray diffraction analysis, the samples were manually sprayed to a fine-grained size (silt) in a ceramic crucible and then in an agate crucible to homogenize the particles. After that, the coupled sample was inserted in the diffractometer Shimadzu equipment, model XRD 6000. With the equipment previously connected, the 2Θ and *default* of the equipment standardized.

Additionally, six samples from the top and bottom of the Pimenteiras Formation in the three wells were selected for the X-ray diffraction oriented

analysis (natural, glycolate and calcined) to identify the clay minerals present in the shales. The sample separation was done by spraying them in a porcelain gral and agitated in an orbital shaker. Posteriorly, the sample passed in ultrasound in solution to stabilize the temperature and control the fluid viscosity. The decantation process separates the $< 4\mu\text{m}$ fraction, and the decantation time of each fraction was calculated based on the Stokes Law. For oriented analysis, the SIEMENS BRUKER AXS diffractometer model D5000 was used, with θ - θ goniometer and the $K\alpha$ radiation in a copper tube under 40 kV and 25 mA conditions. The X-ray diffraction procedures were done at the Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) laboratories, Brazil.

3.1.4. Elemental Analysis

The elemental analysis allows the classification of the kerogen type. This is relevant for basin research because the definition of the evolutionary processes of a given sample may reflect changes in the chemical structure of kerogen with increasing burial depth (Tissot et al., 1974). The main elements analyzed are Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur, and Oxygen. The procedure is described in detail in ASTM D5373-08 standards.

The sixty selected samples for elemental analyzes were sprayed and weighted on a porcelain crucible (1.5 grams) for acidification, which consisted of washing the samples with hydrochloric acid to remove the carbonates. The solution was then neutralized with distilled water, dried, and analyzed on an “Elementar Vario macro Cube” model using helium, oxygen gases. Each 40 mg weighed of the sample was mixed with 89 mg of tungsten to put on the equipment.

The results are given in percentage of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen (C, H, N, S and O) elements being the oxygen content calculated by the sum of the four mentioned elements, plus the ash yields subtracted by 100. The elemental analysis procedures were done at the Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) laboratories, Brazil.

3.2. Petrography

3.2.1. Vitrinite reflectance

Vitrinite reflectance measurements were conducted on polished concentrated kerogen samples prepared according to the American Society for Testing and Materials (ASTM) D2797 (2011) standard. The analyses were conducted on 30 samples (10 samples per well), selected and characterized according to their highly variable TOC contents. The mean random reflectance (% Rrandom) was measured on vitrinite and solid bitumen according to ASTM D2797/D2797M (2011) and ASTM D7708-14 (2014) using a LEICA DM6000 M microscope with a 50x oil immersion objective and a Discus-Fossil software.

The microscope was calibrated before each analysis using precision yttrium-aluminium-garnet standard with a reflectance 0.895 (% Rrandom) under oil immersion and an optical black (zero) glass. The vitrinite reflectance (% Rrandom) was measured under oil immersion randomly with the polarizer removed (Taylor et al., 1998), and the results are listed in Table 1. The reflected light microscope was a computerized MPV-SP with MPV-Geor software for measuring reflectance, and the results are listed in Table 1.

The identification and characterization of the organic matter were according to the internationally proposed TSOP-ICCP Dispersed Organic Matter

Classification (Potter et al., 1998), using both transmitted white light and incident blue light (fluorescence) illumination. The analytical procedures were carried out at Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) laboratories, Brazil.

3.3. Palynofacies

The palynofacies technique includes the qualitative and quantitative evaluation (count of 300 to 500 particles) and the distribution of the class of particulate organic components (phytoclads, palynomorphs, and amorphous organic matter - AOM), Tyson (1995). The observation of organic matter and its detailed subdivision of components gives to this technique a considerable advantage over the methods of analysis in whole rock, being essential the integrate utilization of the microscopy in white and fluorescent light.

Thirty samples from three wells were analyzed (10 samples per well). The sample selection was according to their high TOC content. For palynological slides descriptions, a streaming optical microscopes Leica DFC280 and ZEISS image A2 transmitted light with 50x objective, available at Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) laboratories, Brazil.

4. Results

4.1. Total Organic Carbon

The results show a widespread distribution in the general TOC content of samples, varying between 1.54 to 16.60 wt.% (Table 1). The TOC content at the BP-77 and BP-59 wells are similar, varying from 1.65 to 4.24 wt.% and 1.54 to 5.34 wt.%, respectively (Table 1). The higher TOC concentrations were found in

BP-22 well with values from 2.05 to 16.60 wt.% (Table 1), but values above 5 wt.% are common in the second half of Pimenteiras Formation in this well.

Table 1: All analyzed results of TOC contents, Rock-Eval Pyrolysis, and vitrinite reflectance data.

Sample	Well	Depth (m)	(% Rrandom)	TOC (wt.%)	S ₁	S ₂	S ₃	Tmax (°C)	HI	OI	PI [S1/(S1+S2)]
1901		1785	0.48	2.13	10.51	4.62	0.76	422	203	33	0.69
1902		1803	-	2.21	5.74	4.84	0.77	420	243	38	0.54
1903		1827	0.60	1.87	6.17	5.06	1.01	420	291	58	0.55
1904		1857	-	1.77	4.80	4.99	0.85	423	320	54	0.49
1905		1884	-	1.87	10.27	6.15	0.99	424	297	47	0.63
1906		1896	0.61	2.13	9.70	5.72	0.80	421	256	36	0.63
1907		1917	-	2.86	12.12	6.65	0.78	415	222	26	0.65
1908		1929	0.52	2.94	11.78	4.51	0.88	373	140	27	0.72
1909		1941	-	2.40	8.21	3.43	0.78	409	134	30	0.71
1910	BP-77	1950		2.64	10.80	4.25	0.56	417	150	19	0.72
1911		1974	0.55	2.80	9.92	4.95	0.84	420	175	29	0.67
1912		1995	-	2.59	8.27	4.58	0.76	405	183	30	0.64
1913		2004	0.63	4.24	21.88	5.24	1.56	376	102	30	0.81
1914		2019	-	3.09	17.93	5.33	0.59	408	132	14	0.77
1915		2028	0.31	3.52	18.76	6.39	0.99	417	163	25	0.75
1916		2295	0.64	1.86	6.11	6.57	1.03	444	419	65	0.48
1917		2307	-	1.65	7.94	6.76	0.98	442	391	56	0.54
1918		2319	-	2.09	12.35	8.02	0.70	451	343	30	0.61
1919		2325	0.63	2.49	15.95	5.86	0.90	437	251	38	0.73
1920	2331	0.67	2.86	21.86	6.61	1.08	431	196	32	0.77	
1921		1713	-	1.57	5.29	4.67	1.34	419	288	82	0.53
1922		1722	0.63	1.86	6.45	5.72	0.76	419	314	41	0.53
1923		1869	-	1.54	5.59	5.28	0.42	416	346	27	0.51
1924		1890	-	1.55	4.20	3.87	0.86	421	275	61	0.52
1925		1983	0.64	1.83	7.34	6.12	0.92	424	347	52	0.55
1926		2037	-	1.77	12.58	9.88	1.61	418	409	66	0.56
1927	BP-59	2043	0.32	3.06	19.90	10.07	1.37	423	288	39	0.66
1928		2061	0.51	5.34	21.76	10.24	1.63	373	158	25	0.68
1929		2082	0.51	4.13	11.53	8.32	1.21	411	203	29	0.58
1930		2094	-	3.13	12.40	6.85	1.26	414	231	42	0.64
1931		2118	-	2.36	13.32	5.51	1.07	422	221	43	0.71
1932		2145	0.58	2.94	7.22	10.02	1.33	420	403	53	0.42
1933		2160	-	2.91	11.83	7.93	0.87	417	257	28	0.60
1934		2166	0.60	3.97	10.82	11.33	0.85	393	296	22	0.49

1935	2175	-	3.05	9.66	9.57	1.15	419	333	39	0.50
1936	2199	0.52	2.47	12.35	7.08	0.86	422	261	31	0.64
1937	2223	-	1.88	7.86	5.82	0.88	421	330	49	0.57
1938	2247	0.62	2.58	9.06	7.60	0.68	429	290	26	0.54
1939	2262	-	3.70	15.40	9.94	0.83	422	248	20	0.61
1940	2268	0.57	4.67	14.22	11.37	0.79	428	248	17	0.56
1941	1956	0.57	2.82	30.54	3.41	0.68	379	76	15	0.90
1942	1980	-	2.48	26.51	3.77	0.80	379	100	21	0.88
1943	2028	-	2.55	14.04	5.95	1.16	423	234	45	0.70
1944	2046	0.57	2.05	14.15	4.80	0.57	418	212	24	0.75
1945	2061	-	2.45	6.73	4.93	1.17	418	248	58	0.58
1946	2100	-	2.06	18.88	6.12	1.35	420	210	46	0.76
1947	2127	0.51	5.31	51.43	9.39	3.71	420	128	50	0.85
1948	2229	-	3.42	27.01	8.44	2.42	422	200	57	0.76
1949	2298	0.41	16.60	36.16	16.28	7.99	418	172	84	0.69
1950	2328	-	6.08	10.05	8.65	2.22	424	251	64	0.54
1951	2352	0.60	9.44	15.02	10.23	3.90	418	212	81	0.59
1952	2361	-	4.08	14.39	7.83	1.33	420	221	37	0.65
1953	2373	-	5.78	14.95	8.37	2.20	414	171	45	0.64
1954	2397	0.51	9.54	21.59	11.44	4.83	416	193	81	0.65
1955	2400	0.41	5.68	17.20	8.09	2.08	417	201	51	0.68
1956	2409	-	3.34	23.26	7.79	1.89	423	192	46	0.75
1957	2427	0.44	8.61	23.04	9.12	2.90	422	182	57	0.89
1958	2436	0.55	9.64	25.46	10.53	4.69	421	179	79	0.71
1959	2445	-	4.50	25.33	7.40	1.83	423	182	45	0.77
1960	2487	0.65	5.96	13.35	10.38	4.59	416	242	107	0.56

S₁ (mg HC/g rock); S₂ (mg HC/g rock); S₃ (mg CO₂/g rock); HI (mg HC/g TOC); OI (mg HC/g TOC); PI (production index)

4.2. Rock-Eval Pyrolysis

The S₁ values of samples are highest than 4.0 mg HC/g rock (Table 1). The free hydrocarbon measured in BP-77 and BP-59 well is mostly the same ranging from 4.80 to 21.88 mg HC/g rock and 4.20 to 21.76 mg HC/g rock, respectively. Again, the more significant values come from samples of the BP-22 well, where the S₁ values are between 6.73 and 51.43 mg HC/g rock (Table 1).

The S₂ concentrations, however, varies from 3.41 to 16.28 HC/g rock (Table 1) being lower than those measured for S₁. The values between 3.0 to 7.0 HC/g

rock are common to all samples, but with punctual higher values of 8.02, 11.37, and 16.28 HC/g rock for BP-77, BP-59 and BP-22 wells, respectively (Table 1). The PI values that depend on the S_1 and S_2 measurements is greater than 0.4 to all samples (Table 1).

The HI of samples generally varies from 76 to 419 mg HC/g TOC, being always higher than the OI, which in turn ranges from 14 to 107 mg CO_2 /g TOC (Table 1). The lower HI values occur in samples of the BP-22 well from 76 to 251 mg HC/g TOC (Table 1). Nevertheless, the thermal conditions of samples given by T_{max} °C values are lower than 435 °C, indicating rather immaturity except for 1916, 1917, 1918 and 1919 samples (BP-77 well) located between 2295 m to 2325 m depth close to igneous intrusions with T_{max} °C greater than 435 °C (mature).

4.3. Elemental analysis

The elemental analysis of samples indicate high ash yields that contributes to the high oxygen values found, and the carbon values are mostly greater than 2.0 % (Table 2). At the BP-77 well, the H/O ratio varies from 0.2 to 0.6 and O/C ratio varies between 0.3 to 2.4, whereas in the BP-59 well the H/C and O/C ratio vary from 0.1 to 0.5 and 0.4 to 12.3, respectively. For the BP-22 well, the H/C ratio reaches 0.3 and O/C ratio varying from 0.3 to 3.0 (Table 2). For plotting the Van Krevelen diagram, were used the positive values and excluded the 1902 sample that the O% and O/C ratio were negative values.

Table 2: Results of the elemental analysis.

Sample	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	Ash (%)	O (%)	H/C ratio	O/C ratio
1901	0.1	3.1	0.9	0.5	91.0	4.4	0.3	1.4
1902	3.0	3.2	1.9	2.5	90.5	-1.1	0.6	-0.3
1903	1.0	2.7	1.1	1.3	91.2	2.9	0.4	1.1
1904	0.6	2.1	0.51	0.3	91.5	5.0	0.2	2.4
1905	0.5	2.5	1.0	0.6	90.5	4.9	0.4	2.0
1906	0.4	3.0	1.1	1.5	89.4	4.8	0.4	1.6
1907	0.2	3.5	1.2	4.6	86.6	4.0	0.3	1.1
1908	0.2	3.7	1.0	4.9	86.7	3.5	0.3	0.9
1909	0.2	3.3	1.0	3.8	88.8	2.8	0.3	0.8
1910	0.2	3.7	1.0	3.8	89.2	2.1	0.3	0.6
1911	0.2	3.4	1.0	3.2	89.7	2.5	0.3	0.7
1912	0.2	3.3	0.9	5.3	88.7	1.6	0.3	0.5
1913	0.3	5.3	1.0	7.7	80.9	4.7	0.2	0.9
1914	0.3	4.2	1.0	6.0	87.0	1.5	0.2	0.4
1915	0.3	5.5	1.1	2.7	89.0	1.3	0.2	0.2
1916	0.2	2.4	0.8	0.4	93.2	3.0	0.3	1.2
1917	0.1	1.8	0.5	0.5	93.4	3.7	0.3	2.1
1918	0.2	1.7	0.5	1.4	93.2	3.0	0.3	1.8
1919	0.2	2.3	0.8	0.5	93.8	2.4	0.3	1.1
1920	0.2	3.8	0.9	0.6	91.9	2.4	0.2	0.6
1921	0.2	1.8	0.6	0.9	94.1	2.4	0.3	1.3
1922	0.2	2.4	0.8	0.3	93.4	2.9	0.3	1.2
1923	0.2	1.7	0.8	0.2	93.6	3.6	0.5	2.1
1924	0.1	1.7	0.7	1.7	91.6	4.1	0.4	2.5
1925	0.1	2.0	0.6	1.1	95.4	0.8	0.3	0.4
1926	0.1	3.1	0.8	0.4	91.7	3.9	0.3	1.3
1927	0.1	4.1	1.0	0.4	89.4	5.0	0.2	1.2
1928	0.2	6.3	1.1	3.3	84.8	4.2	0.1	0.7
1929	0.2	4.2	0.8	3.9	88.7	2.2	0.2	0.5
1930	0.2	3.0	0.6	2.0	91.6	2.7	0.2	0.9
1931	0.1	3.0	0.8	0.8	55.3	40.1	0.3	1.3
1932	0.2	3.0	0.8	1.0	86.2	9.0	0.3	3.2
1933	0.2	3.7	0.8	1.8	90.8	2.7	0.2	0.7
1934	0.2	4.4	0.9	2.0	81.4	11.1	0.2	2.5
1935	0.2	3.1	0.8	1.2	77.0	17.7	0.2	5.8
1936	0.2	3.2	0.8	1.0	56.3	38.4	0.3	12.3
1937	0.1	1.8	0.6	1.0	79.8	16.7	0.3	9.3
1938	0.2	2.6	0.8	1.5	75.0	19.9	0.3	7.7
1939	0.2	4.1	0.9	2.1	82.9	9.9	0.2	2.4
1940	0.2	4.7	0.9	2.0	81.2	11.0	0.2	2.3
1941	0.1	4.5	1.0	2.5	78.6	13.4	0.2	3.0

1942	0.1	4.5	0.8	2.7	89.0	3.0	0.2	0.7
1943	0.1	2.2	0.4	0.9	90.3	6.2	0.2	2.9
1944	0.1	2.2	0.6	1.0	91.7	4.4	0.3	2.0
1945	0.1	2.6	0.7	0.9	89.6	6.1	0.3	2.4
1946	0.1	2.3	0.5	1.3	92.6	3.3	0.2	1.4
1947	0.1	5.8	1.3	1.3	83.7	7.8	0.2	1.4
1948	0.1	3.7	0.6	1.9	87.5	6.2	0.2	1.7
1949	0.2	15.6	2.3	1.0	66.4	14.4	0.1	0.9
1950	0.2	8.4	0.8	0.6	84.3	5.6	0.1	0.7
1951	0.4	13.4	1.2	0.7	79.8	4.5	0.1	0.3
1952	0.3	6.0	1.1	1.5	87.1	3.9	0.2	0.6
1953	0.3	7.0	1.0	1.8	84.6	5.4	0.1	0.8
1954	0.2	12.2	1.2	1.0	77.0	8.4	0.1	0.7
1955	0.2	8.3	1.0	0.9	84.1	5.5	0.1	0.7
1956	0.2	5.6	0.9	0.6	87.2	5.6	0.2	1.0
1957	0.2	11.4	1.2	1.2	81.0	5.1	0.1	0.4
1958	0.2	12.3	1.3	1.9	78.5	5.8	0.1	0.5
1959	0.2	6.5	1.1	0.5	87.5	4.3	0.2	0.7
1960	0.1	6.6	0.7	0.9	81.0	10.7	0.1	1.6

4.4. X-ray diffraction

The x-ray diffraction (powder pattern) analysis identified clay minerals as kaolinite and illite, minerals as mica/muscovite, calcite, quartz, hematite, chlorite, k-feldspar, talc, plagioclase, gypsum and pyrite. It was verified the occurrence of hematite at the bottom of the sequence, mainly in the BP-59 and BP-22 wells (1940 and 1958 samples). Talc occurs in all wells (Fig. 3), between shales and metasedimentary rocks.

The oriented analysis (natural, glycolate and calcined) mostly identified illite, quartz, chlorite and talc minerals (Fig. 5). It is observed that the kaolinite disappears in the calcined analysis due to the high temperatures submitted during the analysis process. The samples of BP-77 and BP-59 wells show almost identical analytical results (Fig. 5a and 5b). Chlorite, illite and quartz are the most relevant minerals present and talc appeared only at the 1922 sample of BP-59 well. All samples selected for oriented analysis showed the same minerals along

with the vertical diffractograms. For graphical presentation, three samples were selected (one sample each well) whose diffractograms have better representativeness. The full analytical data are in the supplementary material.

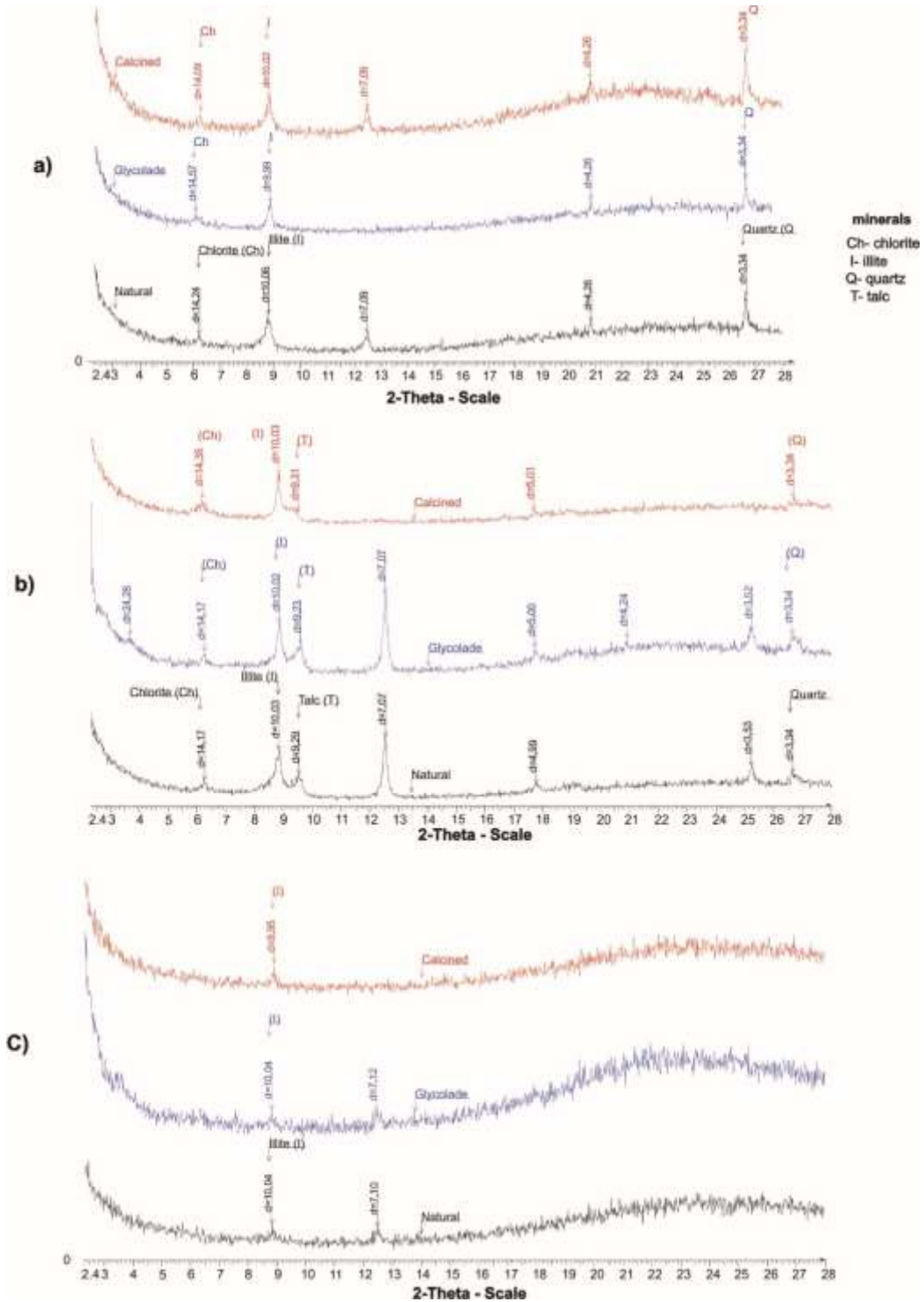


Figure 5: Diffractograms of the oriented analysis (natural, glycolate and calcined) of the wells: a) BP-77 well (sample 1920); b) BP-59 well (sample 1922) and c) BP-22 well (sample 1949).

4.5. Vitrinite reflectance

The petrographic analysis shows that the vitrinite reflectance is low, varying from 0.31 to 0.67% R_{random} (Table 1). It is essential to highlight the significant presence of macerals as vitrinite and inertinite groups and rarely liptinite.

