

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE GÁS E ÓLEO NÃO CONVENCIONAL DOS FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO IRATI NA REGIÃO DE GOIÁS E MATO GROSSO, CENTRO-OESTE DO BRASIL

Fastudo Jorge Mabecua¹
Colombo Celso Gaeta Tassinari¹
Egberto Pereira²

¹Universidade de São Paulo

²Universidade do Estado do Rio de Janeiro

DOI: <https://doi.org/10.47168/rbe.v25i2.423>

RESUMO

Esse artigo propõe-se a avaliar o potencial de geração de gás e óleo não convencional (shale gas e shale oil) dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil, através da caracterização de geoquímica orgânica dos folhelhos, determinação do potencial gerador e grau de maturação da matéria orgânica dos folhelhos. Os resultados da pesquisa mostram que os valores de COT variam de 0,04 a 3,52% com média de 1,31%, o que lhes confere um bom potencial gerador de hidrocarbonetos na área de estudo. Foram encontrados valores no pico S2 que variam de 5,13 a 63,13 mg HC/g de rocha para a maioria das amostras estudadas pela pirólise Rock - Eval, conferindo-lhes um bom a excelente potencial petrolífero. Os folhelhos apresentam querogênio do tipo I, II e IV, com predomínio do querogênio do tipo II e IV. Estudos de maturidade térmica da matéria orgânica (querogênio) com base nos valores de Tmax, IH, IP e Ro, indicam seu grau como imaturo (com baixo nível de conversão em hidrocarbonetos) a supermaturo (zona de gás seco). Amostras que alcançaram a janela de geração de gás seco não possuem potencial para geração de hidrocarbonetos, uma vez que apresentam querogênio do tipo IV, que evidencia baixo poder de preservação da matéria orgânica durante o intenso magmatismo ocorrido no Mesozóico (Jurássico/Cretáceo). A maioria das amostras analisadas apresentam bom potencial para shale gas e/ou shale oil, porém as condições de temperatura e pressão durante a diagênese não foram suficientes para a maturação da matéria orgânica nos folhelhos. Os procedimentos metodológicos aplicados para a realização do mesmo basearam-se na pesquisa bibliográfica; trabalho de campo e amostragem; análises

laboratoriais; análise e discussão dos resultados.

Palavras-chave: Shale gas e shale oil, Bacia do Paraná, Folhelhos negros da Formação Irati, Potencial de geração.

ABSTRACT

This paper proposes to evaluate the potential for the generation of Unconventional oil and gas (shale gas and shale oil) from Irati Formation black shales in the region of Goiás and Mato Grosso, Center-West of Brazil, through the characterization of organic geochemistry of shales, determination of the generating potential and degree of maturation of the organic matter of the shales. The results of the research show that the TOC values vary from 0.04 to 3.52% with an average of 1.31%, which gives them a good hydrocarbon potential in the study area. S2 peak values ranging from 5.13 to 63.13 mg HC / g of rock were found for most of the samples studied by Rock - Eval pyrolysis, giving them a good to excellent oil potential. The shales present type I, II and IV kerogen, with predominance of type II and IV kerogen. Thermal maturity studies of organic matter (kerogen) based on the values of Tmax, IH, IP and Ro, indicate their degree as immature (with low conversion level in hydrocarbons) to supermature (dry gas zone). Samples that reached the window of dry gas generation do not have potential for hydrocarbon generation, since they present type IV kerogen, which evidences low preservation power of organic matter during the intense magmatism occurring in the Mesozoic (Jurassic/Cretaceous). Most of the analyzed samples present good potential for shale gas and/or shale oil, but the conditions of temperature and pressure during diagenesis were not sufficient for the maturation of the organic matter in the shales. The methodological procedures applied to carry it out were based on bibliographic research; fieldwork and sampling; laboratory analysis; analysis and discussion of results.

Keywords: Shale gas and shale oil, Paraná Basin, Black shales from the Irati Formation, Potential of generation.

1. INTRODUÇÃO

A região Centro-Oeste do Brasil tem sua economia baseada no setor da agricultura e pecuária. Há outros setores também, como: o extrativismo mineral e vegetal, a indústria, etc. Destaca-se a agricultura como responsável por parte das emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE). O dióxido de carbono (CO₂) é um dos GEEs e sua emissão pode ser encontrada no preparo convencional do solo, na combustão de resíduos agrícolas e no consumo de combustíveis fósseis na

produção agrícola. O setor agro-pecuário também é responsável por parte significativa das emissões dos GEEs através do processo digestivo dos rebanhos, o uso de fertilizantes e o desmatamento para abertura de novas áreas para a atividade econômica. A frota de transporte do setor agro-pecuário também faz parte dos maiores emissores do CO₂. Por conta disso, a região Centro-Oeste do Brasil é considerada uma região de emissão de CO₂. Assim, com a relevância que o CO₂ se apresenta nas questões do efeito estufa para a agricultura e pecuária, a descoberta e uso de gás natural nesta região será importante para diminuir emissões de CO₂.