4.6. Palynofacies

The microscopic recognition of palynofacies defined the presence of phytoclast, palynomorphs and amorphous organic matter (AOM) in all analyzed samples. Additionally, a broad assemblage of palynomorphs typical of the marine environment (Figs. 6 and 7) was found in the shallower (1901 and 1906 samples, BP-77 well) and deeper shale beds (1949, 1954 and 1957 samples, BP-22 well) along of the Pimenteiras Formation sequence. Although, the phytoclasts were mostly found in the shallower (1903 sample, BP-77 well) and deeper zones (1949, 1954 and 1957 samples, BP-22 well), along of the Pimenteiras sequence together with spores and pollen grains that have also been identified (Figs. 6 and 7).

The organic facies type classification was according to Tyson (1995) and Menezes et al. (2008), as BC, C and CD, where the AOM is usually low or absent and the fluorescence is weak or absent. These types of facies are characterized by an average or dominant percentage of phytoclasts kerogen and low rates between opaque and not opaque phytoclasts.

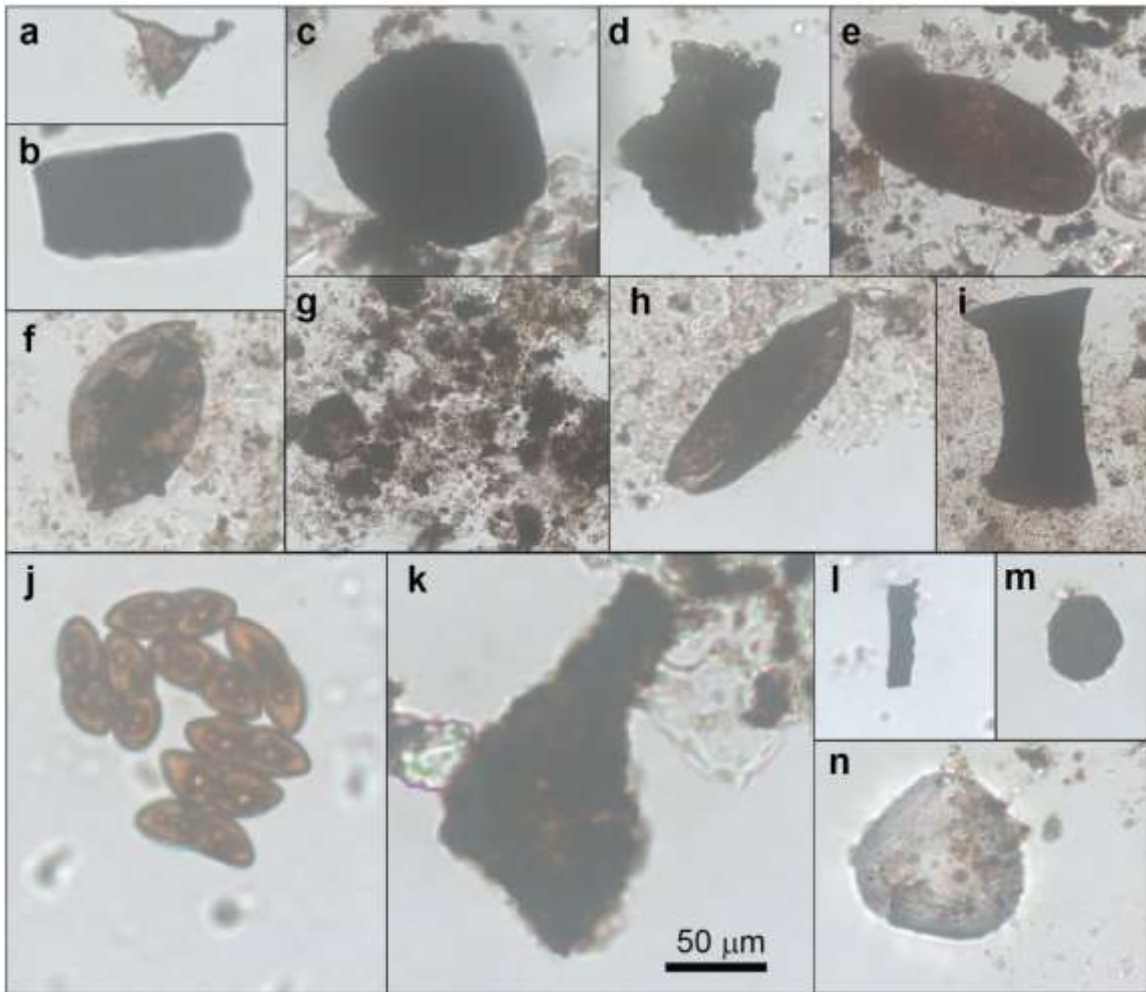


Figure 6: Representation of palynomorphs, AOM and phytoclasts groups of Pimenteiras Formation from BP-77 and BP-59 wells. **a**: acritarch (1901, BP-77 well); **b**: opaque phytoclast (1903, BP-77 well); **c**: spore (1901, BP-77 well); **d**, **g**: AOM (1901 and 1908, BP-77 well); **e**, **f**, **h**: pollen grain (1903 and 1906, BP-77 well); **i**: chitinozoan (1906, BP-77 well); **j**: spore (1925, BP-59 well); **k**: AOM (1934, BP-59 well); **l**: opaque phytoclast (1925, BP-59 well); **m**, **n**: spores (1938, BP-59 well).

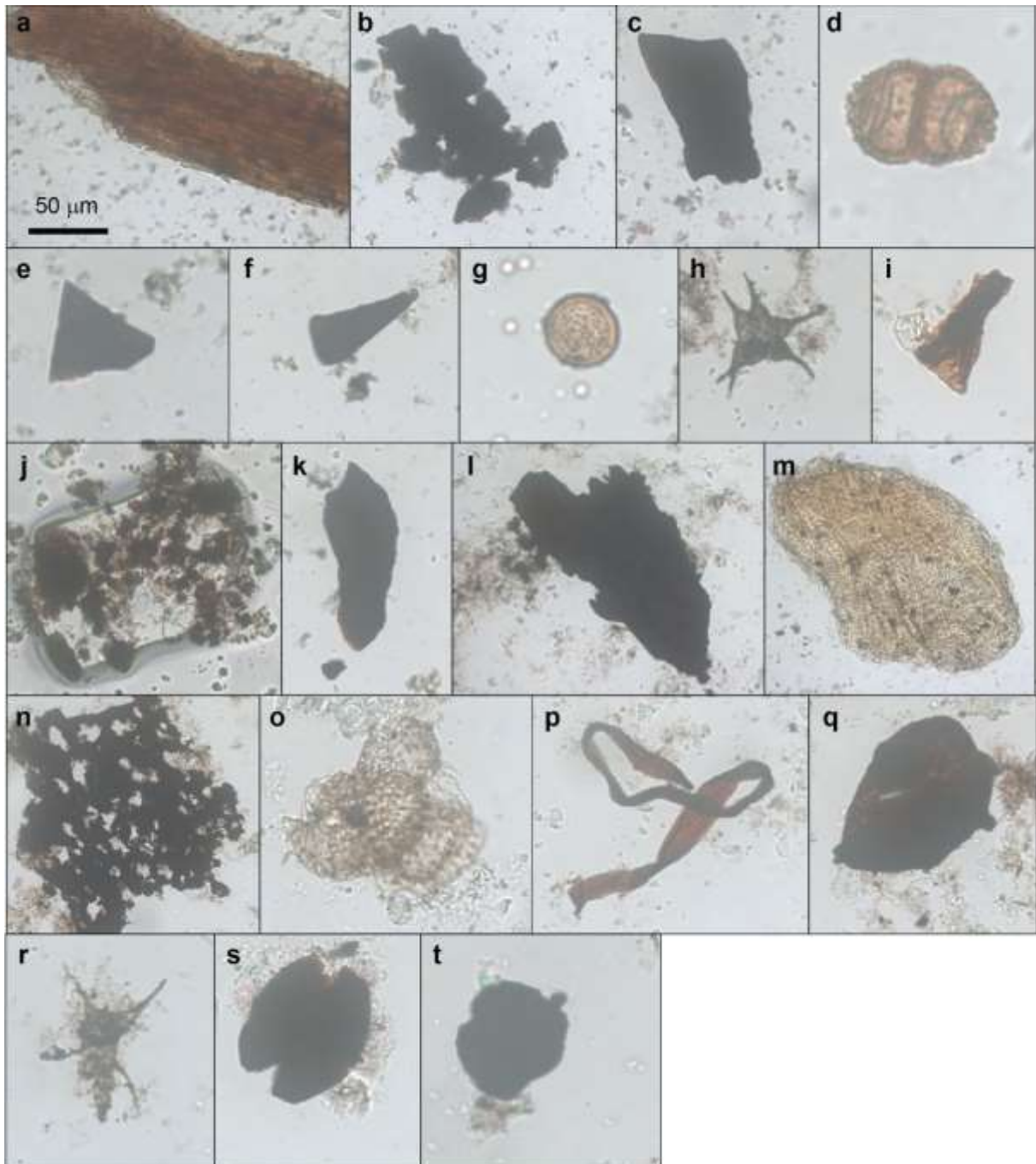


Figure 7: Representation of palynomorphs, AOM and phytoclasts groups of the BP-22 well, Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin. **a, m**: no opaque structured phytoclasts (sample 1949); **b, n**: biostructured phytoclasts (1949 and 1954 samples); **c, k, l**: Opaque structured phytoclasts (1949 and 1957 samples); **d, e, s, t**: spores (1949, 1960 and 1954 samples); **f, i**: chitinozoan (1949 and 1954 samples); **g**: fungus spore (sample 1957); **h, q, r**: acritarchs (samples 1957 and 1954); **j**: AOM (sample 1941); **o**: tetrad spores (sample 1960); **p**: fibrous tissues (sample 1954).

5. Discussions

5.1. Geochemical parameters and the potential for hydrocarbon generation

Many samples have TOC content classified as having good to excellent source rock potential (Fig. 8), Peters and Cassa (1994). The high TOC concentrations are related to good accumulation and preservation conditions during and after the end of sedimentation. The TOC tends to increase with depth along the sequence of the wells, although in some cases presents a variation of the values with maximum reaching 16.60 wt.% verified in the 1949 sample (BP-22 well) in approximately 2300 m depth (Fig. 8A).

The S_1 and S_2 of samples tend to vary with depth and the S_1 values are greater than S_2 (Table 1 and Fig. 8). In the BP-22 well, the S_1 exceeds 50 mg HC/g rock, (excellent in source rock potential) and the S_2 varies between good to very good in source rock potential (Peters and Cassa, 1994). The data shows that beyond the present high S_1 values, the samples of the wells still contained substantial quantities of the hydrocarbon to generate (S_2) despite the T_{max} °C indicate rather immaturity. The S_1 and S_2 of BP-59 and BP-77 wells start to increase, decrease and back to increase (Fig. 8B and 8C). The relative decrease of S_2 values in many samples can be related to decrease of T_{max} °C. The probable natural impregnation in the microporosity of the rock must contribute to S_1 and S_2 anomalies as suggested by Peters (1986) and Ade (2000). Additionally, Goulart et al. (2019) reported the thermogenic anomalies associated with the gas chimney in a part of the Parnaíba Basin (northeast and south) probable due to the presence of faults related to the Transbrasiliano Lineament.

The samples with high HI values show low OI values and some variation in the behavior of samples located between and close to igneous intrusions (Fig. 8). In all samples, the kerogens are type II and III, potential for oil and gas generation. These variations in the HI must be related to the cracking of kerogen, and the influence of marine and continental organic matter due to transgressive-regressive cycles occurred in Devonian period.

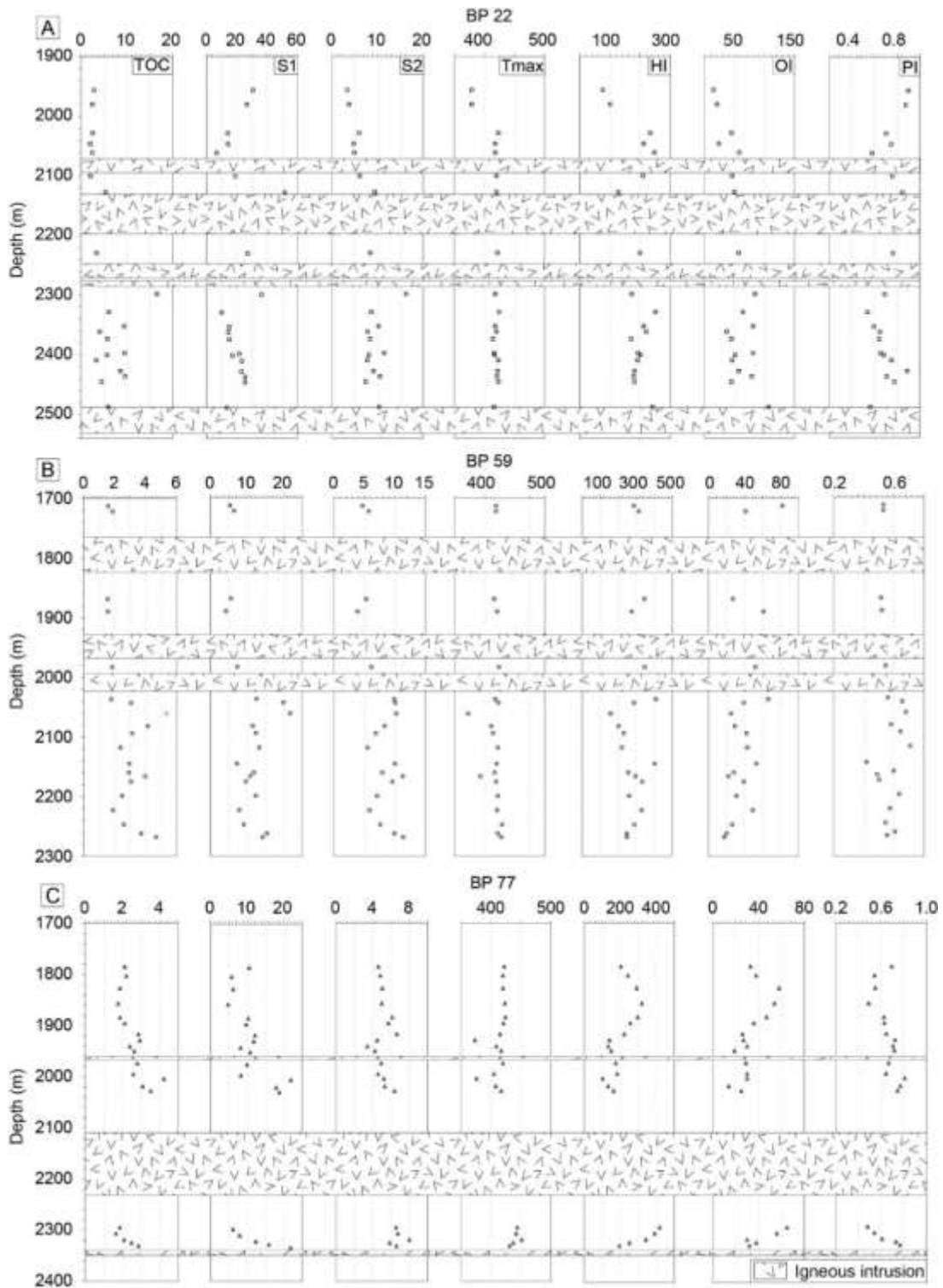


Figure 8: Graph of Depth (m) vs TOC content, Rock-Eval pyrolysis and petrographic parameters relationships of the well samples showing the rating of hydrocarbon potential and thermal maturation. A) BP-77; B) BP-59 and C) BP-22 wells.

A geochemical indication of the potentially producible oil is indicated by the oil crossover effect, which is determined when the oil saturation index (OSI), given by the relation $S_1 \cdot 100 / \text{TOC}$, reaches values of about 100 mg of hydrocarbon (HC)/g TOC (Jarvie, 2012). Piedrahita and Aguilera (2017) reported that the identification of oil potential flow zones in shale reservoirs had been conducted in the past using the oil saturation index (OSI) determined from Rock-Eval pyrolysis measurements on samples collected at pre-specified depths (partial sampling).

The relationship between S_1 vs TOC content plotting to infer the potentially producible oil verified that all samples of the wells showed the potential to oil producible (Fig. 9a). In these samples, the OSI exceeding 100 mg oil/g TOC, showing that the S_1 values are higher than TOC content and suggesting that all samples of the wells have the potential to oil producible (Fig. 9a), according to Jarvie (2012). However, this may happen by an overinterpretation of the data due to the presence of oil waste in the samples with elevated S_1 and S_2 contents.

The Hydrogen Index vs T_{max} °C relationship showed that the samples are classified from immature to mature with a predominance of kerogen type II and III (Fig. 9b), with potential for oil and gas generation. As previously mentioned, the T_{max} °C is mostly immature, but the HI content indicates that the samples are oil and gas generating. The type of kerogen verified in this relationship (HI vs T_{max} °C) is similar to elemental analysis data.

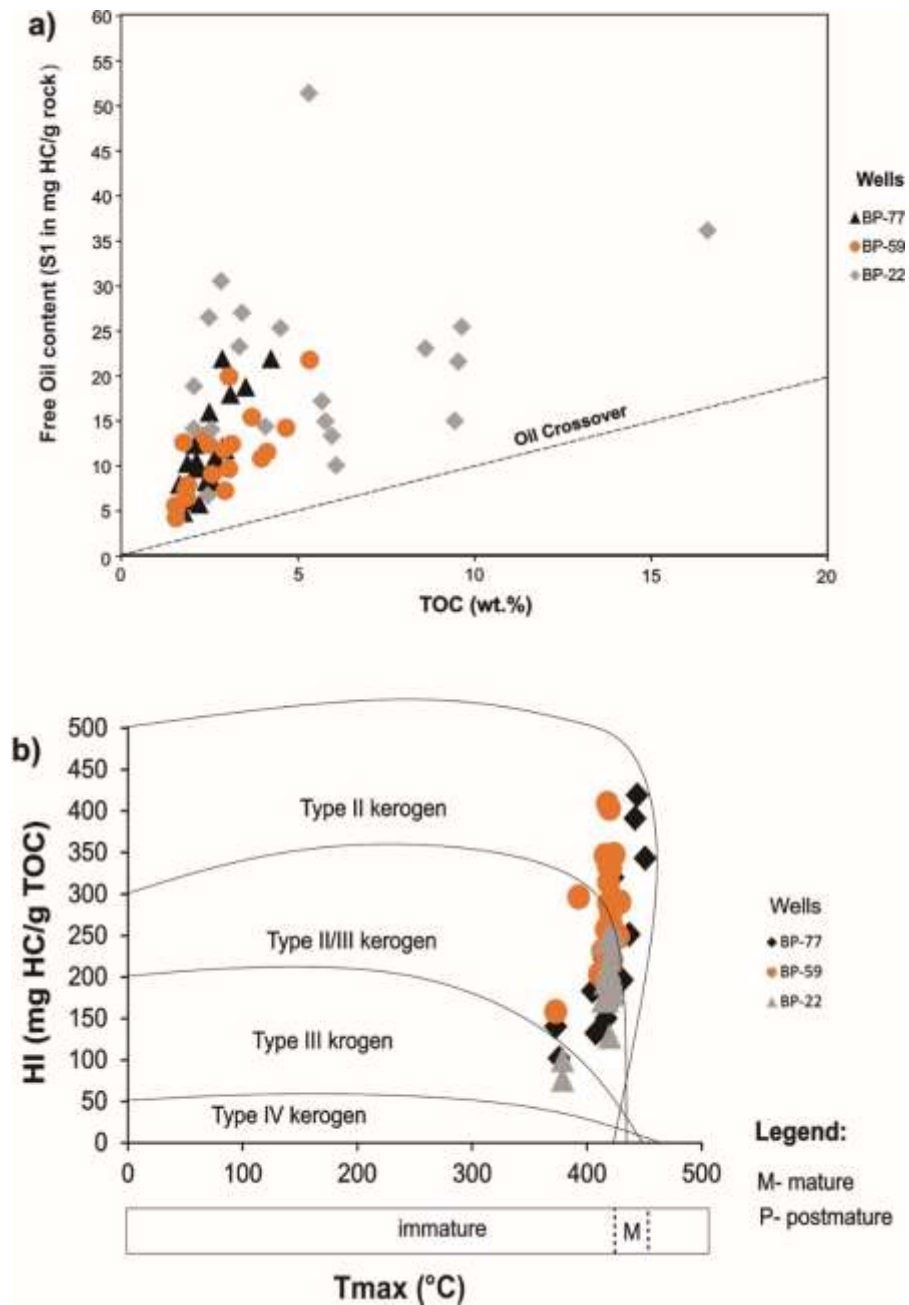


Figure 9: a): Free Oil content (S₁ in mg HC/g rock) vs TOC content showing oil crossover effect and b): Hydrogen Index contents vs Tmax °C relationships of the wells showing the rating of the wells in relation HI and maturity of the studied wells.

5.2. Thermal maturity variations

The Tmax °C values in many samples do not exceed 435 °C (immature), except 1916, 1917, 1918 and 1919 samples of the BP-77 well consistent to vitrinite reflectance data that varies from immature to mature (Fig. 10). To try to explain the low values of Tmax °C, we suggest 2 probable hypotheses:

a) The low Tmax °C values are probably related to natural impregnation in the microporosity of the rock. Similar results were reported by Clementz (1979), Peters (1986) and Ade (2000) suggesting that the natural impregnation contributes to lower Tmax °C values on Rock-Eval pyrolysis data in shales.

b) The thermogenic and methane anomalies associated with the gas chimney in northeast and south of the Parnaíba Basin probable due to the presence of faults related to the Transbrasiliano Lineament may have contributed to the low Tmax °C values as was observed by Goulart et al. (2019).

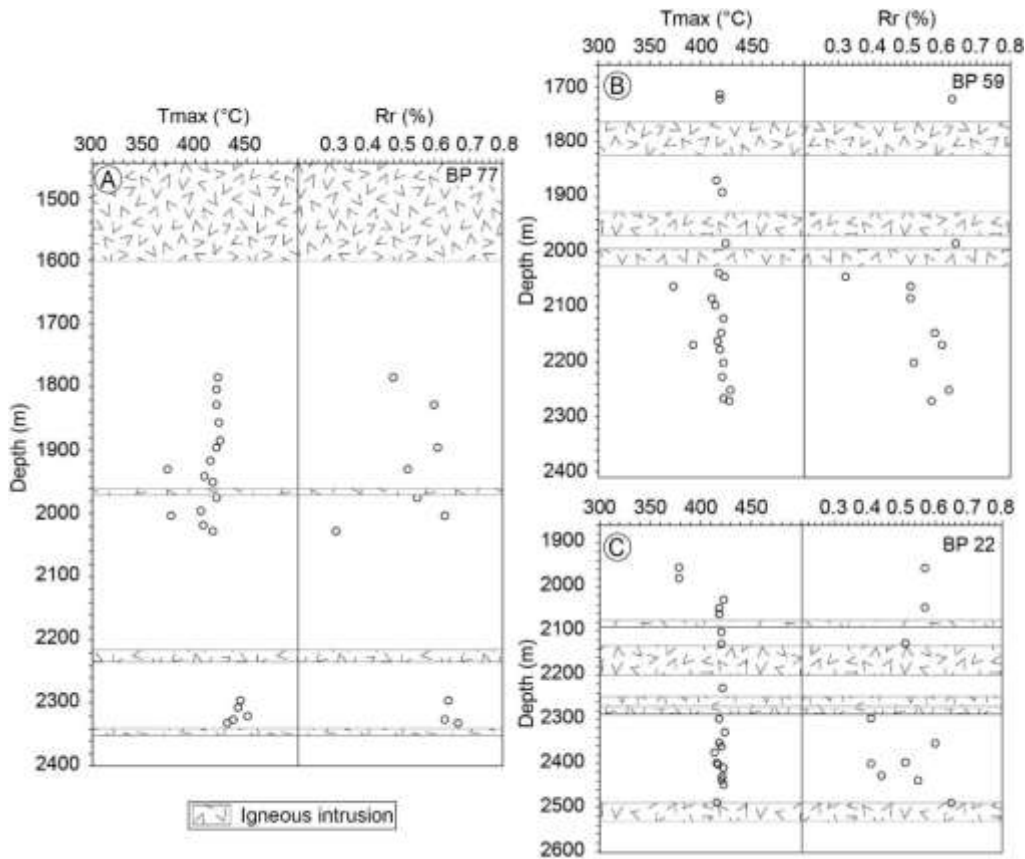


Figure 10: Tmax °C and % Rrandom vs Depth variation of the sample wells: A) BP-77; B) BP-59 and C) BP-22.

5.3. Elemental analysis

The elemental analysis showed high ash content on samples elevating the O/C ratio relative to the H/C ratio (Fig. 11), contributing to the false presence of kerogen type III and IV. Therefore, the presence of kerogen type IV is doubtful and not correspond the reality when compared with HI and OI of Rock-Eval pyrolysis due to high ash yields. Durand and Monin (1980) suggest that “oxygen content” is often doubtful, especially for kerogens with high ash yields. The kerogen type III and IV can result from high thermal maturity of kerogen type II and II/III, the potential for oil and gas generation with the organic matter sourced from marine and continental environments. Additionally, the high ash yields recorded in this analysis allowed us to verify a doubtful kerogen type after

plotting the H/C and O/C ratios. For this reason, these data were not used for further interpretations.

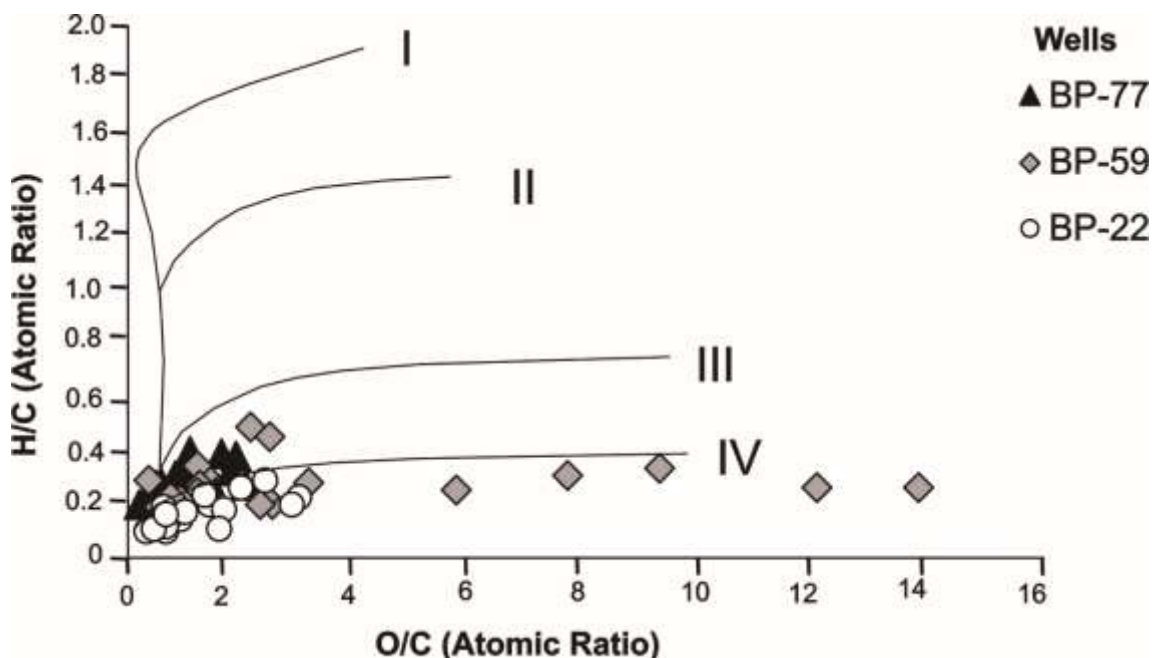


Figure 11: Van krevelen diagram of the H/C and O/C ratios of the studied wells

5.4. Mineralogical assemblage and the depositional environment

For the representation of the data, only the diffractograms from BP-22 well were shown, but the discussion was based on the full analytical data of the wells. The complete analytical data (diffractograms of the BP-77 and BP-59 wells) are in the supplementary material.

The occurrence of the illite mineral in many samples (Fig. 12) at the powder and oriented analyzes can be associated with diagenetic or thermal processes related to igneous intrusions that occur along the sequence. The presence of quartz, muscovite/mica, and k-feldspar suggest the lithological variations that occur along the Pimenteiras Formation sequence. The kaolinite can be related to k-feldspar alteration under physic-chemical conditions. The

occurrence of hematite and pyrite is related to transitions processes from reducing and oxidizing environments. However, the talc and chlorite minerals have two possible origins: A) metamorphism occurred in the basin during the Paleozoic-Mesozoic produced by the magmatic events of the basin; B) related to provenance from the surrounding metamorphic belts during sedimentation (1942 and 1943 samples, BP-22 well).

The quartz peak is slightly higher in most samples of the powder and oriented analyses, indicating a siliciclastic input from shallower sources as coastal and shallow marine environments. Similar results were observed by Souza et al. (2017), reporting the presence of quartz, illite, kaolinite, smectite, muscovite, goethite, pyrite and feldspar in the Pimenteiras Formation shales. For Cardona (2015), the shales of the Pimenteiras Formation at the western edge of the basin mostly comprises kaolinite, albite, mica, calcite and dolomite. Many of the previously mentioned minerals were reported by Souza et al. (2017) and Cardona (2015), but they did not suggest their origin, except for the pyrite suggested by Cardona (2015) as being of detritic origin.

The pyrite and hematite minerals occurrence indicate transitions of oxic and anoxic conditions in the depositional environment. This idea is corroborated by Cardona (2015) and Souza et al. (2017), suggesting that these minerals can represent an anoxic depositional environment. The presence of gypsum can indicate evaporitic conditions in the basin developed during the marine retreat and/or epeiric sea stage.

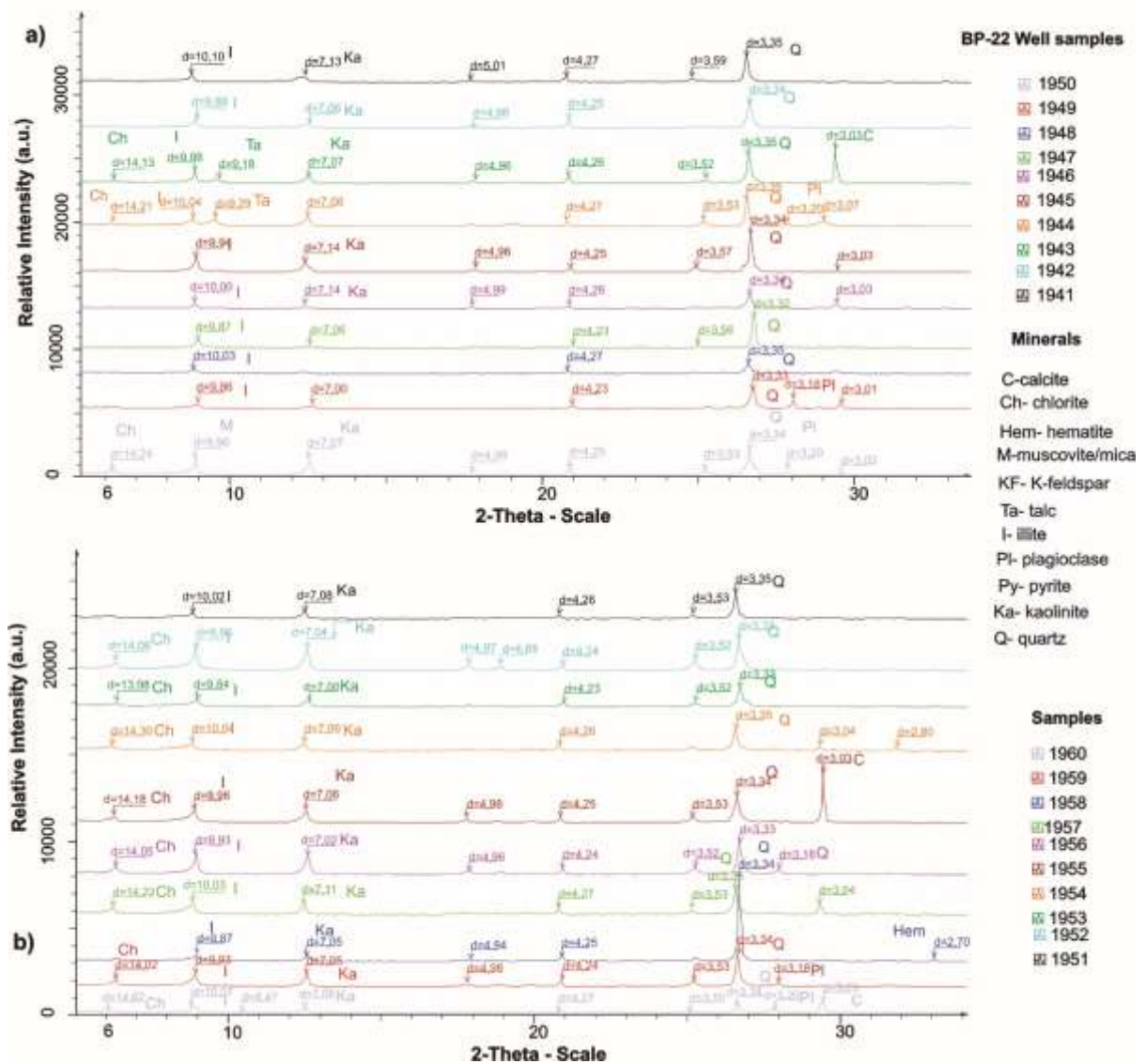


Figure 12: Diffractograms of the powder X-ray analysis of the BP-22 well (a and b).

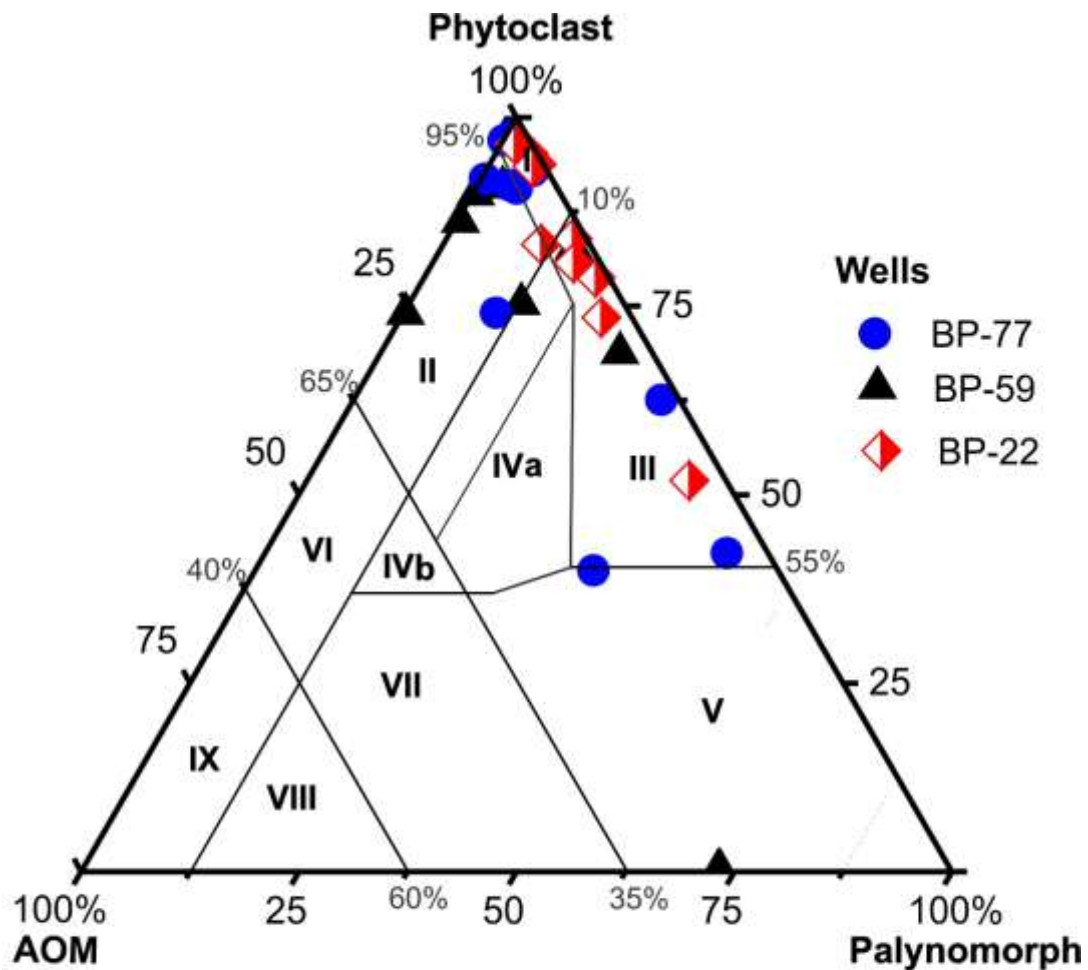
5.5. Palynofacies and relationship with the depositional environment

The palynofacies analysis showed the major occurrence of phytoclasts, little palynomorphs and AOM, as showed in figure 13. This pattern suggests that the organic matter is mostly continental with marine influence, a fact explained by the presence of the acritarchs and chitinozoans. A similar approach is corroborated by Batten (1996), suggesting that the acritarchs tend to be most common in medium silts and finer sediments, information consistent with the pattern of the lithologies of Pimenteiras Formation.

Tyson (1995) and Menezes et al. (2008) defined nine palynofacies zones or fields presented in the ternary diagram and according to this model was plotted in a ternary diagram (Fig. 13). The low content of palynomorphs comparatively the phytoclasts in almost all samples indicates the significant presence of continental material and the low presence of marine sediments. This idea agrees to Souza et al. (2020) who used aliphatic and aromatic biomarkers in the source rocks from Pimenteiras Formation and, concluded that the organic matter deposited in a marine environment with a greater contribution of terrestrial organic matter.

The alternation of palynomorphs as acritarchs, dinoflagellates and chitinozoans throughout the lithological profile of wells highlights the transgressive-regressive cycles that occurred in the Devonian period. Similar results were reported by Andrade et al. (2020) suggesting that the presence of the diversity of acritarchs verified in many samples are related to Devonian transgressive-regressive cycles.

The presence of biostructured phytoclasts it is inconclusive and can be related to different geological processes. In the first scenario, it can be related to the rework of autochthonous organic matter under anoxic postdepositional conditions. Secondly, it could be sourced from allochthonous materials.



Palynofacies field and Environment

- I - Highly proximal platform or basin
- II - Marginal dysoxic - anoxic basin
- III - Heterolithic oxic platform (proximal platform)
- IV- Platform to basin transition (IVa: dysoxic-suboxic; IVb: suboxic-anoxic)
- V - Mud-dominated oxic platform (distal platform)
- VI- Proximal suboxic - anoxic platform
- VII - Distal dysoxic - anoxic platform
- VIII - Distal dysoxic - oxic platform
- IX - Distal suboxic- anoxic basin/Carbonatic platform/ Restricted marine

Figure 13: Phytoclast- AOM -Palynomorph ternary diagram showing the palynofacies field and environment based on relative numerical frequency data (mod. from Tyson, 1995; Menezes et al., 2008).

6. Conclusions

The study showed that most samples have good to excellent TOC content related to good accumulation and preservation conditions of organic matter. The S_1 and S_2 values showed a very good source rock potential.

The anomalies verified in S_1 , S_2 and T_{max} °C parameters are related to the probable natural impregnation in the microporosity of the rock. Additionally, thermogenic anomalies associated with the gas chimney probable due to the faults related to the Transbrasiliano Lineament that occur in the northeast and south of the Parnaíba Basin may have contributed to the low T_{max} °C values.

Many samples have HI mg HC/g TOC with kerogen types II and III, the potential for oil and gas generation, results corroborated by elemental analysis data. The results of organic matter type support the interpretation of a transitional depositional environment (marine and continental), controlling the occurrence of kerogen types II and III.

The clay mineral as illite is related to diagenetic processes and thermal caused by igneous intrusions that occur along with the Pimenteiras Formation. The talc and chlorite may be developed by metamorphic processes close to the intrusions or related to provenance from metamorphic belts around the basin, while the pyrite and hematite suggest oxic and anoxic conditions. The kaolinite can be related to k-feldspar alteration and quartz, mica/muscovite, plagioclase and k-feldspar are due to the lithological variations that occur along of the Pimenteiras Formation sequence. The gypsum can indicate the evaporitic phases of the basin.

Many particles of vitrinite, inertinite and rarely the liptinite were identified, showing that the organic matter is essentially continental with the contribution of

organic matter from the marine environment. This pattern is in agreement with palynofacies results where was verified the presence of phytoclasts and palynomorphs typical of marine environments as acritarchs and chitinozoans.

The presence of phytoclasts and palynomorphs is associated to the transgressive-regressive cycles that occurred during the Devonian period. The effect of igneous intrusions was crucial to the thermal evolution and maturation of organic matter in the Pimenteiras Formation. Our results reinforce that the Pimenteiras Formation has the potential for hydrocarbon generation, mainly wet gas.

Acknowledgments

We thank Brazil's National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) by institutional collaboration and for the liberation of the samples material and provides the composite profiles of the wells. Also, the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for the PhD scholarship to the first author. Finally, we thank the Gasbras project for providing the opportunity to work with Shale Gas in the Parnaíba Basin and giving the DTI scholarship.

References

Ade, M.V.B., 2000. Caracterização da Matéria Orgânica Dispersa através da técnica de Pirólise "Rock-Eval II" Vantagens e Limitações para a Geologia. *Pesquisas em Geociências*, 27 (1), 43-50.

ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011, Composite Profiles, Parnaíba Gas Natural, Brazil.

Almeida, F.F.M., Neves, B.B.B., Carneiro., C.D.R., 2000. The origin and evolution of the South American Platform. *Earth-Science Reviews* 50, (1-2), 77-111, [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(99\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(99)00072-0).

Andrade, C.L.N, Cardoso, T.R.M, Santos, R.R., Dino, R., Machado, A.J., 2020. Organic facies and palynology from the middle to late Devonian of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*,99, 102481.

Araújo, D.B., 2015. Bacia do Parnaíba, Relatório, Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos SDB, Brasil 13ª Rodada de Licitações de Petróleo e Gás, Relatório, ANP, Brasil, Dezembro.

ASTM D5373-08, 2008. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, ASTM International, West Conshohocken, United States.

ASTM D7708-11, 2011. Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite dispersed in sedimentary rocks: Annual book of ASTM standards: Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Gaseous fuels. coal and coke. sec. 5. v. 5.06: ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 823-830.

ASTM D7708-14, 2014. Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite dispersed in sedimentary rocks: West Conshohocken, Pennsylvania, ASTM International, doi: 10.1520/D7708-14.

Batten, D.J., 1996. Palynofacies and Paleoenvironmental Interpretation. In: Jansonius, J. & McGregor, D.C., (ed), *Palynology: principles and applications*,

American Association of Stratigraphic Palynologist Foundation, Vol. 3, pp- 1011-1064.

Cardona, Y.V., 2015. Avaliação dos Teores de Carbono Orgânico Total e Aspectos Composicionais dos Folhelhos Devonianos da Formação Longá, Bacia do Parnaíba, Brazil. Dissertation (Mestrado em Geologia), Universidade de São Paulo, USP, Brazil.

Cioccari, G.M., Mizusaki, A.M.P., 2019. Sistemas Petrolíferos Atípicos nas Bacias Paleozoóicas Brasileiras - Uma Revisão (Atypical Petroleum Systems In Brazilian Paleozoic Basins- A Review), *Geociencias* 38, (2), 367-390.

Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C.R., Vidotti, M., Gonçalves, J.H. 2003. Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira-Sedimentary Basins of the Brazilian Continental Margin. In: Bizzi L.A, Schobbenhaus, C.R., Vidotti, M., Gonçalves, J.H. (eds.) *Geology, Tectonics and Mineral Resources of Brazil, Text, Maps & GIS. Brasil: CPRM*, pp. 87-94.

Clementz, D.M., 1979. Effect of Oil and Bitumen Saturation on Source-Rock Pyrolysis. *AAPG Bulletin* 63, 2227-2232.

Durand, B., Monin, J.C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe), Institut Français du Pétrole, Rueil-malmaison, France, 114-142.

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

Fernandes, R.J., 2011. Estudo da Evolução Termomecânica da Bacia do Parnaíba, Dissertation (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Brazil.

Góes, A.M.O., Souza, J.M.P., Teixeira, L.B., 1990. Estágio Exploratório e Perspectivas Petrolíferas na Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobras 4 (1), 55-64.

Góes, A.M.O., Feijó, F.J., 1994. Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobras 8 (1), 57-67.

Goulart, J.P.M, Castro, D.L., Amorim, W.N. 2019. Optimized Characterization Of Gas Chimneys Based On Special Seismic Processing, Brazilian Journal of Geophysics, 37 (4), 449-460.

Jarvie, D.M., 2012. Shale resource systems for oil and gas: Part 1-Shale-gas resource systems. In: J. A. Breyer, ed., Shale reservoirs-Giant resources for the 21st century. AAPG Memoir 97, 69-87.

Magoon, L. B., Dow, W.G., 1994. The Petroleum System. In: Magoon, L.B.; and Dow, W.G. (eds). The Petroleum Systems - From Source to Trap. AAPG Memoir 60, 3-24.

Menezes, T.R, Mendonça Filho, J.G., Araújo, C.V., Souza, I.V.A.F., Mendonça, J.O., 2008. Facies Orgânicas: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria de petróleo. Revista Brasileira de Geociências, 38 (2): 80-96

Milani, E.J., Zalán, P.V., 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. Episodes 22 (3), 199-205.