O gás natural, dentre os combustíveis fósseis (carvão e óleo), gera a menor taxa de emissão de dióxido de carbono (CO₂), contribuindo desta forma para a redução do efeito estufa e podendo oferecer uma contribuição imediata à solução das mudanças climáticas globais. O gás natural utilizado na região Centro-Oeste do Brasil era proveniente da Bolívia através do contrato sobre o fornecimento pelo Gasoduto Bolívia – Brasil (GASBOL) para Cuiabá e Corumbá, que venceu no final de 2019 e, em março de 2020 foi renovado em novas bases. Mas considerando a existência de várias usinas termelétricas e de polos industriais na região e a forte dependência no fornecimento de gás natural através do GASBOL, que depende das relações internacionais entre Brasil e Bolívia, do ponto de vista de segurança energética, a avaliação de áreas com potencial para a exploração e produção de shale gas na Bacia do Paraná, nas regiões de Goiás e Mato Grosso seria estratégico para o país em termos econômicos e ambientais. Para além da utilização do gás natural na geração de energia elétrica em usinas termelétricas e no setor industrial, poderia ser planejada a transformação da frota de transporte do setor agro-pecuário, fortemente desenvolvido na região, para gás natural, o que permitiria uma maior eficiência energética e menor emissão de poluentes, contribuindo desta forma na redução da dependência externa e das emissões de CO₂ para a atmosfera.

A Bacia do Paraná é uma grande bacia sedimentar-magmática sobre a porção centro-leste da América do Sul, incluindo parte do território do Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai, totalizando uma área de aproximadamente 1.500.000 km². No Brasil, essa bacia abrange os estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Esta bacia teve seu desenvolvimento durante parte das eras Paleozoica e Mesozoica, alojando um registro estratigráfico que compreende um pacote rochoso vulcano-sedimentar de idade entre o Neo-Ordoviciano (± 450 Ma) e o Neocretáceo (± 65 Ma), com uma espessura total máxima em torno dos 7.000 metros. Dentro desse pacote rochoso sedimentar e vulcânico, ocorrem duas potenciais formações de rochas geradoras: Ponta

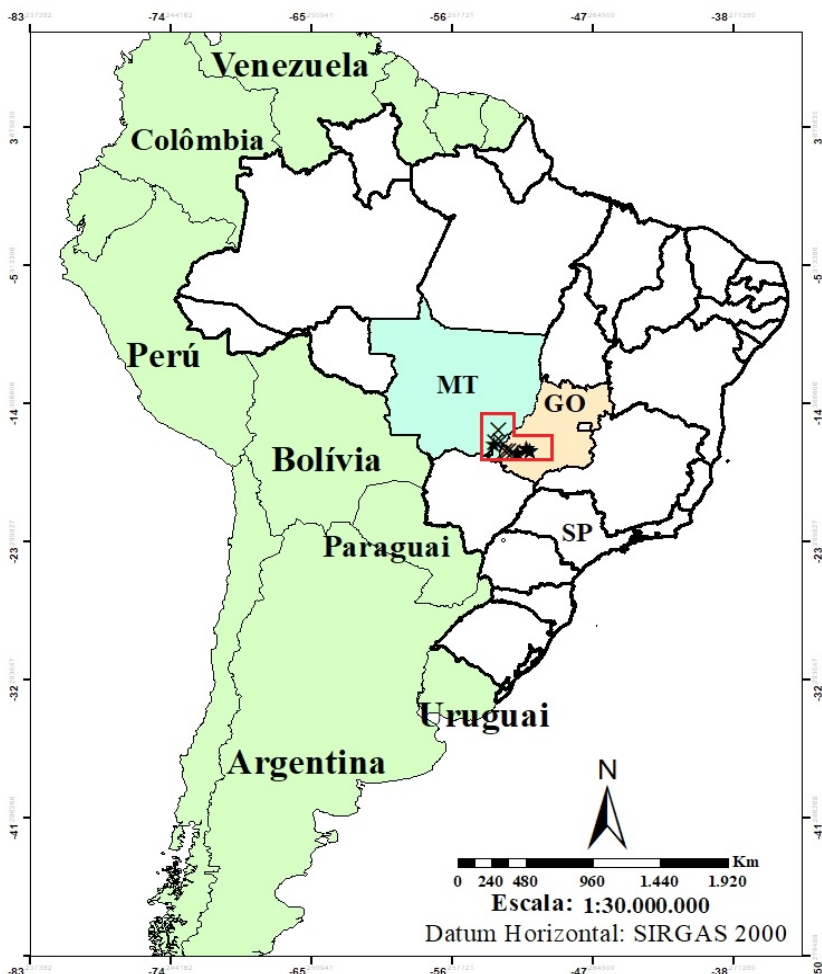
Grossa (devoniano) e Irati (permiano). A Formação Irati, possui características geológicas com potencial para a ocorrência de shale gas e shale oil que não são ainda muito bem conhecidas, o que torna importante o seu conhecimento.