Milani, E.J., Brandão, J. A. S. L., Zalán, P. V., Gamboa, L.A.P., 2000. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas, Brazilian Journal of Geophysics 18 (3), 351-396.

Miranda, F.S., 2014. Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional Petroleum System, Parnaíba Basin. In: International Conference & Exhibition, Istanbul, Turkey, AAPG, September, 14-17.

Miranda, F.S., Vettorazzi, A.L., Cunha, P.R.C., Aragão, F.B., Michelon, D., Caldeira, J.L., Porsche, E., Martins, C., Ribeiro, R.B., Vilela, A.F., Corrêa, J.R., Silveira, L.S. Andreola, K., 2018. Atypical igneous-sedimentary petroleum systems of the Parnaíba Basin, Brazil: seismic, well logs and cores, Geological Society, London, Special Publications, 472 (1), 341-360. <http://dx.doi.org/10.1144/SP472.15>

Misture, S.T., Snyder, R.L., 2001. X-ray Diffraction, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), pp: 9799-9808, available in: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01778-2>

Quadros, M.L.E. 1996. Estudo Tectono-Sedimentar da Bacia de Jaibaras, na Região Entre as Cidades de Pacujá e Jaibaras, Noroeste do Estado do Ceará. P.h.D Thesis (Tese Doutorado em Geologia), Universidade Federal do Pará, Brazil.

Peters, K.E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed pyrolysis. AAPG Bulletin 70 (3), 318-329.

Peters K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied Source Rock Geochemistry. In: Magoon LB and Dow WG (eds.) The Petroleum Systems -From Source to Trap, AAPG Memoir 60, Mobil Exploration and Producing Technical Center, Dallas, Texas, USA, pp. 93-115.

Piedrahita, J., Aguilera, R., 2017. Estimating Oil Saturation Index OSI from NMR Logging and Comparison with Rock-Eval Pyrolysis Measurements in a Shale Oil Reservoir, Society of Petroleum Engineering, Canada, available in: <https://doi.org/10.2118/185073-MS>.

Potter, J., Stasiuk, L.D., Cameron, A.R., 1998. A Petrographic Atlas of Canadian Coal Macerals and Disperse Organic Matter, Canadian Society for Coal Science and Organic. In: Potter, J., Stasiuk, L., D., Cameron, A.R., Petrology Geological Survey of Canada (Calgary) Canmet Energy Technology Centre, Calgary, Canada, pp. 1-105.

Rodrigues, R., 1995. A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba. Ph.D. Thesis (Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul Brazil.

Silva, A.J.P., Lopes, R.C., Vasconcelos, A.M., Bahia, R.B.C., 2003. Bacias Sedimentares Paleozoicas e Meso-Cenozóicas Interiores - Paleozoic and Meso-Cenozoic Sedimentary Basins In: Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C.R., Vidotti, M., Gonçalves, J.H (eds) Geology, Tectonics and Mineral Resources of Brazil, Text, Maps & GIS. Brasil: CPRM, pp. 55-85.

Sousa, M.A., 1996. Regional Gravity Modelling and Geohistory of the Parnaiba Basin (NE Brazil). Ph.D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, UK.

Souza, A.C.B., Esteves, M.C.B., Junior, D.R.N., Lima, N.O., Silva, A.R.C., 2017. Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não convencional - Inorganic and organic geochemistry of the shales from Pimenteiras Formation:

implications for an unconventional petroleum system, *Revista do Instituto de Geociências - USP, Geol. USP, Sér. cient.*, São Paulo, v. 17, n. 4, pp. 45-60.

Souza, A.A.C., Sousa E.S., Rocha, M.S., Junior, G.R.S., Souza I.V.A.F., Brito, A.S., Souza, A.A., Lopes J.A.D., Nogueira, A.C.R., Lima, S.G., 2020. Aliphatic and aromatic biomarkers in source rocks from Pimenteiras Formation of devonian age: Distribution and paleoenvironment significance. *Journal of South American Earth Sciences*, 102493.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*; Gebrüder Borntraeger, Stuttgart, Berlin. Germany.

Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter Organic facies and palynofacies*, Chapman and Hall, London, UK.

Tissot. B., Durand. B., Espitalié, J., Combaz, A., 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum, *AAPG Bulletin* 58 (3), 199-506.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence* (Second revised edition), Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Thomaz Filho, A., Mizusaki, A.M.P., Antonioli, L., 2008. Magmatismo nas Bacias Sedimentares Brasileiras e sua Influência na Geologia do Petróleo, *Revista Brasileira de Geociências* 38 (2), 128-137.

Vaz P.T., Rezende, N.G.A.M., Wanderley Filho, J.R., Travassos, W.A.S., 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras* 15 (2), 253-263.

6.6. Carta de Submissão - Artigo 3

Ms. Ref. No.: JNGSE-D-20-00884

Title: Methane adsorption capacity of organic-rich shales from the Devonian Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil
Journal of Natural Gas Science & Engineering

Dear Mr. Agostinho Mussa,

Your submission "Methane adsorption capacity of organic-rich shales from the Devonian Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil" has been assigned to an Editor.

You may check the progress of your paper by logging into the Elsevier Editorial System as an author at <https://ees.elsevier.com/jngse/>.

Your username is: agostinhomussa@gmail.com

If you need to retrieve password details, please go to:
http://ees.elsevier.com/jngse/automail_query.asp

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
Journal of Natural Gas Science & Engineering

6.7. Artigo 3

Methane adsorption capacity of organic-rich shales from the Devonian Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil

Agostinho Mussa*, Wolfgang Kalkreuth, Ana Maria Pimentel Mizusaki, Marcos Müller Bicca

Curso de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves 9500,
91509-970, Porto Alegre, RS, Brasil

*Author for corresponding e-mail: agostinhomussa@gmail.com

Abstract

The Parnaíba basin in northern Brazil is one of the greatest Paleozoic basins of South America and is believed to have a high potential for unconventional hydrocarbon generation and storage (shale gas). It comprises an extensive volcano-sedimentary sequence from which strata of the Pimenteiras Formation (Devonian) have the highest potential as a hydrocarbon source rock. The present paper evaluates the methane adsorption capacity of the organic-rich shales of this formation from a total of 12 samples collected from the vertical profiles of three wells. The samples were analyzed by geochemical and petrographical analytical techniques as well as by methane adsorption capacity experiments. The TOC content varies from 1.57-16.6 wt.%. Petrographical analyses show that vitrinite and inertinite are the predominant macerals. The gas adsorption capacity of the samples increases continuously until a pressure between 10 to 15 Mpa, from which on the adsorbed gas shows a slight decrease to the higher and final experimental pressures around 20 Mpa. The capacity of gas adsorption increases proportionally with the TOC content, except in a few samples from the BP-22 well. Rock-Eval pyrolysis analyzes indicated kerogen types II and III, indicating a mixture of marine and terrestrial derived organic matter, which contribute to aromaticity and provide higher gas adsorption capacity. The thermal maturity of the shales is immature to mature according to vitrinite reflectance (0.41 to 0.63 % R_{random}) and T_{max} °C (373 to 442 °C) data, indicating low temperatures during subsidence with no relationship to igneous intrusions. The clay minerals, high ash yields and moisture contents in the samples had a negative influence on the gas adsorption capacity. Even though the anomalous low

values recorded in some samples, the shales of the Pimenteiras Formation analyzed in this study have a good gas adsorption capacity.

Keywords: Parnaíba Basin, Pimenteiras Formation, TOC, Rock-Eval pyrolysis, organic petrology, mineralogy, methane adsorption capacity.

1. Introduction

The Parnaíba Basin is a vast intracontinental volcano-sedimentary basin with development related to tectonic subsidence affecting the north of the South American Platform (Fig. 1). The potential of hydrocarbon generation of the Parnaíba Basin is related to an organic-rich interval of the Devonian Pimenteiras Formation, that has been studied by several authors (Rodrigues, 1995; Sousa, 1996; Milani et al., 2001; Vaz et al., 2007; Miranda, 2014; Araújo, 2015; Andrade, 2015; Souza et al., 2017; Miranda et al., 2018; Cioccarri and Mizusaki, 2019; Andrade et al., 2020; Souza et al., 2020) using geochemical and petrographic parameters. These authors concluded that the Pimenteiras Formation has a potential for hydrocarbon generation and the thermal maturation of organic matter was influenced by igneous intrusions. The organic matter indicate marine and terrestrial derived components, influenced by transgressive-regressive cycles occurred in the Devonian period.

The potential for hydrocarbon generation and the mechanisms that contributed to the maturation of organic matter has in the past been little studied. With the current demand for energy resources, there is a need for a detailed study using various techniques to understanding the potential of generation from the carbonaceous shales in this formation.

The Parnaíba Basin is considered to have potential for enormous resources of un-conventional natural gas (Milani et al., 2001, Miranda, 2014) associated with the shales of the Pimenteiras Formation (shale gas). The present study characterizes 30 Pimenteiras shales collected from 3 exploration wells in terms of organic petrology and geochemistry. 12 of these samples were then tested for methane adsorption capacities to evaluate their methane storage capacities

Gas adsorption testing for evaluation of un-conventional methane resources have been applied in several countries such as the USA and Canada. Other studies on shale adsorption tests have been carried out worldwide by Krooss et al. (2002), Weniger et al. (2010) Zhang et al. (2012), Tang et al. (2017), Bhowmik and Dutta (2019), Chen et al. (2019), Zheng et al. (2019).

Among several conclusions of these studies, it is noteworthy that the adsorption capacity increases with pressure and the TOC content has a positive relationship with the volume of adsorbed gas, that is, the highest TOC content provides greater capacity for gas adsorption and vice-versa whereas the HI has a negative relationship with gas adsorption capacity insofar as high HI provides less adsorbed gas and vice-versa. These studies also reported the negative relationship of clay minerals, ash yields and moisture contents in reducing the gas adsorption capacity on shales.

In Brazil, studies on un-conventional natural gas resources have focused on coalbed methane (CBM) potential of Permian coals occurring in the southern part of the Paraná Basin (Kalkreuth et al., 2008, 2013, in press), with little information on shale gas (Weniger et al., 2010; Levandowski, 2013; Kalkreuth et al 2013, in press).

The present paper evaluates the petrological and geochemical properties of shales from the Pimenteiras Formation, and their related gas adsorption capacity. The results obtained from this study will contribute in assessing further gas prospection projects in this formation.

2. Geological Setting

The Parnaíba Basin (Fig. 1) covers an area of approximately 600.000 km² in the northeast of Brazil (Góes and Feijó, 1994; Rodrigues, 1995; Vaz et al., 2007). The basin is a circular sag basin with a volcano-sedimentary record of approximately 3.500 m thickness in the depocenter. The successions were deposited from Silurian to Cretaceous periods overlying Precambrian rocks of the Tocantins Structural Province and the Borborema Province (Milani and Zalan, 1999). Despite the great areal distribution of the Silurian to Cretaceous sequences, they are laterally disconnected due to tectonic activity during and after deposition (Vaz et al., 2007). The long-term subsidence of the Parnaíba Basin is related to the cooling after a thermal event that occurred in the Proterozoic/Paleozoic passage (Milani and Zalan, 1999).

The terminal pulses of the Brazilian/Pan African cycles (Cambro-Ordovician) originated the formation of ancient rift basins distributed throughout the basin, with northeast to north-oriented axes. These grabens were filled with the earliest immature siliciclastic sediments of the basin that forms the Jaibras Group (Fig. 2) that have accumulated in unstable relief (Quadros, 1996).

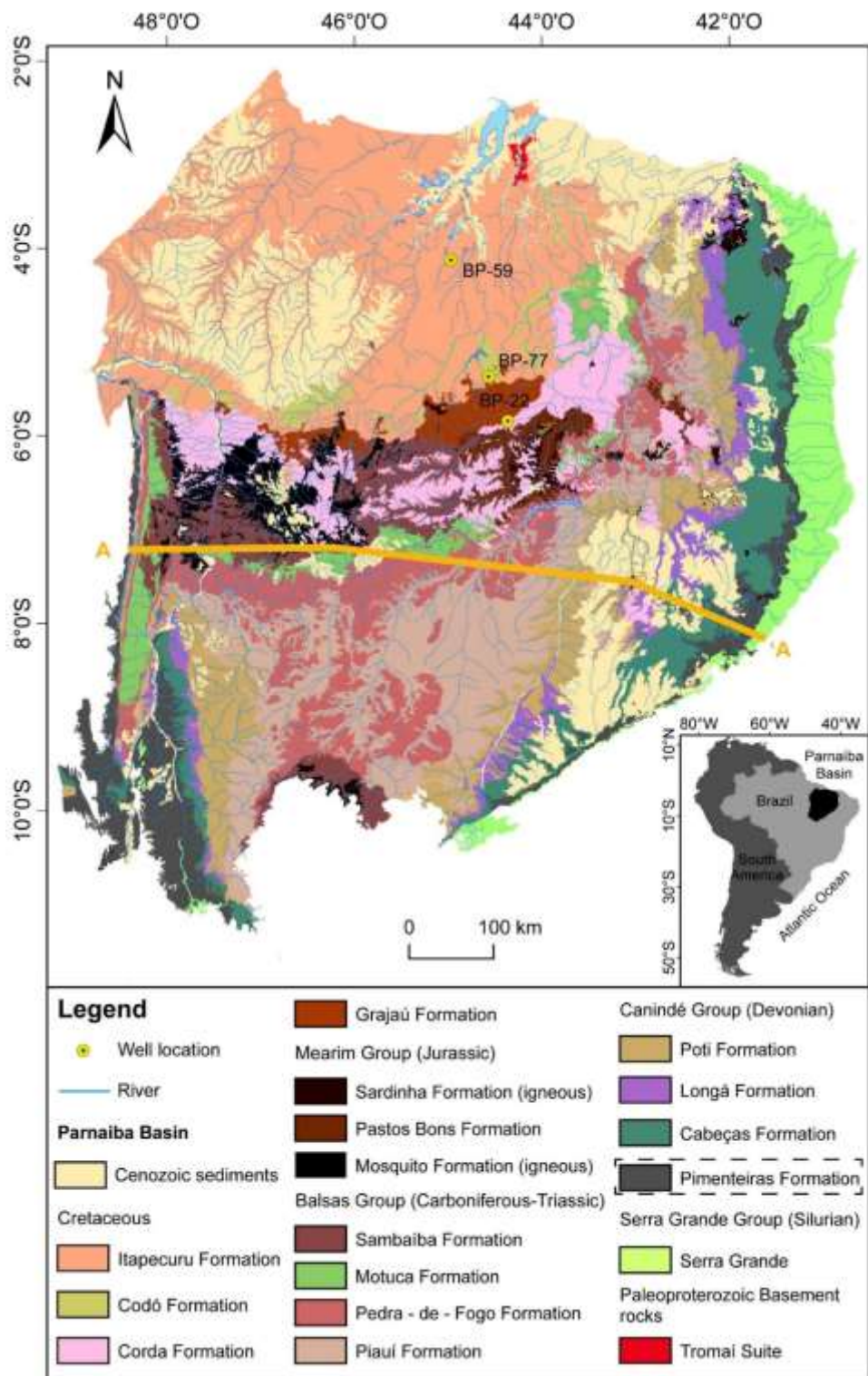


Figure 1: Location of the Parnaíba Basin Brazil showing the geological setting, main groups, formations, and studied wells (modified from <http://geosgb.cprm.gov.br>); A-A' geological cross-section (see fig. 3).

2.1. Stratigraphy of the Pimenteiras Formation

The sedimentary record of the Parnaíba Basin is subdivided into five depositional sequences, each separated by regional unconformities (Góes and Feijó, 1994) associated with transgressive-regressive cycles (Fig. 2). From those, the Pimenteiras Formation comprises part of the Mesodevonian-Eocarboniferous deposits of the basin. It consists mainly of dark grey to black, greenish shales, partly bioturbated (Fig. 2) rich in organic matter and represents the most marine ingression of the basin. Interbedded siltstones, metasedimentary rocks (sedimentary rocks that has undergone partial contact metamorphism) and sandstones occur occasionally, and the sedimentation takes place in a shallow platform environment dominated by periods of storms (Vaz et al., 2007).

During the break-up of Pangea mega-continent and the opening of the Atlantic Ocean, extensional events led to structural reactivation and intense magmatism in the area (Vaz et al., 2007). The magmatic rocks of the Parnaíba Basin occur in the Mosquito and Sardinha formations in form of dikes and sills (Fig. 3) mostly intruded in the Mesodevonian-Eocarboniferous and Silurian sequences, and rarely in the Neocarboniferous-Eotriassic sequences (Vaz et al., 2007).

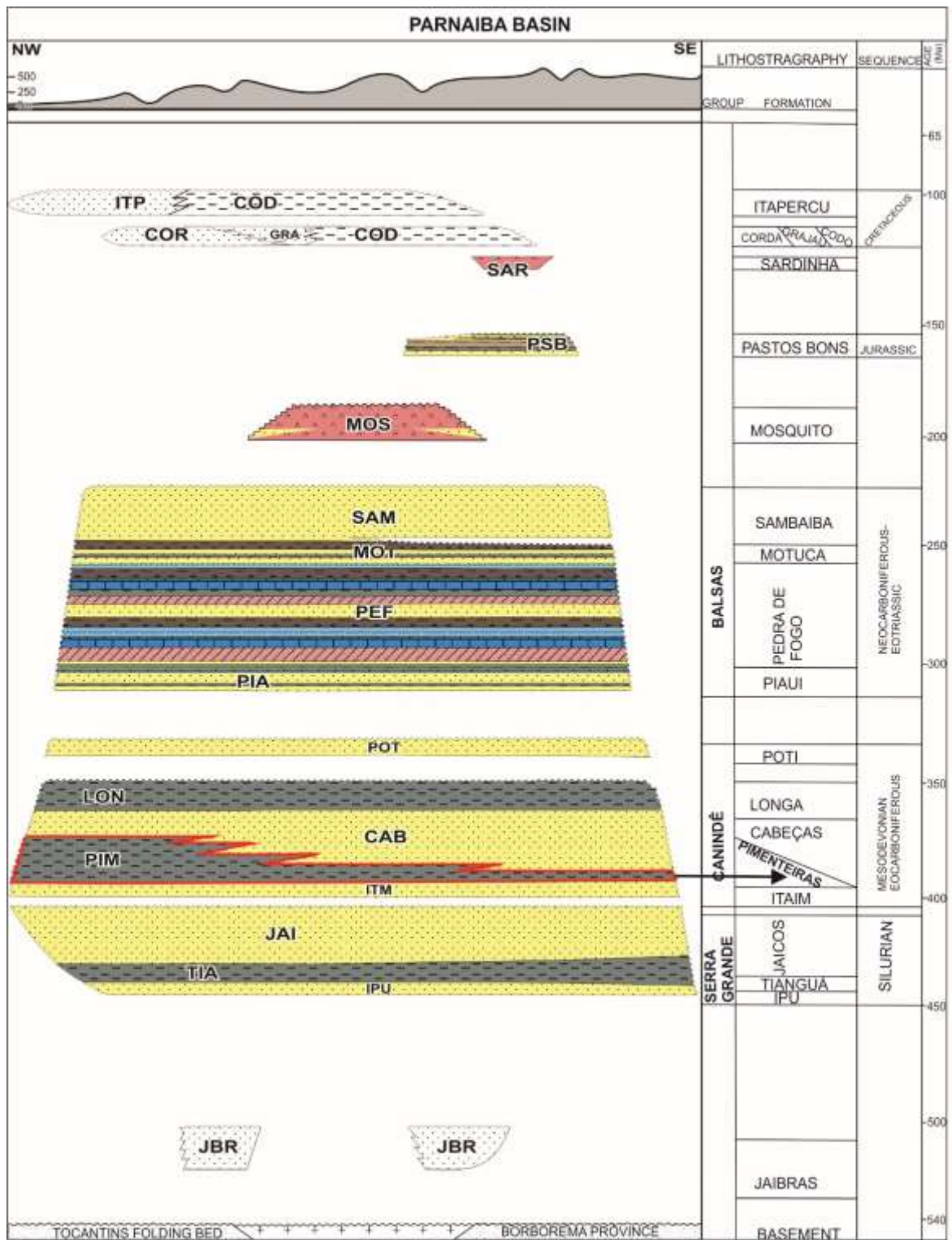


Figure 2: Stratigraphic chart of the Parnaíba Basin, highlighting the Pimenteiras Formation (modified from Vaz et al., 2007).

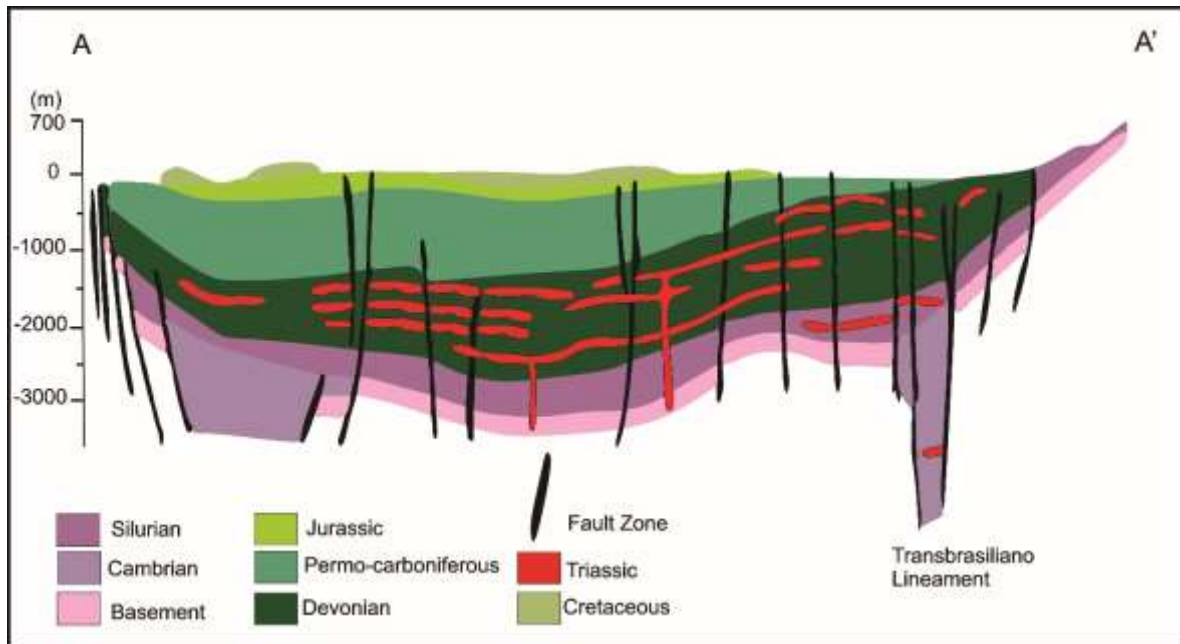


Figure 3: Schematic geologic cross-section of the Parnaíba Basin showing the distribution of Triassic igneous intrusions (modified from Zalan, 1999; Bizzi et al., 2003). See Figure 1 for the location of the profile.

3. Methods

The present paper is based on the analyses of shale samples from three exploratory wells from the Parnaíba Basin provided by ANP/BDEP (Exploration and Production Database/ National Agency of Petroleum, Natural gas, and Biofuels). Twelve samples were collected, being four samples from each well (Fig. 4). These wells penetrate the entire stratigraphic sequence of the Devonian Pimenteiras Formation, thus giving information on thickness, depth, and lithological variations in the source rock.

For the materialization of the objectives previously outlined, the geochemical (TOC content, Rock-Eval pyrolysis), petrographic (vitrinite reflectance and maceral determinations), adsorption tests, ash yields and moisture contents, and a semi-quantitative X-ray diffraction analyses were used. The focus was to determine the capacity of gas adsorption of the shales based

on adsorption testing and geochemical analysis of the source rock and the evaluation of the thermal potential for gas generation.

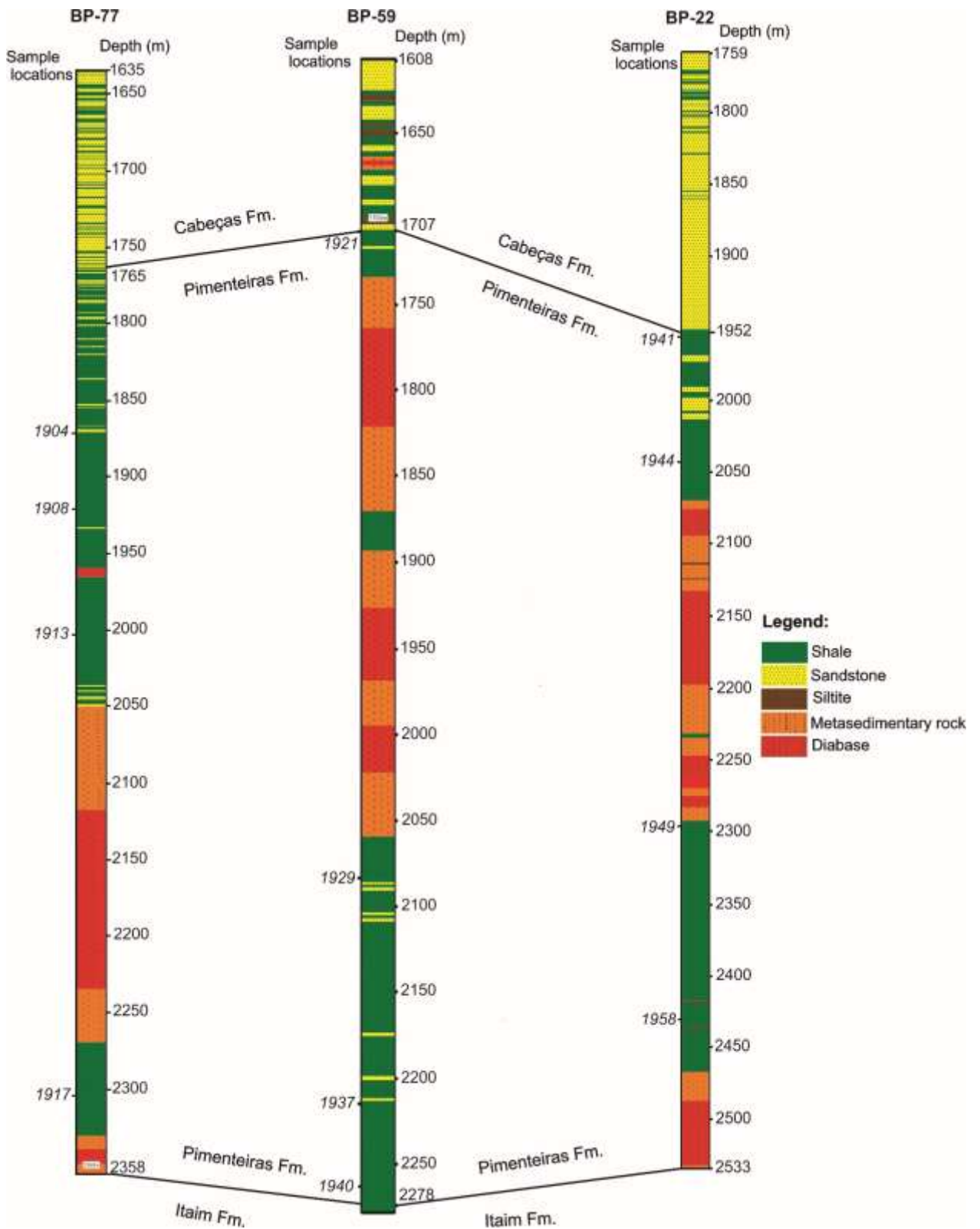


Figure 4: Lithostratigraphic profiles of Pimenteiras Formation of the studied wells and sample locations (modified from ANP, 2011).

3.1. Total Organic Carbon content

The TOC analysis was done at the SOLINTEC laboratories partnership in Rio de Janeiro (Brazil), using an analyzer LECO SC144 calibrated through 18 rock patterns of different weights (three samples of 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, and 300 mg). For analysis, the samples were pulverized, weighed (200 mg) in ceramic crucibles, decarbonated through a chemical treatment to remove the inorganic carbon from the rock, placed in a combustion furnace and burned in the absence of oxygen at 1350 °C, giving rise to CO and CO₂. The equipment records the concentrations of these gases, and the results are expressed as a percentage of carbon mass.

3.2. Rock-Eval Pyrolysis

Rock-Eval pyrolysis consists of heating a sample at elevated laboratory temperatures in an inert carrier gas. Volatilization and pyrolysis yield hydrocarbons that are measured by specific detectors. These yields are calibrated based on an analytical standard. The produced data allow the characterization of the type of kerogen, the thermal maturity levels of the rock, and the transformation of the particulate organic matter into petroleum and natural gas (Espitalié et al., 1977; Tissot and Welte, 1984). Results from Rock-Eval pyrolysis are expressed by the S₁ peak (free hydrocarbons liberated by the rock- mg HC/g rock); the S₂ peak (hydrocarbons generated by pyrolytic degradation of the kerogen (mg HC/g rock); the S₃ peak: carbon dioxide generated from the sample (mg CO₂/g rock); Tmax °C: the temperature at the maximum generation of hydrocarbons during S₂ peak generation; HI: hydrogen index (mg HC/ g TOC) and OI: oxygen index (mg CO₂/g TOC). The Rock-Eval

pyrolysis was made at the Geological Survey of Denmark and Greenland Laboratories, Copenhagen using a HAWK equipment (Pyrolysis and TOC parameters).

3.3. Vitrinite reflectance

Vitrinite reflectance measurements were conducted on polished concentrated kerogen samples prepared according to the American Society for Testing and Materials - ASTM D2797 (2011) standard. The mean random reflectance method (% Rrandom) was used on vitrinite and solid bitumen according to ASTM D2797/D2797M (2011) and ASTM D7708-14 (2014), using a LEICA DM6000 M microscope and a Discus-Fossil software.

The microscope was calibrated before each analysis using precision yttrium-aluminium-garnet standard with a reflectance of 0.895 (% Rrandom) and an optical black (zero) glass. The vitrinite reflectance (% Rrandom) was measured under oil immersion randomly with the polarizer removed (Taylor et al., 1998), and the results are listed in Table 1.

The identification and characterization of the organic matter were according to the internationally proposed TSOP-ICCP Dispersed Organic Matter Classification (Potter et al., 1998), using both transmitted white light and incident blue light (fluorescence) illumination. The analytical procedures were carried out at Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) laboratories, Brazil.

3.4. X-ray Diffraction

This analytical method allows the identification of the mineral phases present in a given sample specimen using the powder pattern as a “fingerprint” of the phase which is then compared to known powder patterns stored in a database (Misture and Snyder, 2001). The analysis consists of focusing electrons on the sample and measuring the angle at which the x-ray beam is diffracted. The angles read are presented as peaks in a diffractogram, and each mineral has a distinct and known diffraction angle, thus allowing to discriminate individual phases in the samples.

For powder X-ray diffraction analysis, the particles of the sample were manually homogenized to silt size and analyzed in a diffractometer Shimadzu equipment, model XRD 6000. With the equipment previously connected and standardized a semi-quantitative analysis of clay minerals was done. The X-ray diffraction procedures were done at the Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) laboratories, Brazil.

3.5. Ash yields and moisture contents

The ash yields and moisture content determination were according to ASTM D3173-87 (1996). For ash yields, 1g of sample was pulverized, weighed, and placed in a porcelain crucible and left in the oven for four hours with temperatures ranging up to 750 °C. The ash yields was calculated as follows: % ash = $(A-B) \cdot 100$; where A - is the weight of the sample before and B- is the weight of the sample after it was burnt.

The procedures of determination of the moisture content consisted of weighing 1g of sample in a glass crucible and taking it to a preheated oven at a temperature of 107 °C for 1 hour by applying a dry airflow. After that, the sample was weighted and the moisture content calculated according to the following equation: % moisture = (X-Y) *100 where: X - is the weight of the sample before and Y- is the weight of the sample after.

The ash yields and moisture contents determinations were carried out at Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) laboratories, Brazil.

3.6. Adsorption test procedure

According to Desta (2013), the adsorption results are usually described through isotherms; that is, functions that connect the amount of adsorbate on the adsorbent. For Zhang et al. (2012), the CH₄ adsorption isotherm correspond to the relation between the amount of adsorbed CH₄ and gas pressure at a constant temperature.

There are several isotherm models in use, such as Langmuir and Freundlich. Based on the monolayer adsorption assumption, the Langmuir model is the most widely used because of its simplicity, effectiveness, and reasonable explanation of the parameters (Tang and Ripepi, 2016). Langmuir's model is shown in the following equation:

$$na = \frac{n_0 K_0 P}{1 + K_0 P}$$

Where na is the adsorbed amount under equilibrium temperature and pressure, n_0 is the maximum adsorbed capacity, P is the adsorption pressure, K_0 is the Langmuir constant, which is a function of temperature as described by the

equation: $K_0 = A_0 (E_0 / (RT))$, where A_0 is prefactors, E_0 is the binding energy of the adsorption site, R is universal gas content, and T is temperature. The Langmuir isotherm assumes monolayer adsorption onto a surface containing a finite number of adsorption sites of uniform strategies with no transmigration of adsorbate in the plane surface (Hameed et al., 2007).

The volume of adsorbed methane increases with increasing pressure but decreases with increasing temperature. This method is applied for coal or shales, and the procedure is repeated using various pressures at a constant temperature to obtain the adsorption isotherms (Kim, 1977).

3.6.1. Experimental methods - Samples preparation

The samples were crushed and divided in aliquots to pass a sieve size of 0.2 mm. A quantity of 25 g of sample was suspended in water and stirred for 3 h at a temperature of 30 °C. After that, the excess of water was removed, the portions of 5 g were transferred into a small vacuum-type desiccator and equilibrated over a saturated solution of potassium sulfate at 30 °C. Instead of an equilibration time of 48 h required by the ASTM procedure, the samples were moisture-equilibrated for 60 h in this study. After moisturizing, the sample material was transferred immediately to the adsorption cell.

3.6.2. Experimental set-up

Methane excess sorption isotherms were determined using the manometric method described by Krooss et al. (2002), Busch et al. (2004) and Weniger et al. (2010). The experimental set-up consists of a stainless-steel sample cell (~14 cm³ for CH₄, ~8.5 cm³ for CO₂), a set of actuator driven valves, and a pressure

transducer (max. pressure 17 MPa for CH₄ and 25 MPa for CO₂), with a precision of 0.05% of the full-scale value. The volume between valve 1 and valve 2, including the void volume of the pressure transducer, is used as reference volumes (~2 cm³ for CH₄, ~1.1 for CO₂) and determined by helium (He) pycnometry in a calibration run. The stainless-steel sample cell is equipped with a 2- μ m filter to prevent shale or mineral particles from entering the valves. The entire experimental device is placed in a temperature-controlled oven to ensure constant temperature (\pm 0.1°C) throughout the experiments. Helium density of samples was calculated from sample mass and void volume (determined by helium expansion) for each measurement/isotherm.

According to Kroos et al. (2002) and Weniger et al. (2010), the procedure of sorption measurements on moisture-equilibrated shale is as follows:

- Moisture equilibration
- Transfer of moist samples to sample cell and weight measurement
- Transfer of sample cell to the sorption apparatus
- Leak test (100 bar helium for ca. 2 h until temperature, pressure equilibration)
- Evacuation (10⁻³ Pa, 15 minutes)
- Void volume measurement (helium, stepwise pressure increases until 100 bar)
- Evacuation (10⁻³ Pa, 15 minutes)
- Sorption measurement (CH₄ or CO₂).

After the adsorption procedure test, the adsorbed gas was expressed in mmol/g and converted to cm³/g for plotting in the binary diagram, according to IUPAC (1997) standard: 1mmol/g = 22.71 std.m³/t (cm³/g) - IUPAC conditions - 0°C/ 100 kPa. Figure 5 below shows the schematic diagram of the experimental set-up for gas adsorption on shales with a constant temperature of 45 °C. The

adsorption tests were done at the Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, RWTH Aachen University, Germany.

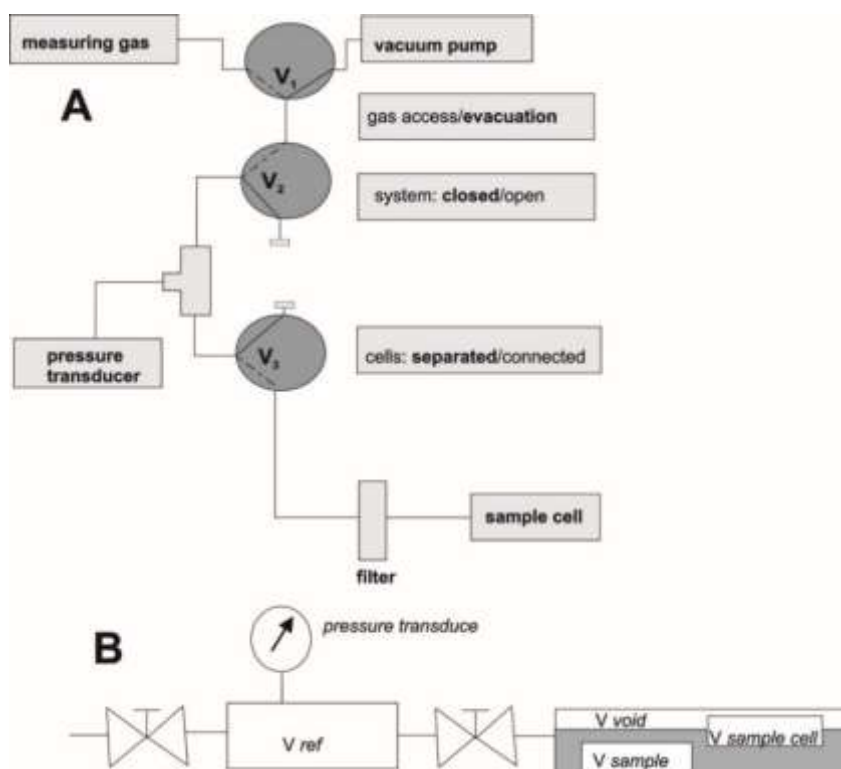


Figure 5: Schematic diagram of the experimental set-up for gas adsorption on shale (A) and definitions for the volumetric method for gas sorption measurements (B), modified from Krooss et al. (2002) and Busch et al. (2004).

4. Results

4.1. TOC content

The TOC content of BP-77 well samples varies from 1.65 to 4.24 wt.%, with the highest value 4.24 wt.% (Table 1). In the BP-59 well samples the TOC contents vary between 1.57 to 4.67 wt.% with the highest value of 4.67 wt.% (Table 1). In the BP-22 well samples, the TOC content varies between 2.05 and 16.60 wt.% with the highest value 16.60 wt.% (Table 1).

Table 1: Variation of Toc content, Rock-Eval parameters and % Rrandom of the wells

Well	Sample	Depth (m)	A* (m)	A** (m)	% Rrandom	TOC (wt.%)	S1 ^a	S2 ^a	S3 ^b	Tmax (°C)	HI ^c
BP-77	1904	1857	103	7	-	1.77	4.8	4.99	0.85	423	320
	1908	1929	31	7	0.52	2.94	11.78	4.51	0.88	373	140
	1913	2004	39	7	0.63	4.24	21.88	5.24	1.56	376	102
	1917	2307	32	10	-	1.65	7.94	6.76	0.98	442	391
BP-59	1921	1713	50	59	-	1.57	5.29	4.67	1.34	419	288
	1929	2082	59	28	0.51	4.13	11.53	8.32	1.21	411	203
	1937	2223	200	28	-	1.88	7.86	5.82	0.88	421	330
	1940	2268		28	0.57	4.67	14.22	11.37	0.79	428	248
		245									
BP-22	1941	1956	120	19	0.57	2.82	30.54	3.41	0.68	379	76
	1944	2046	25	20	0.57	2.05	14.15	4.8	0.57	418	212
	1949	2298	15	8	0.41	16.6	36.16	16.28	7.99	418	172
	1958	2436	52	46	0.55	9.64	25.46	10.53	4.69	421	179

^a mg HC/g rock; ^bmg CO₂/g rock; ^c mg HC/g TOC; ^d mg CO₂/g TOC; A* distance to nearest diábase; A** thickness of diabase

4.2. Rock-Eval pyrolysis

The Rock-Eval pyrolysis results showed high S₁ relatively S₂ values in all samples of the wells (Table 1). The Tmax °C values are mostly lower than 435 °C, indicating immature stage of the organic matter except for the 1917 sample of the BP-77 well (Table 1) with a Tmax °C value of 442 °C (mature level of maturity). The HI in the BP-77 well samples range between 102 to 391 mg HC/g TOC, in the BP-59 well samples vary from 203 to 330 mg HC/g TOC and in the BP-22 well samples vary from 76 to 212 mg HC/g TOC (Table 1).

The HI values in many samples of the wells are comprised by type II and III kerogen (Table 1), result of a mixture of organic matter from marine and terrestrial origin.

4.3 Vitrinite reflectance

The vitrinite reflectances in the BP-77 well vary from 0.52 to 0.63 % Rrandom (Table 1), in the BP-59 samples range from 0.51 to 0.57 % Rrandom and in the BP-22 well vary from 0.41 to 0.57 % Rrandom (Table 1).

It was verified that the samples are immature < 0.5 % Rrandom to low mature stage with values > 0.5 % Rrandom.

4.4 Mineralogy

The semi-quantitative data of the X-Ray diffraction analyzes showed that the samples are comprised by minerals like quartz, phyllosilicates (mica/muscovite and chlorite), clay mineral (kaolinite), plagioclase, pyrite, talc, hematite, gypsum and calcite with the percentage distributed precisely in this order (Table 2). The mica/muscovite, quartz, chlorite and kaolinite are dominant minerals in all samples (Table 2). The BP-77 well has an average value of 35.15% mica/muscovite, 23.13% quartz and 16.63% chlorite. For the BP-59 well, the mica/muscovite represents 39.2% of the average value, 19.95% quartz, 20% chlorite and 10.1% kaolinite. The BP-22 well has an average value of 39.33% mica/muscovite, 25% quartz and 15.5% chlorite. It is important to note that the kaolinite occurs in many samples of the wells except in 1904, 1908 and 1913 samples (BP-77 well), 1949 and 1958 samples (BP-22 well), Table 2.

Table 2: Semi-quantitative x- ray diffraction analysis of the samples.

Well	Sample	Qtz (%)	Mica (%)	Plag (%)	Chl (%)	Pyrit (%)	Kaol (%)	Gyp (%)	Talc (%)	Hem (%)	Calc (%)
BP-77	1904	40.3	31.6	7.1	21	-	-	-	-	-	-
	1908	10.9	55.3	-	7	3	-	-	23.9	-	-

	1013	17.9	18	-	16.2	4.6	-	23.1	20	-	-
	1917	23.4	35.7	14.8	18.3		7.8	-	-	-	-
BP-59	1921	15.9	61.5	-	10.1	-	10	-	2.5	-	-
	1929	16.2	35.7	-	34.4	2.4	11.3	-	-	-	-
	1937	26.2	26.4	24	13.4	-	10	-	-	-	-
	1940	21.5	33.2	12.4	22.1	-	9.1	-	-	1.7	-
BP-22	1941	18	52	-	17	2	11	-	-	-	-
	1944	16.5	39	-	15.2	-	17	-	12.3	-	-
	1949	15.5	32.5	33	15.8	-	-	-	-	-	3.2
	1958	50.2	33.8	-	14	-	-	-	-	2	-

Qtz- quartz; Plag- plagioclase; Chl- chlorite; Pyrit- pyrite; Kaol- kaolinite; Gyp- gypsum; Hem- hematite; calc- calcite

4.5. Ash yields and moisture content

Many samples have high ash yields reaching over 90% (1904 and 1917 samples from BP-77 well), 1921 sample (BP-59 well), and 1944 sample from BP-22 well. The average values per well reach 88% for BP-77 well, 85% for BP-59 well, and 79% for BP-22 well respectively (Table 3).

In the BP-77 well the 1913 sample showed a relatively high moisture content of 2.4 wt.%, with an average value of 1.5 wt.% for the well. In the BP-59 well the highest moisture content was determined for the 1937 sample (4.3 wt.%), with an average moisture content of 2.1 wt.% for the well. In the BP-22 well the highest moisture content of 3.8 wt.% was determined in the 1958 sample (Table 3), with 2.1 wt.% on average in the well.

Table 3: Ash yields and moisture contents in samples from wells BP-77, BP-59, BP-22

Well	Sample	Depth (m)	Ash yields (%)	Moisture contents (%)
BP-77	1904	1857	91.49	0.8
	1908	1929	86.67	1.9
	1913	2004	80.85	2.4
	1917	2307	93.42	0.9
BP-59	1921	1713	94.13	0.9
	1929	2082	88.70	1.3
	1937	2223	79.81	4.3
	1940	2268	81.20	2.0
BP-22	1941	1956	78.55	0.9
	1944	2046	91.75	1.1
	1949	2298	66.45	2.6
	1958	2436	78.50	3.8

4.6. Gas adsorption test

All adsorption tests performed demonstrate similar trends, where the volumes of adsorbed gas increase proportionally with pressure at a constant temperature of 45 °C and posteriorly decreases gradually (Table 4a). It was expected from experiments that the maximum value of adsorbed gas would be proportional to the maximum value of the pressure exerted during the adsorption test, this is, the maximum amount of gas had already been adsorbed hence the decrease in values.

The samples 1904, 1908, and 1913 from BP-77 well (Table 4a) have relatively higher values of adsorbed gas relative to the 1917 sample. In the 1908 sample (Table 4a), the maximum volume of adsorbed gas was determined as 1.292 cm³/g at 19.52 Mpa.