Entre os trabalhos de caracterização geológica realizados no norte da Bacia do Paraná, na região de Goiás e Mato Grosso, destaca-se o trabalho de Anjos (2008), no qual buscou elucidar a gênese dos argilominerais ferromagnesianos dos folhelhos negros e dos níveis de argilito verde da Formação Irati, e suas implicações no contexto deposicional do norte da bacia. Poucos trabalhos de interesse científico e econômico foram efetuados nesta porção da bacia com a finalidade de definir o potencial de ocorrência de hidrocarbonetos, destacando-se apenas o trabalho de Silva (2007), que através da caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras das Formações Irati e Ponta Grossa, investigou o potencial energético para geração de petróleo (óleo ou gás), da Bacia do Paraná. No entanto, apesar do trabalho realizado, o potencial de geração de gás e óleo não convencional (shale gas e shale oil) dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso ainda não é muito bem conhecido, uma vez que faltam informações, dados geológicos e análises feitas no campo sobre o possível potencial do Irati como geradora de hidrocarbonetos (shale gas e shale oil).

Assim, este trabalho visa avaliar o potencial de geração de gás e óleo não convencional dos folhelhos negros da Formação Irati na Região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil, para utilização de shale gas na região.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida na porção norte da Bacia do Paraná, na região de Goiás e Mato Grosso, Centro - Oeste do Brasil. A área de estudo situa-se aproximadamente a 1000 km de São Paulo e a 3000 km do Paraguai, do nordeste da Argentina e do norte do Uruguai, abrangendo uma área de aproximadamente 53.705 km² (Figura 1).



Legenda

- ★ Amostras deste trabalho
- × Amostras Silva (2007)
- Brasil
- América do Sul
- GO - Estado de Goiás
- MT - Estado de Mato Grosso
- Área de estudo
- SP - Estado de São Paulo

Figura 1 - Mapa da localização geográfica da área de estudo

O desenvolvimento metodológico desta pesquisa foi realizado de acordo com as seguintes etapas: pesquisa bibliográfica; trabalho de campo e amostragem; análises laboratoriais; análise e discussão dos

resultados. Portanto, a pesquisa bibliográfica consistiu na consulta de várias obras sobre a temática, recurso este que subsidiou a formulação do quadro teórico. Por sua vez, o trabalho de campo foi uma etapa muito importante para a avaliação do potencial para shale gas e shale oil, sendo realizadas as atividades de amostragem e de reconhecimento das relações geológicas na unidade objeto do trabalho. Durante o trabalho de campo no Estado de Goiás foram estudadas as pedreiras de Rio Verde, Sucal e Elba Calcário, e no Estado de Mato Grosso foi estudada a pedreira Mentel. Baseando-se nas características litológicas, um total de nove amostras de folhelhos negros pertencentes ao Membro Assistência da Formação Irati, foram selecionadas para o estudo nas pedreiras Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05), Rio Verde (FR-02, FR-05 e FR-06) e Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05), conforme a Figura 2. A localização das amostras é apresentada na Figura 4. Já na região de Mato Grosso, na pedreira Mentel, não se fez a coleta de amostras, uma vez que os folhelhos apresentavam-se em estado avançado de alteração intempérica.



Figura 2 - Amostras selecionadas para a pesquisa (FE-03; FE-04; FE-05; FR-02; FR-05; FR-06; FS-03; FS-04; FS-05)

Na Figura 3 é apresentada o posicionamento das amostras coletadas nas colunas estratigráficas estabelecidas para as áreas estudadas.