In the 1904 sample, the maximum pressure of 20.61 P (Mpa) also adsorbed the maximum volume of gas (0.816 cm³/g). In well PB-77, low values of adsorbed gas were found for the 1917 sample with a minimum of 0.093 cm³/g and a maximum of 0.474 cm³/g (Table 4a).

Table 4a: Variation of gas adsorption with pressure in samples from the BP-77 well

1904		1908		1913		1917	
P	CH4	P	CH4	P	CH4	P	CH4
(Mpa)	cm ³ /g	(Mpa)	cm ³ /g	(Mpa)	cm ³ /g	(Mpa)	cm ³ /g
0.99	0.113	0.79	0.172	1.45	0.137	1.19	0.093
1.84	0.196	1.51	0.293	2.73	0.255	2.75	0.195
2.56	0.259	2.15	0.390	3.83	0.344	3.58	0.241
3.12	0.307	2.81	0.489	4.73	0.415	4.34	0.282
6.27	0.488	4.73	0.697	7.12	0.553	8.00	0.399
7.93	0.569	6.36	0.849	9.08	0.643	9.97	0.440
9.19	0.629	8.05	0.980	10.66	0.698	11.74	0.463
10.12	0.658	9.10	1.049	11.88	0.741	12.85	0.467
12.82	0.721	11.66	1.155	14.99	0.780	13.66	0.473
14.92	0.760	13.75	1.223	17.46	0.803	14.27	0.473
16.48	0.784	15.39	1.276	19.40	0.814	14.69	0.474
18.84	0.810	17.71	1.284	20.89	0.810	17.58	0.450
20.61	0.816	19.52	1.292			19.54	0.430
		21.01	1.288			21.00	0.421

At the BP-59 well, the 1929 and 1940 samples indicate greater volumes of adsorbed gas compared to 1921 and 1937 samples. The minimum value of adsorbed gas determined for the 1929 sample is 0.280 cm³/g and the maximum is 1.217 cm³/g, whereas the 1940 sample has a minimum value of adsorbed gas of 0.532 cm³/g at 2.13 Mpa of pressure and a maximum of 1.629 cm³/g at a pressure of 15.83 P (Mpa). In well BP-59, low values of adsorbed gas were

determined for the 1921 and 1937 samples. It is important to note that in many samples the maximum pressure exerted did not result in the maximum values of adsorbed gas (Table 4b). The adsorbed gas increases proportionally with pressure, and posteriorly, the volume of gas decreases inversely with the increase of pressure (Table 4b).

Table 4b: Variation of gas adsorption with pressure in samples from the BP-59 well

1921		1929		1937		1940	
P	CH4	P	CH4	P	CH4	P	CH4
(Mpa)	cm3/g	(Mpa)	cm3/g	(Mpa)	cm3/g	(Mpa)	cm3/g
1.72	0.182	1.30	0.174	2.13	0.532	1.41	0.280
2.59	0.257	3.08	0.358	3.67	0.806	2.69	0.467
3.33	0.316	4.05	0.441	4.78	0.982	4.21	0.645
4.03	0.367	5.01	0.512	5.47	1.079	5.27	0.754
7.33	0.511	5.64	0.554	6.03	1.147	6.02	0.825
9.57	0.578	6.12	0.580	6.48	1.204	6.52	0.867
10.95	0.605	6.50	0.600	6.79	1.244	6.89	0.897
12.02	0.619	9.43	0.691	7.03	1.269	7.15	0.922
14.83	0.612	11.53	0.717	9.12	1.419	9.47	1.045
17.27	0.609	13.05	0.729	10.89	1.506	11.79	1.119
19.09	0.594	14.08	0.721	12.36	1.565	13.46	1.161
20.45	0.582	14.93	0.729	13.65	1.600	14.67	1.191
		15.55	0.723	14.61	1.613	15.55	1.196
		15.98	0.722	15.28	1.618	16.20	1.207
		16.33	0.722	15.83	1.629	16.67	1.214
		18.74	0.672	16.24	1.622	17.00	1.217
		20.78	0.624	18.97	1.592	19.51	1.196
				21.12	1.549	21.62	1.176

In the BP-22 well, the gas sorption experiments of the samples have a similar pattern to the adsorption curves from the samples of the BP-77 and BP-59 wells, where the pressure and sorption have a positive correlation and the maximum pressure did not result in the maximum values of adsorbed gas, except for the 1941 sample (Table 4c). The 1941 sample had the highest volume of gas adsorbed, followed by 1958 relative to the remaining samples. In the 1941 sample, the maximum pressure of the 21.55 Mpa adsorbed the maximum value of gas of 1.564 cm³/g. The 1949 sample show the lowest values of adsorbed gas (Table 4c). In the 1949 sample, the minimum value of adsorbed gas was 0.042 cm³/g at 1.24 Mpa and the maximum was 0.181 cm³/g at a pressure of 8.02 Mpa (Table 4c).

Table 4c: Variation of gas adsorption with pressure of samples from the BP-22 well

1941		1944		1949		1958	
P	CH4	P	CH4	P	CH4	P	CH4
(Mpa)	cm ³ /g	(Mpa)	cm ³ /g	(Mpa)	cm ³ /g	(Mpa)	cm ³ /g
2.66	0.550	1.17	0.122	1.24	0.042	1.30	0.149
4.37	0.807	2.34	0.200	2.40	0.083	2.46	0.263
5.47	0.953	3.43	0.258	3.48	0.116	3.54	0.358
6.19	1.040	4.45	0.310	4.50	0.143	4.55	0.433
9.35	1.271	5.36	0.340	5.45	0.165	5.51	0.496
11.40	1.390	6.28	0.375	6.35	0.169	6.41	0.552
12.76	1.458	7.14	0.391	7.21	0.180	7.26	0.595
13.66	1.498	7.91	0.412	8.02	0.181	8.07	0.638
17.21	1.536	8.64	0.424	8.79	0.175	8.83	0.661
19.74	1.551	9.39	0.433	9.52	0.167	9.56	0.692
21.55	1.564	10.10	0.449	10.17	0.149	10.40	0.712
		10.78	0.453	10.84	0.152	11.19	0.714

11.44	0.448	11.48	0.137	11.91	0.728
12.06	0.450	12.09	0.129	12.63	0.737
12.67	0.439	13.25	0.130	13.33	0.724
13.24	0.448	14.32	0.126	13.99	0.725
13.76	0.437	15.31	0.102	14.63	0.715
14.26	0.447	16.23	0.098	15.24	0.693
14.75	0.446	17.02	0.109	15.82	0.706
15.26	0.418	17.43	0.106	16.38	0.688
15.76	0.409	17.79	0.113	16.91	0.695
16.23	0.417	18.18	0.113	17.43	0.660
16.69	0.396	18.91	0.103	17.92	0.671
17.13	0.369	19.26	0.129	18.40	0.647
17.56	0.362	19.59	0.144	18.85	0.631
17.98	0.371	19.91	0.149	19.29	0.638
18.38	0.366	20.23	0.141	19.70	0.640
18.78	0.343			20.10	0.618
19.15	0.332			20.48	0.605
19.48	0.327			20.84	0.588

4.7. Relationship between TOC content and adsorbed gas

In the BP-77 well, the samples with relatively high TOC contents (1904, 1908 and 1913) also have the highest values of adsorbed gas (Table 5 and Fig. 6). The 1917 sample, with a relatively low TOC content (1.65 wt.%), also presents the lowest value of adsorbed gas (Table 5). In the BP-59 well, the volume of adsorbed gas increases proportionally with TOC content (Table 5 and Fig.6). The 1940 sample with highest TOC content (4.67 wt. %) also shows the highest value of adsorbed gas (1.332 cm³/g), followed by the 1929 sample with a TOC content of 4.13 wt.% and a value of adsorbed gas of 0.966 cm³/g (Table 5). The 1921 sample from BP-59 well with a relatively low TOC content (1.57 wt.%) also shows a low value of adsorbed gas (0.486 cm³/g), (Table 5).

In the BP-22 well samples 1944, 1949, and 1958 (Table 5 and Fig. 6), despite having relatively high TOC contents indicate low values of adsorbed gas. The 1949 sample with a TOC content of 16.6 wt.% indicate a very low value of adsorbed gas (0.132 cm³/g). The same is true for the 1958 sample with a TOC content of 9.64 wt.% and 0.612 cm³/g of adsorbed gas. Sample 1941 from well BP-22 show a regular adsorption pattern with highest adsorption of 1.238 cm³/g and 2.82 wt.% of TOC content (Table 5).

Table 5: Variation of gas adsorption with TOC content, % Rrandom and HI of the wells

Well	Sample	Depth (m)	% Random	TOC (wt.%)	HI ^c	Ash yields (%)	Moisture content (%)	CH ₄ (cm ³ /g) ^e	CH ₄ (cm ³ /g) ^f
BP-77	1904	1857	-	1.77	320	91.49	0.8	0.547	0.113-0.816
	1908	1929	0.52	2.94	140	86.67	1.9	0.888	0.172-1.292
	1913	2004	0.63	4.24	102	80.85	2.4	0.583	0.137-0.814
	1917	2307	-	1.65	391	93.42	0.9	0.379	0.093-0.474
BP-59	1921	1713	-	1.57	288	94.13	0.9	0.486	0.182-0.612
	1929	2082	0.51	4.13	203	88.70	1.3	0.966	0.280-1.217
	1937	2223	-	1.88	330	79.81	4.3	0.604	0.174-0.729
	1940	2268	0.57	4.67	248	81.20	2.0	1.332	0.532-1.629
BP-22	1941	1956	0.57	2.82	76	78.55	0.9	1.238	0.550-1.564
	1944	2046	0.57	2.05	212	91.75	1.1	0.380	0.122-0.453
	1949	2298	0.41	16.6	172	66.45	2.6	0.132	0.042-0.181
	1958	2436	0.55	9.64	179	78.50	3.8	0.612	0.149-0.737

^eaverage values per sample; ^fminimum and maximum values per sample

5. Discussion

5.1. Variation of gas adsorbed with pressure

The sorption experiments of samples showed a positive variation of adsorbed gas with pressure (Fig. 6a, 6b and 6c). However, at pressures around 10 to 15 MPa, the samples stabilize or experienced a decrease in the adsorbed gas towards the higher pressures with a constant temperature of 45 °C. The increase of adsorbed gas proportionally with pressure was also described by Zhang et al. (2012) applying different temperatures (35.4 °C, 50.4 °C and 65.4 °C). Similar results were reported by Zheng et al. (2019) showing that the adsorption volume increases gradually with pressure enhance.

The isotherms of the present study indicate that the maximum volume of adsorbed gas was not reached under the maximum pressure as recognized in samples from BP-59 and BP-22 wells, probably because the maximum amount of adsorbed gas had already been reached at a certain pressure level before (10 to 15 MPa) and hence, as the pressure increased the gas adsorbed expelled gradually from the porous rock until the end of the experiment. However, there is a general linear trend of increase in the gas adsorption with pressure, despite a slight decrease at higher pressures. Such behavior corroborates with data from Weniger et al. (2010) and Zhang et al. (2012; 2017).

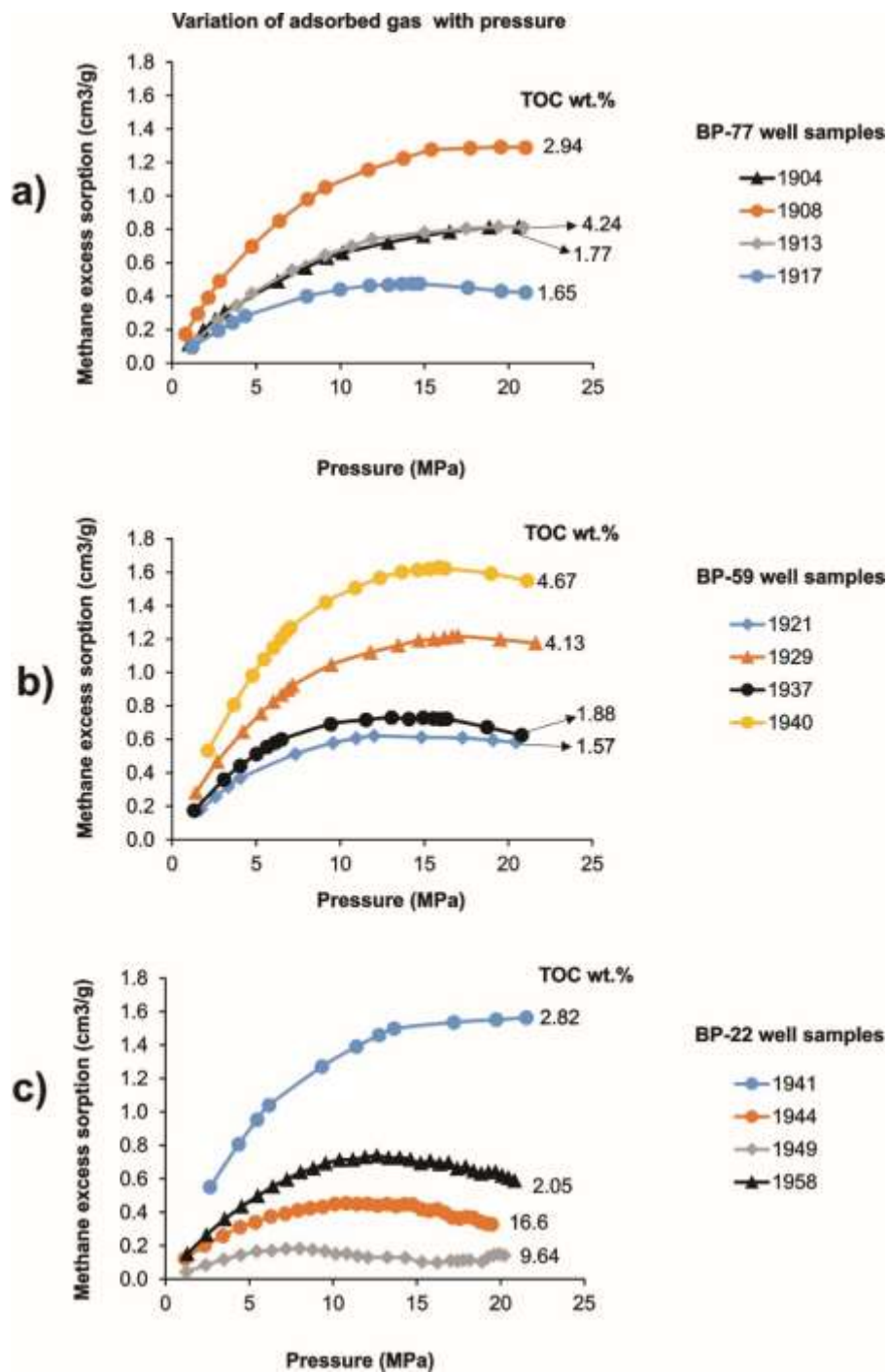


Figure 6: Variation of adsorbed gas with the pressure for sample collected from wells BP-77, BP-59, BP-22.

5.2. Effect of TOC content on gas adsorption

It was noted that in most samples from the BP-77 and BP-59 wells the adsorbed gas volume increase proportionally with TOC content.

Exceptions are samples 1949 and 1958 from the BP-22 well (Table 5 and Figs. 6c, 7a), which indicate very low gas adsorption capacity despite having relatively high TOC contents. It was verified that these samples are located close to igneous intrusion, 15 and 52 m respectively (Table 1). This pattern can be related to decrease in micropores reported by Kalkreuth et al. (2020). These authors verified the gas desorption values decreased in samples located within 10 m distance to the diabase in carbonaceous shale the.

Chareonsuppanimit et al. (2012), in studies of the adsorption capacity of coal and shales, stressed that the lower organic carbon content and higher ash yields in shales resulted in reduced gas adsorption. Similar results were also described by Zhang et al. (2012) and Heller and Zoback (2014).

Heller and Zoback (2014) showed in their study that samples with modest TOC content had a higher gas adsorption capacity and others with higher TOC content that showed less gas adsorption capacity. At this point the low gas adsorption capacity of these samples are not well understood, but may be related to a decrease of microporosity due to contact with igneous intrusions (Jiang et al, 2011, Kalkreuth et al., 2008 and 2013 in press).

Shales typically adsorb considerably less gas than other carbonaceous adsorbents (Lu et al., 1993; Weniger et al., 2010) because the TOC content is low compared to other type of organic matter e.g. coal. In general, the TOC content significantly controls the methane sorption capacity, a fact corroborated by Ross and Bustin (2007; 2009) and Zhang et al. (2012).

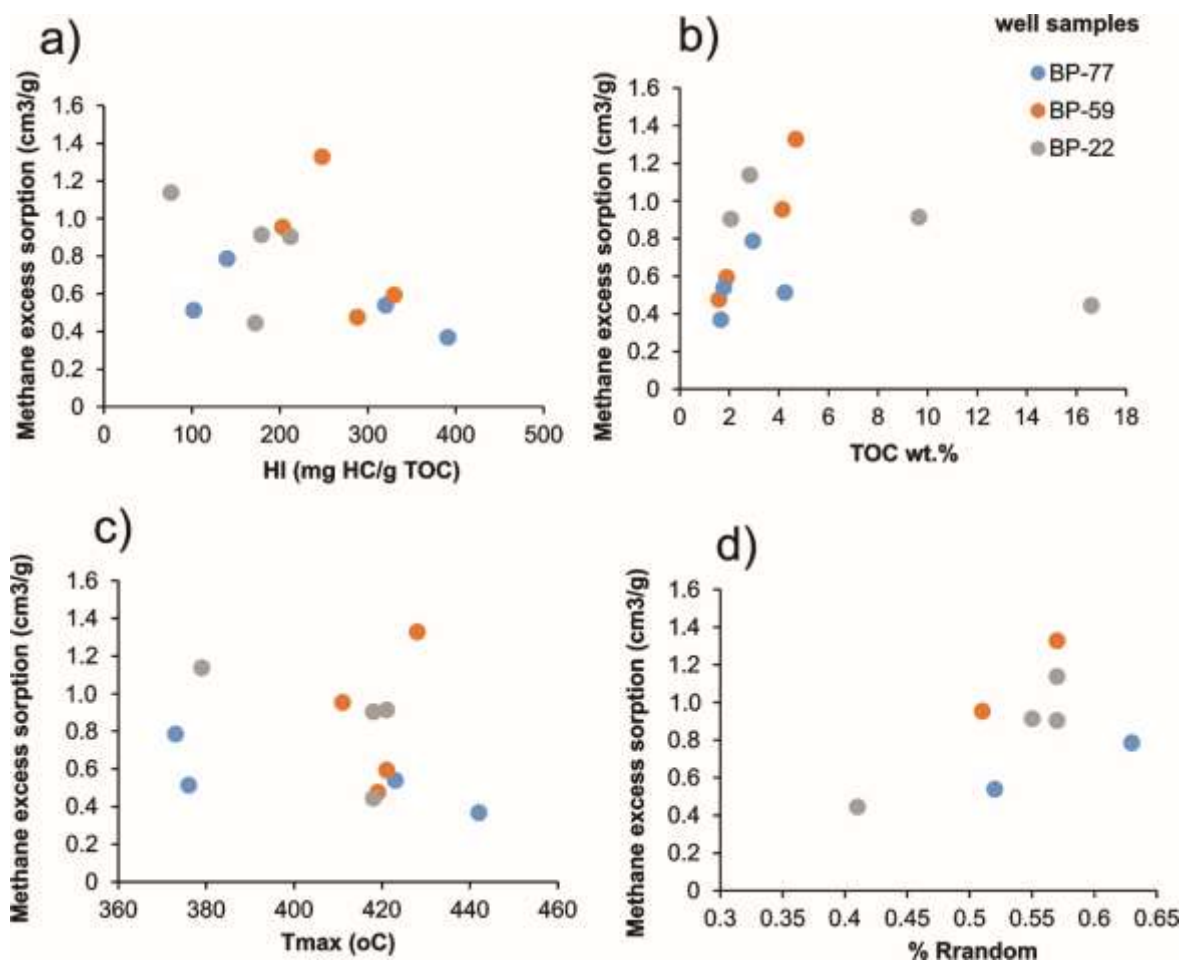


Figure 7: Variation of gas adsorption with TOC (a); HI (b); Tmax °C (c) and % Rrandom (d) for samples collected from BP-77, BP-59 and BP-22 wells.

5.3. Effect of organic matter type on gas adsorption

It was noted that many samples with HI values indicative for type II/III kerogen show relatively high values of adsorbed gas. The samples of the BP-77 well have a variation of adsorbed gas between 0.379 cm³/g to 0.888 cm³/g, with HI values varying from 102 to 391 mg HC/g TOC respectively (Table 5). In the BP-59 well, the adsorbed gas varies between 0.486 to 1.332 cm³/g and HI variations between 203 to 330 mg HC/g TOC. For the BP-22 well, the values of adsorbed gas varies between 0.132 to 1.238 cm³/g, with HI varying between 76 to 212 mg HC/g TOC (Table 5).

The 1917 sample from BP-77 well has a different pattern compared to the other samples, with a HI value representing kerogen type II (391 HC/g TOC) associated with a low value of adsorbed gas (0.379 cm³/g), (Table 5).

According to the data, the evaluation of the type of organic matter compared to the gas adsorption capacity suggests an inverse relationship (gas adsorption capacity increases with decrease of HI) between these two parameters, as shown in many samples in this paper (Table 5 and fig. 7b). For example, the 1917 sample from BP-77 well has a low value of gas adsorbed (0.379 cm³/g) and a HI of 391 mg HC/g TOC. For BP-59 well samples, the gas adsorption increases with the decrease of the HI. The BP-22 well samples have lower values of gas adsorption than the remaining samples of the other wells (Fig. 7b).

In general, the lower HI may provide high gas adsorption capacity due to the cracking of kerogen and increase of aromaticity. This concept is corroborated by Zhang et al. (2012) suggesting that the lower HI provides high gas adsorption capacity due to cracking of kerogen that contributes to decrease the moisture contents allowing the porous space previously filled by moisture is replaced by gas.

Zhang et al. (2012), in an analysis of the effect of organic matter type on gas adsorption, showed that the kerogen type I and II presented low values of gas adsorption relatively the type III. The aromatic-rich kerogens (type III) may have a stronger affinity with methane than kerogens containing more aliphatic organic matter (kerogen I, II). This means that differences in organic matter type can have a great influence on gas adsorption in organic-rich shales (Zhang et al., 2012).

5.4. Effect of the thermal maturation of organic matter on gas adsorption

The vitrinite reflectances of the samples are lower than 1.0 % R_{random} varying from immature (< 0.5 % R_{random}) to mature (> 0.5 % R_{random}). The T_{max} °C values are lower than 435 °C (immature), except for the 1917 sample of the BP-77 well with T_{max} °C of 442 °C indicating a mature stage of the organic matter (Table 1, figs. 7c and 7d). In general, the reflectance of vitrinite corroborates the values of T_{max} °C whose majority of samples rather indicate immaturity.

The observed major contribution of vitrinite and inertinite macerals to the organic matter and the level of thermal maturation of the samples are believed to contribute to the aromaticity and to increase the gas adsorption capacity of the shales rich in organic matter. The affinity of CH₄ for vitrinite might be due to a relatively high internal surface area associated with the higher micropore capacities in vitrinites (Crosdale et al., 1998; Unsworth et al., 1989). Liu et al. (2020) suggest that two factors in the maceral compositions may influence the adsorption capacity: one is the contribution of maceral composition, such as molecular structures and functional groups, and the other is related to the structure of the maceral (pore characteristics).

The results of the 1949 sample from well BP-22, indicate a low value of vitrinite reflectance (0.41 % R_{random}) and a low average value of gas adsorption (0.132 cm³/g), that agrees with the findings by Zhang et al. (2012), who reported that the gas sorption capacity is higher in shales with higher thermal maturity. Rani et al., (2019) suggest that during the process of thermal maturation, the increasing aromaticity of the kerogen increases the methane adsorption capacity

in shales. In most of the samples from the present study, the T_{max} °C values indicate immaturity of the organic matter.

Mastalerz et al. (2013) suggest that the trend found in this study is a result of prior pore filling by oil or solid bitumen that reduced the available open pore space and restricted gas flow from early mature to late mature stage. Additionally, Zhang et al. (2012) considers that the effect of kerogen type and thermal maturity on gas sorption in shales is unclear, and a quantitative model is not available to constrain these features under shale-gas reservoir pressure and temperature conditions.

In general, our data suggest that TOC content, type of organic matter, and thermal maturity represent important factors influencing the gas adsorption capacity of shales, which is supported by the studies of Zhang et al. (2012), and Ross and Bustin (2009).

5.5. Influence of mineralogy, ash yields and moisture contents on gas adsorption

The samples present high ash yields of the mineral matrix of the rock that affect negatively the gas adsorption capacity. Weniger et al. (2010), observed similar results in carbonaceous shales and coal of the Parana Basin (Brazil) a linear decrease of the maximum sorption capacity of methane with increasing mineral matter content from the CBM-001-ST-RS well.

The occurrence of calcite, pyrite and hematite contribute to ash yields levels as determined in all samples influencing negatively the gas adsorption capacity. Additionally, the presence of clay minerals with a considerable percentage such as kaolinite can contribute to high levels of moisture (e.g. 1929 to 1940, BP-59

well) because they are hydrated silicates of Al, Fe, and Mg, thus conditioning the gas adsorption capacity on shales. According to Fan et al. (2014), the clay minerals such as the kaoline contributes to decrease the methane adsorption capacity. The same concept is corroborated by Li et al. (2016), indicating that clay minerals are strongly hydrophilic with a water film bound on its surface, significantly reducing gas sorption capacity.

The moisture contents associated with high ash yields, as previously shown in Table 5, is an essential factor that negatively affect the gas adsorption capacity, as also described by Rodrigues (1997), Ross and Bustin (2009) and Li et al. (2016).

According to Zhang et al. (2012), moisture mainly occupies the surface sites of hydrophilic clay minerals, causing these particles to swell and block pore throats, which would reduce porosity-permeability and restrict access to active sites. Moisture content is thus crucial in gas-shale reservoir systems analyses because the amount and distribution of water can limit the volume of adsorbed and free gas and relative permeability/diffusivity of the rock.

Additionally, Mavor et al. (1990) suggests that 1% of moisture may reduce the adsorption capacity by 25%, and 5% of moisture results in a loss of adsorption capacity of 65% (Lama and Bodziony, 1996). For Weniger et al. (2010), the maximum sorption capacity for methane in coal and carbonaceous shale of the southern Parana Basin decreases by 0.009 mmol/g (0.204 cm³/g) for each 1% increase in ash yield. The effect of moisture on the adsorption capacity in shales has also been demonstrated by studies of Krooss et al. (2002), Bush et al. (2006), Mastalerz et al. (2013), Zheng et al. (2019), Rani et al. (2019).

6. Conclusions

The study on the gas adsorption capacity of shales from the Pimenteiras Formation allows the following conclusions:

1 - The capacity of gas adsorption of shales in general increases with increasing pressure until 15 Mpa, from where the sorption capacities reach a constant trend or show a slight decrease.

2 - The capacity of gas adsorption increases with the increase of the TOC content, as observed in most of the samples.

3 - The samples present kerogen types II and III, indicating a mixture of organic matter derived from marine and continental origin. These types of kerogen, mainly type III, contributes to the aromaticity providing high gas adsorption capacity. Many samples characterized by relatively low HI showed high gas adsorption capacity.

4 - The samples are classified as immature to mature, according to vitrinite reflectance and Tmax °C data.

5 - The clay minerals contributed to high ash yields and moisture contents in the samples, influencing negatively the gas adsorption capacity in the samples from the Pimenteiras Formation.

6 - The results showed that the organic-rich shales of Pimenteiras Formation had good indicators of gas adsorption capacity, corroborating with the TOC content and type of organic matter, characterized by the presence of vitrinite and inertinite macerals. However, the thermal maturity parameters showed mostly immature conditions throughout the basin.

7 - Future studies have to include the testing of more samples from different wells covering other regions of the basin, and to study porosity and permeability to evaluate their effects on the gas adsorption capacity.

Acknowledgments

Brazil's National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) is acknowledged for institutional collaboration, for the liberation of the sample material and for providing the composite profiles of the wells.

The Geological Survey of Denmark and Greenland, Laboratory of organic Geochemistry and Petrology, Copenhagen- Denmark is thanked for Rock-Eval pyrolysis analysis.

The Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for giving a PhD scholarship to the first author.

The Gasbras project provided opportunity to work with Shale Gas in the Parnaíba Basin and giving a DTI scholarship.

References

ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011, Composite Profiles, Parnaíba Gas Natural, Brazil.

Andrade, C.L.N. 2015. Arcabouço Palinoestratigráfico e Geoquímica Orgânica da Formação Pimenteiras (Devoniano), na Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, Brasil. Ph.D. Thesis (Tese de Doutorado em Geologia), Universidade Federal da, Salvador, Bahia, Brazil.

Andrade, C.L.N, Cardoso, T.R.M, Santos, R.R., Dino, R., Machado, A.J., 2020. Organic facies and palynology from the middle to late Devonian of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*,99, 102481.

Araújo, D.B., 2015. Bacia do Parnaíba, Relatório, Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos SDB, Brasil 13ª Rodada de Licitações de Petróleo e Gás, Relatório, ANP, Brasil, Dezembro.

American Society for Testing and Materials (ASTM) international, 1996. ASTM D3173-87 Standards, Test Method for Moisture in the Analysis sample of Coal and Colke, ASTM, West Conshohocken, United States.

ASTM D7708-11, 2011. Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite dispersed in sedimentary rocks: Annual book of ASTM standards: Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Gaseous fuels, coal and coke. sec. 5. v. 5.06: ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 823-830.

ASTM D7708-14, 2014. Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite dispersed in sedimentary rocks: West Conshohocken, Pennsylvania, ASTM International, doi: 10.1520/D7708-14.

Bhowmik, S., and Dutta, P., 2019. A study on the effect of gas shale composition and pore structure on methane sorption. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 144-156.

Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C.R., Vidotti, M., Gonçalves, J.H. 2003. Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira-Sedimentary Basins of the Brazilian Continental Margin. In: Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C.R., Vidotti, M.,

Gonçálves, J.H (eds.) Geology, Tectonics and Mineral Resources of Brazil, Text, Maps & GIS. Brasil: CPRM, pp. 87-94.

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

Chareonsuppanimit, P., Mohammad, S.A., Robinson Jr, R.L., Gasem K.A.M. 2012. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling, *International Journal of Coal Geology*, 95, 34-46.

Chen, L., Zuo, L., Jiang, Z., Jiang, S., Liu, K., Tan, J., Zhang, L. 2019. Mechanisms of shale gas adsorption: Evidence from thermodynamics and kinetics study of methane adsorption on shale. *Chemical Engineering Journal* 361, 559-570.

Cioccari, G.M., Mizusaki, A.M.P. 2019. Sistemas Petrolíferos Atípicos nas Bacias Paleozoicas Brasileiras - Uma Revisão (Atypical Petroleum Systems In Brazilian Paleozoic Basins - A Review). *Geociencias* 38 (2), 367-390.

Crosdale, P.J., Beamish, B.B., Valix, M. 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology* 35, 147-158.

Desta, M.B. 2013. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (Eragrostis tef) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics* 6 p, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/375830>.

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

Fan, E., Tang, S., Zhang, C., Guo, Q., Sun, C. 2014. Methane sorption capacity of organics and clays in high-over matured shale-gas systems, *Energy Exploration and Exploitation* 32 (6), 927-942.

Heller, R., Zoback, M. 2014. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples, *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources* 8,14-24.

Góes, A.M.O., Feijó, F.J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v.8, n. 1, pp. 57-67.

Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad A.L. 2007. "Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, no. 3, pp. 819-825.

IUPAC .1997. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0- 9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

Jiang, J., Cheng, Y., Wang, L., Li, W., Wang, L. 2011. Petrographic and geochemical effects of sill intrusions on coal and their implications for gas outbursts in the Wolonghu Mine, Huaibei Coalfield, China. *International Journal of Coal Geology* 88, 55-66.

Kalkreuth, W., Holz, M., Casagrande, J., Cruz, R., Oliveira, T., Kern, M., Levandowski, J., Rolim, S. 2008. O potencial de Coalbed Methane (CBM) na jazida da Santa Terezinha - modelagen 3D e avaliação do poço de exploração CBM001-STRS. *Revista Brasileira de Geociências*, 38, 3-17.

Kalkreuth, W., Holz, M., Levandowski, J., Kern, M., Casagrande, J., Weniger, P., Krooss, B. 2013. The Coalbed Methane (CBM) Potential and CO₂ Storage Capacity of the Santa Terezinha Coalfield, Paraná Basin, Brazil - 3D Modelling, and Coal and Carbonaceous Shale Characteristics and Related Desorption and Adsorption Capacities in Samples from Exploration Borehole CBM001-ST-RS. *Energy Exploration and Exploitation*, 31, (4), 485-527.

Kalkreuth, W., Levandowski, J., Weniger, P., Krooss, B., Prissang, R., Lima da Rosa, A. 2020. Coal Characterization and Coalbed Methane (CBM) Potential of the Chico - Lomã Coalfield, Paraná Basin, Brazil – Results from Exploration Borehole CBM001- CL - RS, *Energy Exploration & Exploitation*, 1-72.

Kim, A., 1977. Estimating methane content of bituminous coalbeds from adsorption data. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 8245, USA.

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

Lama, R.D. and Bodziony, J. 1996. Outburst of Gas Coal and Rock in Underground Coal Mines R.D. Lama and Associates, *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*, ISSN: 1389-5265 (Print) 1744-5000.

Levandowski, J.H. 2013. Características petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM 001- CL-RS, Jazida Chico Lomã e sua relação com Coalbed methane associado, Ph.D. Thesis (Doutorado em Geologia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.

Liu, L., Jin, C., Li, L., Xu, C., Sun, P., Meng, Z., An, L., 2020. Coalbed methane adsorption capacity related to maceral compositions, *Energy Exploration and Exploitation*, Vol. 38 (1), 79-9.

Li, J., Li X., Wang, X., Li, Y., Wu, K., Shi, J., Yang, L., Feng, D., Zhang, T., Yu, P. 2016. Water distribution characteristic and effect on methane adsorption capacity in shale clay. *International Journal of Coal Geology*, 159,135-154.

Lu, X., Li, F.C., Watson, A.T. 1993. Adsorption Measurements in Devonian Shales, SCA Conference paper Number 9302.

Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Drobniak, A., Chen, Y. 2013. Porosity of Devonian and Mississippian New Albany Shale across a maturation gradient: Insights from organic petrology, gas adsorption, and mercury intrusion, *AAPG Bulletin*, v. 97, no. 10, pp. 1621-1643.

Mavor, M.J., Owen, L.B., Pratt, T.J. 1990. Measurement and evaluation of coal sorption isotherm data, SPE 20728, SPE 65th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, September 23 - 26.

Milani, E.J., Zalán, P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America, *Episodes*, Vol. 22, no. 3: 199-204.

Milani, E.J., Brandão, J.A.S. L., Zalán, P.V., Gamboa, L.A.P. 2001. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas, *Brazilian Journal of Geophysics*, Vol. 18 (3), 351-396.

Miranda, F.S., 2014. Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional Petroleum System, Parnaíba Basin. In: *International Conference & Exhibition, Istanbul, Turkey, AAPG, September, 14-17.*

Miranda, F.S., Vettorazzi, A.L., Cunha, P.R.C., Aragão, F.B., Michelon, D., Caldeira, J.L., Porsche, E., Martins, C., Ribeiro, R.B., Vilela, A.F., Corrêa, J.R., Silveira, L.S. Andreola, K., 2018. Atypical igneous-sedimentary petroleum systems of the Parnaíba Basin, Brazil: seismic, well logs and cores, Geological Society, London, Special Publications, 472 (1), 341-360.
<http://dx.doi.org/10.1144/SP472.15>

Misture, S.T., Snyder, R.L. 2001. X-ray Diffraction, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), 9799-9808, from: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01778-2>.

Quadros, M.L.E. 1996. Estudo Tectono-Sedimentar da Bacia de Jaibaras, na Região Entre as Cidades de Pacujá e Jaibaras, Noroeste do Estado do Ceará, Ph.D. Thesis (Tese Doutorado em Geologia), Universidade Federal do Pará, Belém, Brazil.

Potter, J., Stasiuk, L.D., Cameron, A.R., 1998. A Petrographic Atlas of Canadian Coal Macerals and Disperse Organic Matter, Canadian Society for Coal Science and Organic. In: Potter, J., Stasiuk, L., D., Cameron, A.R., Petrology Geological Survey of Canada (Calgary) Canmet Energy Technology Centre, Calgary, Canada, pp. 1-105.

Rani, S., Padmanabhan, E., Prusty, B. 2019. Review of gas adsorption in shales for enhanced methane recovery and CO₂ Storage, Journal of Petroleum Science and Engineering 175, 634-643.

Rodrigues, R. 1995. A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba. Ph.D. Thesis (Tese de Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.

Rodrigues, C.F.A. 1997. Isotérmicas de Adsorção de Metano pelo carvão, Universidade do Porto, Relatório, Porto, Portugal.

Ross, D.J.K., Bustin, R.M. 2007. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada, Bulletin of Canadian Petroleum Geology 55 (1), 51-75.

Ross, D.J.K., Bustin, R.M. 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs, Marine and Petroleum Geology, 26, 916-927.

Sousa, M.A. 1996. Regional Gravity Modelling and Geohistory of the Parnaíba Basin (NE Brazil). Ph.D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, UK.

Souza, A.C.B., Esteves, M.C.B. Junior, D.R.N., Lima, N.O., Silva, A.R.C. 2017. Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não convencional Inorganic and organic geochemistry of the shales from Pimenteiras Formation: implications for an unconventional petroleum system, Revista do Instituto de Geociências – USP, Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 17, n. 4, pp. 45-60.

Souza, A.A.C., Sousa E.S., Rocha, M.S., Junior, G.R.S., Souza I.V.A.F., Brito, A.S., Souza, A.A., Lopes J.A.D., Nogueira, A.C.R., Lima, S.G., 2020. Aliphatic and aromatic biomarkers in source rocks from Pimenteiras Formation of Devonian age: Distribution and paleoenvironment significance. Journal of South American Earth Sciences, 102493.

Tang, X., Ripepi, N. 2016. Temperature-dependent Langmuir model in the coal and methane sorption process: Statistical relationship, Society for Mining, Metallurgy & Exploration, vol. 340, 61-69.

Tang, X., Ripepi, N., Luxbacher K., Pitcher E. 2017. Adsorption Models for Methane in Shales: Review, Comparison, and Application, *Energy Fuels*, 31, 10787-10801.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. 1998. *Organic Petrology*; Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, Germany.

Tyson, R.V. 1995. *Sedimentary Organic Matter Organic facies and palynofacies*, London, Chapman and Hall, UK.

Tissot, B.P., Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence (Second revised edition)*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Unsworth, J.F., Fowler, C.S., Jones, L.F. 1989. Moisture in coal: 2. Maceral effects on pore structure. *Fuel* 68, 18 -26.

Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., Krooss, B.M. 2010. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from Paraná basin, Brazil. *International Journal of Coal Geology* 84, 190-205.

Vaz, P.T., Rezende, N.G.A.M., Wanderley Filho, J.R., Travassos, W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba, *Boletim de Geociências da Petrobras* 15 (2), 253-263.

Zhang, T., Ellis, G.S., Ruppel, S.C., Milliken, K., Yang, R. 2012. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic Geochemistry* 47, 120-131.

Zhang, T., He Y., Yang, Y., Wu, K. 2017. Molecular simulation of shale gas adsorption in organic-matter nanopore, *Journal of Natural Gas Geoscience* 2, 323-332.

Zheng, X., Zhang, B., Sanei, H., Bao, H., Meng, Z., Wang, C., Li, K. 2019. Pore structure characteristics and its effect on shale gas adsorption and desorption behavior. *Marine and Petroleum Geology* 100, 165-178.

7 - CONCLUSÕES GERAIS

Após um estudo acerca do potencial de geração de Hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba, Formação Pimenteiras recorrendo aos parâmetros organo-geoquímicos e organo-petrográficos e testes de adsorção chegou-se as seguintes conclusões:

- A Fm. Pimenteiras tem folhelhos ricos em matéria orgânica e com potencial de geração de hidrocarbonetos, facto que se relaciona com a boa preservação da matéria orgânica;

- Os valores de S_1 e S_2 das amostras variam de pobre a excelente, obedecendo o mesmo padrão verificado no COT em termos do potencial de geração de hidrocarbonetos. As anomalias geoquímicas verificadas, sobretudo no S_1 e S_2 e T_{max} °C aventa-se como uma provável impregnação natural na microporosidade da rocha, efeito das intrusões ígneas e as chaminés de gás provavelmente devido as falhas relacionadas ao Lineamento Transbrasiliano;

- O HI identificado evidencia uma presença dos querogênios tipo II e III, uma mistura de matéria orgânica de origem continental e marinha com o potencial para a geração de óleo e gás. Esses tipos de querogênios coadunam com os resultados de análise elementar;

- Foi identificada a ocorrência de argilominerais como a illita que pode estar relacionada aos processos diagenéticos e térmicos das intrusões ígneas. A presença da caulinita pode estar relacionada com a alteração de k-feldspato enquanto que o talco e parte clorita indicam o processo de metamorfismo ocorrido na bacia. A gipsita pode indicar processos evaporíticos enquanto que o quartzo, a mica, plagioclase, calcita, k-feldspato e parte da clorita estão relacionadas á variações litológicas que ocorrem ao longo da Formação Pimenteiras. A hematita e pirita pode estar relacionada a processos de transição de ambientes redutores e oxidantes;

- O T_{max} °C e a refletância da vitrinita de um modo geral variam de imaturo á maturo.

- Os resultados das palinofácies verificaram a grande ocorrência de fitoclastos, MOA e palinomorfos com destaque para os esporos, grãos de pólen, acritarcos e quitinozóários indicando ambientes deposicionais continental e marinho. Aliás, este tipo de ambiente vai de acordo com os resultados obtidos

através da pirólise Rock-Eval e análise elementar. Essa mistura de matéria orgânica resulta dos ciclos transgressivos-regressivos ocorridos no Devoniano.

- A Formação Pimenteiras revelou um potencial de geração de hidrocarbonetos e as intrusões ígneas foram cruciais para a maturação da matéria orgânica depositada sob condições óxicas e anóxicas.

- Os testes de adsorção demonstraram que os folhelhos da Formação Pimenteiras têm a capacidade de adsorção de gás metano apesar dos altos conteúdos de cinza, umidade e a presença de argilominerais verificados.

- Tratando-se de uma técnica nova aplicada nos folhelhos no Brasil, em particular na Bacia do Parnaíba, Formação Pimenteiras, sugere-se para que os futuros trabalhos envolvam mais amostras de vários poços e incluam testes petrofísicos (porosidade e permeabilidade) para perceber a sua influência na capacidade de adsorção de gás metano.

- Sugere-se para que os futuros trabalhos envolvam os biomarcadores geoquímicos para correlacionar com outros parâmetros de maturação como petrografia e Tmax °C obtido na pirólise Rock-Eval.

- Deve-se continuar aprimorando o nível de contribuição dos efeitos das intrusões ígneas na maturação da matéria orgânica e o reflexo sobre os parâmetros geoquímicos obtidos nas rochas com o potencial de geração de hidrocarbonetos da Bacia do Parnaíba, em particular na Formação Pimenteiras.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARNES, I.; SVENSEN, H.; CONNOLLY, J.A.D.; PODLADCHIKOV, Y.Y. How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, 2010, p. 7179-7195.

AARNES, I.; SVENSEN, H.; POLTEAU, S.; PLANKE, S. Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions, **Chemical Geology**, 281, 2011, p. 181-194.

ALMEIDA, F.F.M.; CARNEIRO, C.D.R. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados. *In*: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO-NEVES, B.B. (*Org.*). **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**, 1 ed. São Paulo: v. 1, 2004, p. 43-58.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Perfis Compostos, Parnaíba Gás Natural, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 14ª Rodada de Licitações de Petróleo e Gás, (**Relatório**), ANP, Brasil, 2016.

ANDRADE, C.L.N.; CARDOSO, T.R.M.; SANTOS, R.R.; DINO, R.; MACHADO, A.J. Organic facies and palynology from the middle to late Devonian of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil, **Journal of South American Earth Sciences**, 99, 2020, p. 102481.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) international, ASTM D3173-87 Standards, Test Method for Moisture in the Analysis sample of Coal and Colke, ASTM, West Conshohocken, USA, 1996, 5 p.

ARAÚJO, D.B. Bacia do Parnaíba, Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos SDB, Brasil 13ª Rodada de Licitações de Petróleo e Gás, Brasil, (**Relatório**), ANP, 2015, 23 p.

BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R.M.; GONÇALVES, J.H. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil Texto, Mapas & SIG, Brasília: **CPRM – Serviço Geológico do Brasil**, 2003, 692 p.

BUSCH, A.; GENSTERBLUM, Y.; KROOSS, B.M.; LITTKE, R. Methane and carbon dioxide adsorption–diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. **International Journal of Coal Geology**, 60, 2004, p. 151-168.

BUSTIN, R.M.; CAMERON, A.R.; GRIEVE, D.A.; KALKREUTH, W.D. Coal Petrology Its Principles, Methods, and Applications, **Short Course Notes Volume 3**, Victoria, British Columbia, 1983, 230 p.

CAPUTO, M.V. **Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil**, Dissertation (Doutor in Geology), University of California, California, 1984.

CAPUTO, M. & SILVA, O.B. Sedimentação e Tectônica da Bacia do Solimões. *In: RAJA GABAGLIA, G.P. & MILANI E.J. (coords.) Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*, Petrobras, 1990, 415 p.