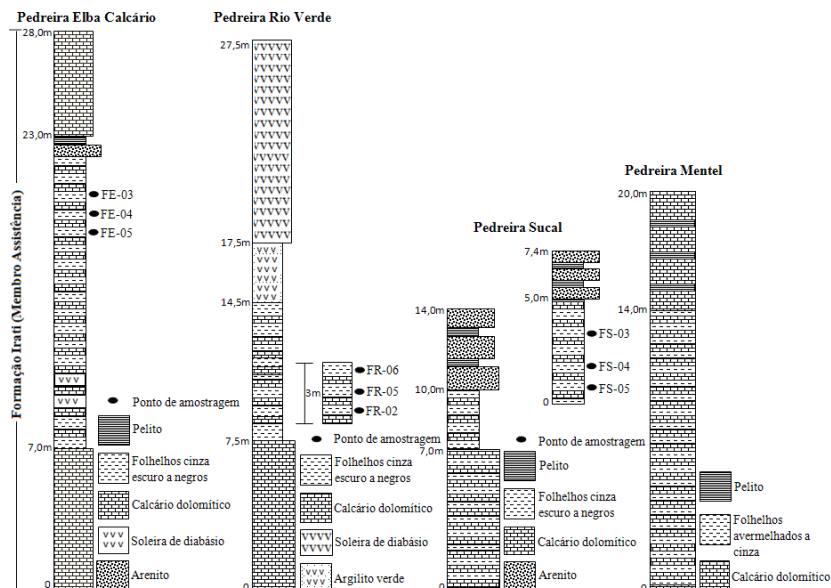


Figura 3 - Coluna litoestratigráfica simplificada da Formação Irati e a indicação dos pontos amostrados nas Pedreiras Elba Calcário (Município de Montevidiu), Rio Verde (Município de Caiapônia), Sucal (Município de Perolândia) e Mentel (Município de Alto Garças)

Análises laboratoriais envolveram os trabalhos de obtenção dos parâmetros geoquímicos orgânicos das amostras selecionadas. As análises de geoquímica orgânica incluíram a determinação dos valores percentuais de carbono orgânico total (COT) e dos dados da pirólise Rock - Eval. As análises de COT e pirólise Rock - Eval foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Os teores de Carbono Orgânico Total (COT) foram determinados por combustão total, em atmosfera inerte a 1350°C no analisador de carbono e enxofre LECO SC - 632. O processo consiste na queima do resíduo insolúvel (RI), e o CO₂ e SO₂ liberados, analisados por meio de um detector de célula de infravermelhos. As massas de COT e enxofre são convertidas para porcentagem de carbono e enxofre com base na massa da amostra analisada. O nível de maturação e tipo de matéria orgânica presente nas rochas foram avaliados utilizando o equipamento de pirólise Rock - Eval 6. Este aparelho é constituído por dois fornos, um de pirólise e outro de combustão (oxidação). O método consiste na destilação de hidrocarbonetos livres e craqueamento de querogênio em um micro-

forno a uma taxa de aquecimento e temperatura de 25°C/min até 650°C, sob atmosfera inerte, para que não ocorra combustão da matéria orgânica. Os parâmetros gerados (medidos) pela pirólise Rock - Eval são S1 (hidrocarbonetos livres gerados na rocha e que encontram-se presentes na rocha geradora, em mg de HC/g de rocha), S2 (hidrocarbonetos derivados pelo craqueamento térmico primário da matéria orgânica, em mg de HC/g de rocha), S3 (quantidade de oxigênio presente no querogênio, em mg de CO₂/g de rocha) e T_{máx} (temperatura máxima para gerar uma quantidade máxima de hidrocarbonetos durante a pirólise, em °C). Foram também calculados os índices de hidrogênio (IH, em mg de HC/g de COT), de oxigênio (em mg de CO₂/g de COT) e de produção (IP), e o potencial genético (PG, em mg de HC/g de rocha). O potencial de hidrocarbonetos ou índice de hidrogênio (IH) é calculado por $[(100 \times S2) / COT]$, e o índice de oxigênio (IO) é definido como $[(100 \times S3) / COT]$, onde S3 é o CO₂ liberado durante a Pirólise. Os IH e IO, foram usados para identificar o tipo de matéria orgânica (qualidade da matéria orgânica), o estado de preservação da matéria orgânica, o ambiente geral de deposição da matéria orgânica, a evolução térmica da matéria orgânica (maturidade térmica da matéria orgânica) e o potencial gerador de hidrocarbonetos (tipos de hidrocarbonetos gerados, ou seja, tipos de hidrocarbonetos que provavelmente serão expelidos pela rocha). O PG é a soma da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1) e a quantidade de hidrocarbonetos remanescentes (residuais) que ainda não foi convertida em hidrocarbonetos (S2). Isto pode ser expresso matematicamente como (S1 + S2) medido em mg de HC/g de rocha. O PG foi usado na avaliação do Potencial de Geração das amostras estudadas. O índice de produtividade (IP) ou índice de produção ou razão de transformação é calculado a partir da razão entre os hidrocarbonetos que já geraram (S1) do querogênio e a quantidade total de hidrocarbonetos que pode ser obtida a partir do querogênio (S1+S2), isto é, $S1 / (S1 + S2)$.

A análise e discussão integrada dos resultados foi feita com a inclusão de dados de geoquímica orgânica (COT