CARDONA, Y.V. **Avaliação dos Teores de Carbono Orgânico Total e Aspectos Composicionais dos Folhelhos Devonianos da Formação Longá, Bacia do Parnaíba, Brasil**, 2015. 92 f. Dissertação (Mestrado em Geologia), Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CIOCCARI, G.M.; MIZUSAKI, A.M.P. Sistemas Petrolíferos Atípicos nas Bacias Paleozoicas Brasileiras - Uma Revisão. *Geociências*, **Revista da Universidade Estadual Paulista (UNESP)**, São Paulo, v. 38, n. 2, 2019, p. 367-390.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM), GeoSGB Brasil, disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>>. Acesso em: 15. Abril. 2019.

DESTA, M.B. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste, **Journal of Thermodynamics**, Volume 2013, 6 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/375830>

DOW, W.G. Application of oil correlation and source rock data to exploration in Williston basin, **AAPG Bulletin**, v. 58, n. 7, 1974, p. 1253-1262.

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

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J.L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. **Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution** *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, França, 1977, p. 23-42.

GÓES, A.M.O.; FEIJÓ, F.J. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v.8, n. 1, 1994, p. 57-67.

GOULART, J.P.M. **Caracterização de Chaminés de Gás nas Bacias do Parnaíba, Paraná e Tacuto: Uma Nova Ferramenta Exploratória**, 2019. 92 f. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica e Geofísica), Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

HELLER, R.; ZOBACK, M. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples, **Journal of Unconventional Oil and Gas Resources**, 8, 2014, p.14-24.

HIMUS, G.W. Observations on the composition of kerogen rocks and the chemical constitution of kerogen. In: **Second Oil Shale and Cannel Coal Conference**, Institute of Petroleum, London, 1951, p. 1-22.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0- 9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

KALKREUTH, W.; LEVANDOWSKI, J.; WENIGER, P.; KROOSS, B.; PRISSANG, R.; LIMA DA ROSA, A. Coal Characterization and Coalbed Methane (CBM) Potential of the Chico - Lomã Coalfield, Paraná Basin, Brazil – Results from Exploration Borehole CBM001- CL - RS, **Energy Exploration & Exploitation**, in press, 2020. 72 p.

KROOSS, B.M.; BERGEN, F.V.; GENSTERBLUM, Y.; SIEMONS, N.; PAGNIER, H.J.M.; DAVID, P. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals, **International Journal of Coal Geology**, 51, 2002, p. 69-92.

MILANI, E.J.; ZALÁN, P.V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America, **Episodes**, Vol. 22, no. 3, Rio de Janeiro-RJ-Brazil, 1999, p: 199-205.

MENEZES, T.R; MENDONÇA FILHO, J.G.; ARAÚJO, C.V.; SOUZA, I.V.A.F.; MENDONÇA, J.O. Fácies Orgânicas: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria de petróleo, **Revista Brasileira de Geociências**, 2008, p: 80-96.

MIRANDA, F.S. Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional Petroleum System, Parnaíba Basin, Brazil, AAPG, **International Conference & Exhibition**, September, 2014, p. 14 -17.

MIRANDA, F.S.; VETTORAZZI, A.L; DA CRUZ CUNHA, P.R.; ARAGÃO, F.B; MICHELON, D.; CALDEIRA, J.L.; PORSCHE, E.; MARTINS, C.; RIBEIRO, R.B; VILELA, A.F.; CORRÊA, J.R.; SILVEIRA, L.S.; ANDREOLA, K. Atypical igneous-sedimentary petroleum systems of the Parnaíba Basin, Brazil: seismic, well logs and cores, **Geological Society, London, Special Publications**, 472 (1): 2018, p. 341-360.

MIZUSAKI, A.M.P.; THOMAZ-FILHO, A. O magmatismo pós-paleozoico no Brasil. In: Mantesso-Neto, V. et al., (eds.). **Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**, São Paulo: Becca, 2004, p. 281-291.

PETERSOHN, E. Nona Rodada de Licitações da Bacia do Parnaíba. in: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, (**Relatório**), 2007, 39 p.

PETERS K, E.; CASSA, M.R. Applied Source Rock Geochemistry in: MAGOON, L.B and DOW, W.G, **The Petroleum System- from Source to Trap**, AAPG Memoir 60, Tulsa, Oklahoma, USA: The American Association of Petroleum Geologist, 1994, cap. 5. p. 93 -115.

RODRIGUES, R. **A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba**, 1995. 252 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

ROSS, D.J.K.; BUSTIN, R.M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada, **Bulletin of Canadian Petroleum Geology**, vol. 55, no. 1, 2007, p. 51-75.

ROSS, D.J.K.; BUSTIN, R.M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs, **Marine and Petroleum Geology**, 26, 2009, p. 916 - 927.

ROSSETTI, D. F.; TRUCKENBRODT, W.; SANTOS JUNIOR, A.E. Clima do cretáceo no meio-norte brasileiro, *In*: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M., TRUCKENBRODT, W. (Ed.), **O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2001. pp. 67-76.

SAXBY, J.D.; STEPHENSON, L.C. Effect of an Igneous Intrusion on Oil Shale at Rundle (Australia), **Chemical Geology**, 63, 1987, p. 1-16.

SILVA, A.J.P.; LOPES, R.C.; VASCONCELOS, A.M.; BAHIA, R.B.C. Bacias Sedimentares Paleozoicas e Meso-Cenozóicas Interiores- *Paleozoic and Meso-Cenozoic Sedimentary Basins in*: BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R.M.; GONÇALVES, J.H. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil Texto, Mapas & SIG**, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Brasília, 2003, CPRM, p. 55-85.

SIEDNER G.; MITCHELL, J.G. Episodic Mesozoic Volcanism in Namibia and Brazil: K-Ar Isochron Study Bearing on the Opening of the South Atlantic. **Earth Planetary Science Letters**, 30, 1976, p. 292-302.

STASIUK, L.; BURGESS, J.; THOMPSON-RIZER, C., HUTTON, A.; CARDOTT, B. Status Report on TSOP-ICCP Dispersed Organic matter Classification Working Group, **The Society for Organic Petrology Newsletter**, Vol. 19, No 3, 2002, 14 p.

SPACAPAN, J.B.; PALMA, J.O.; GALLAND, O.; MANCEDA, R.; ROCHA, E.; D'ODORICO, A.; LEANZA, H.A. Thermal impact of igneous sill-complexes on organic-rich formations and implications for petroleum systems: A case study in the northern Neuquén Basin, Argentina, **Marine and Petroleum Geology**, 91, 2018, p. 519-531.

SOUZA, A.C.B.; ESTEVES, M.C.B.; JUNIOR, D.R.N.; LIMA, N.O.; SILVA, A.R.C. Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não convencional, **Revista do Instituto de Geociências**, Geol. USP, Série Científica, São Paulo, v. 17, n. 4, 2017, p. 45-60.

SOUZA, A.A.C.; SOUSA, E.S.; ROCHA, M.S.; JUNIOR, G.R.S.; SOUZA, I.V.A.F.; BRITO, A.S.; SOUZA, A.A.; LOPES, J.A.D.; NOGUEIRA, A.C.R.;

LIMA, S.G. Aliphatic and aromatic biomarkers in source rocks from Pimenteirias Formation of Devonian age: Distribution and paleoenvironment significance, **Journal of South American Earth Sciences**, 2020, p. 102493.

SOUZA FILHO, O.A.; AGUIAR, R.B.; COLARES, J.Q.S. Emprego de técnicas de realce em imagens Landsat/ETM+ para o detalhamento geológico da borda Leste da Bacia do Parnaíba, in: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO - SBSR. 2013, Foz do Iguaçu, **Anais**, Foz do Iguaçu, PR, 2013, p. 3664 - 3671.

TANG, X.; RIPEPI, N.; LUXBACHER, K.; PITCHER, E. Adsorption Models for Methane in Shales: Review, Comparison, and Application, **Energy Fuels**, 31, 2017, p. 10787-10801.

TAYLOR, G.H.; TEICHMÿLLER, M.; DAVIS, A.; DIESSEL, C.F.K.; LITTKE, R.; ROBERT, P. **Organic Petrology**; Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, Germany, 1998, 704 p.

TISSOT, B.; DURAND, B.; ESPITALIÉ, J.; COMBAZ, A. Influence of nature and Diagenesis of Organic matter I Formation of Petroleum. **The American Association of Petroleum geologist Bulletin**, USA, 1974, p. 449-506.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. **Petroleum Formation and Occurrence (Second revised edition)**, Springer-Verlag. Berlin, Germany, 1984, 699 p.

THOMAZ FILHO A.; MIZUSAKI A.M.P.; MILANI E.J.; CESERO, P. Rifting and Magmatism Associated with the South América and África Break Up. **Revista Brasileira de Geociências**, 30 (1): 2000, p. 017-019.

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

TRIGGIA, A.A.; CORREIA, C.A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J.A.D.; MACHADO, J.C.V.; THOMAS, J.E.; SOUZA FILHO, J.E.; PAULA, J.L.; ROSSI, N.C.M.; PITOMBO, N.E.S.; GOUVEA, P.C.V.M.; CARVALHO, R.S.; Barragem, R.V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, RJ, Editora Interciência, 2001, 278 p.

TYSON, R.V. **Sedimentary Organic Matter Organic facies and palynofacies**, London, Chapman & Hall, 1995, UK, 615 p.

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

WENIGER, P.; KALKREUTH, W.; BUSCH, A.; KROOSS, B., M. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from Paraná basin, Brazil, **International Journal of Coal Geology**, 84, 2010, p. 190-205.

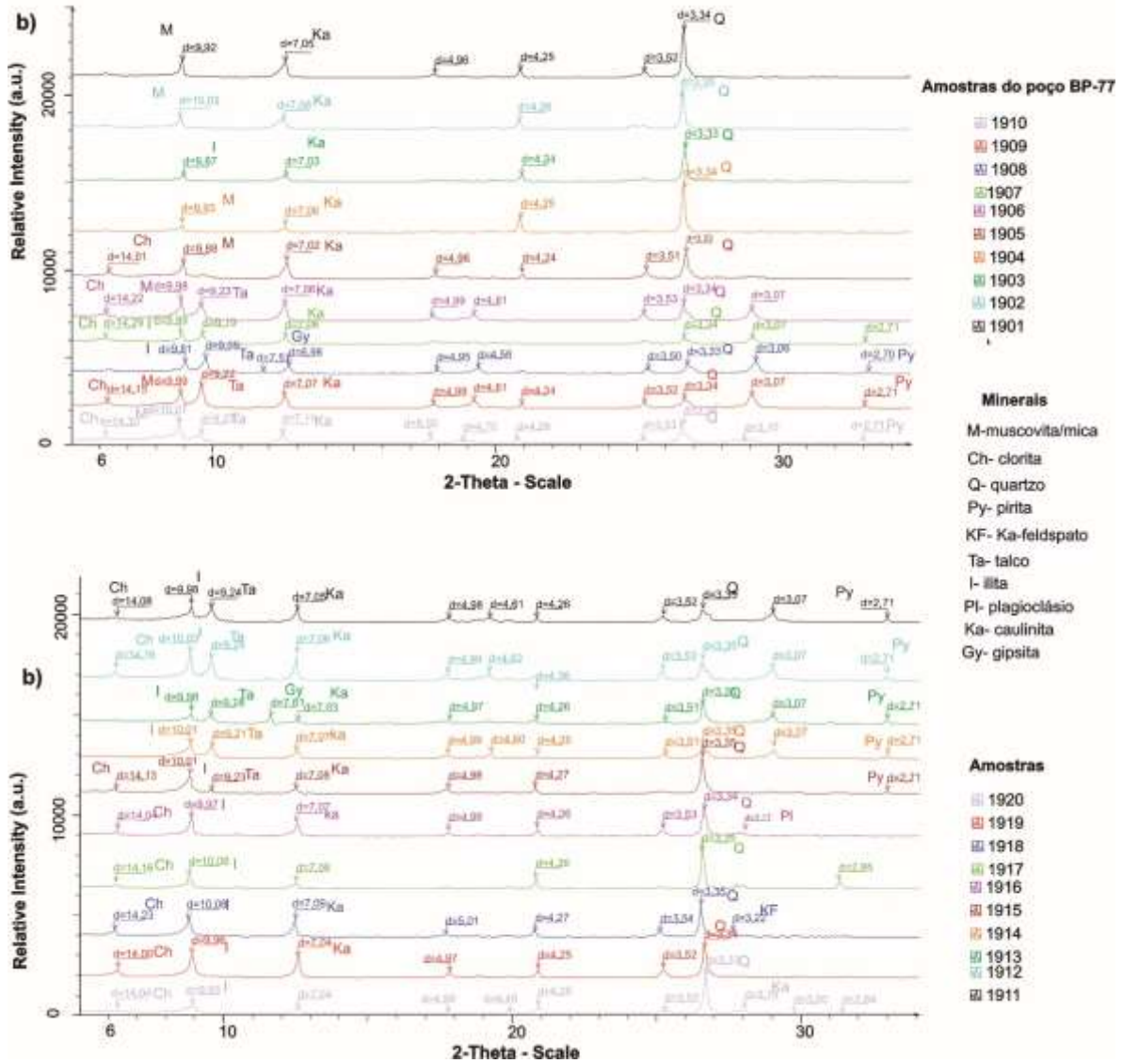
ZAMBRANO, E.R.N., 2015, **Potencial Gerador da Formação Pimenteiras (Devoniano), Bacia do Parnaíba, Estado do Tocantins, e Aplicação de Biomarcadores Saturados como Indicadores de Eventos de Inundação Marinha**, 2015, 92 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica de Petróleo e ambiental), Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

ZHANG, T.; ELLIS, G.S.; RUPPEL, S.C.; MILLIKEN, K.; YANG, R. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems, **Organic Geochemistry**, 47, 2012, p. 120-131.

ANEXOS

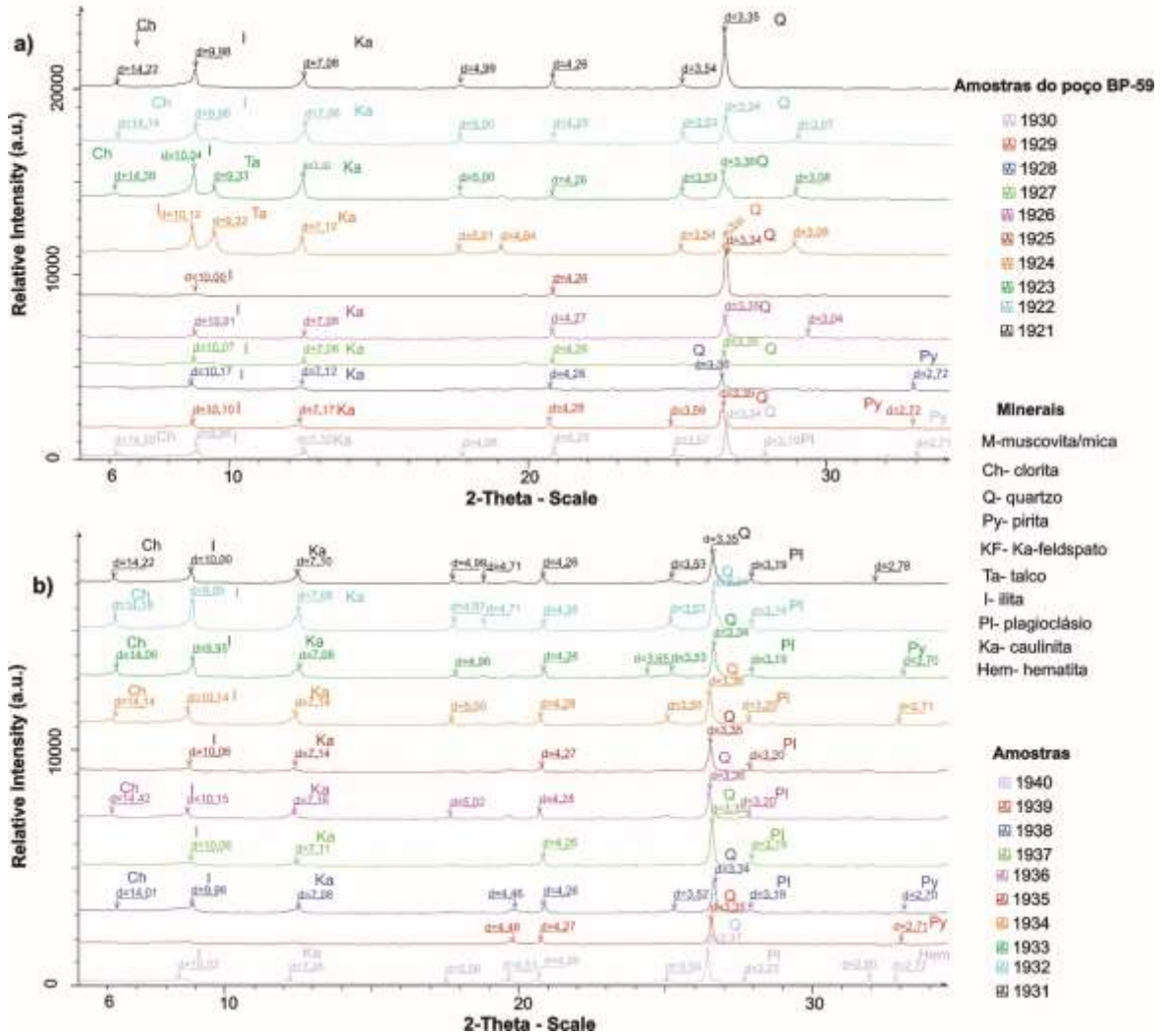
Anexo 1

Difratogramas dos resultados de identificação de fases minerais ou difração em pó do poço BP-77



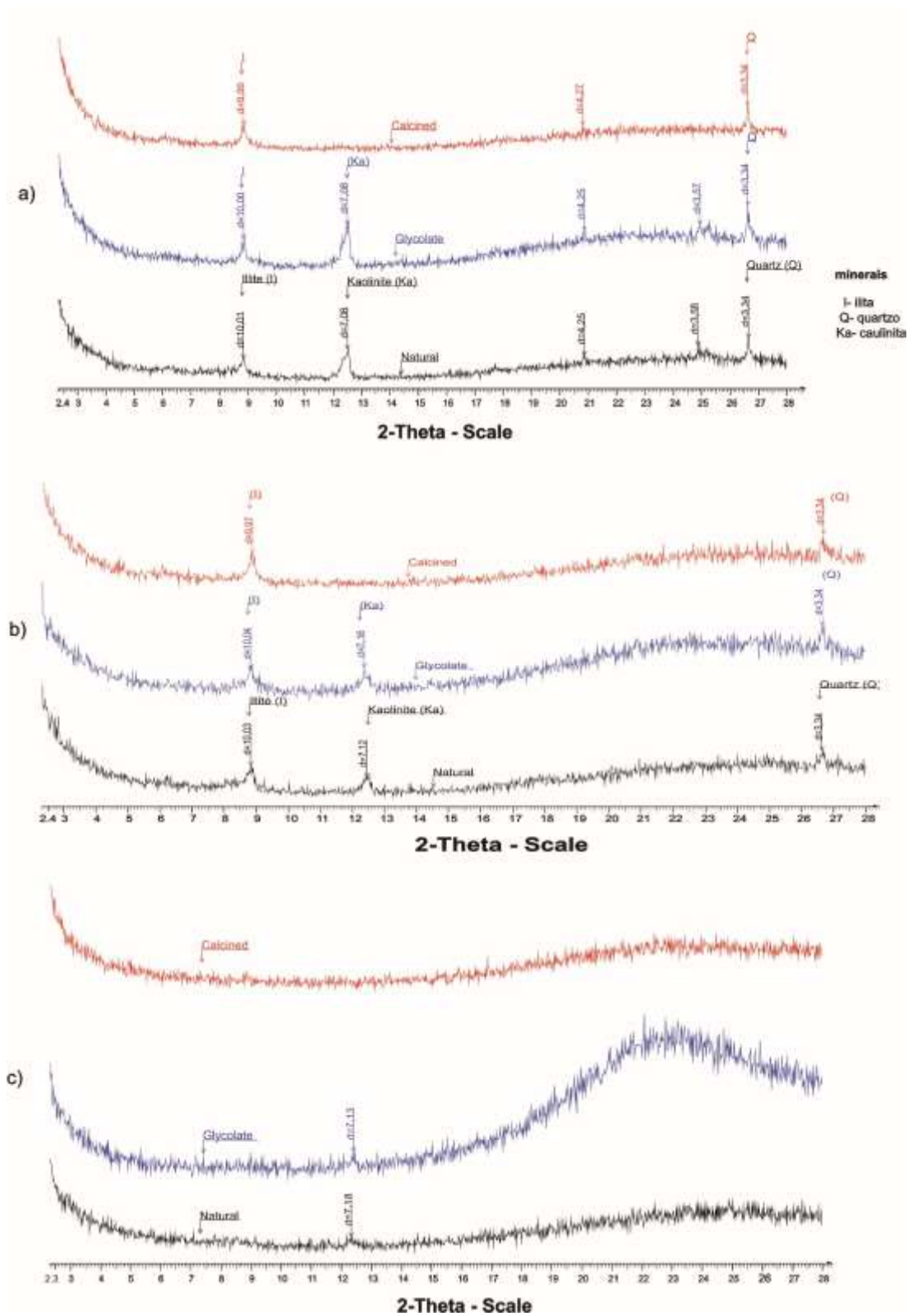
Anexo 2

Difratogramas dos resultados de identificação de fases minerais ou difração em pó do poço BP-59



Anexo 3

Difratogramas dos resultados de identificação dos argilominerais ou difração da fração fina, orientada (FF).



a) amostra 1903, poço BP-77; b) amostra 1940, poço BP-59; c) amostra 1941, poço BP-22.

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“O POTENCIAL DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS, BACIA DO PARNAIBA”

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Agostinho Mussa**

Orientador: Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth

Examinador: Prof. Dr. Anderson Maraschin

Data: 17/07/2020

Conceito: B


PARECER:

O estudo desenvolvido na Tese abrangeu análises geoquímicas, petrográficas e petrográficas de uma importante formação geológica produtora de gás natural, a Formação Pimenteiras na Bacia do Parnaíba.

A Tese cumpriu o objetivo de determinar o potencial gerador de HC da formação, cujos resultados quantitativos refletem esse potencial.

Entretanto, não há integrações e interpretações geoquímicas e geológicas a bom termo para tornar a Tese como um estudo pioneiro ou inovador em geoquímica orgânica ou estudos da própria formação. Os resultados geoquímicos e demais estão de acordo com o real potencial de uma rocha geradora e, ademais, de acordo com a literatura especializada. Demais observações seguem anexadas.

Parabéns ao autor e seus orientadores, bem como ao PPGGEO por mais uma importante contribuição às áreas da geoquímica orgânica.

Assinatura: **Anderson J. Maraschin**Data: **17/07/2020**

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: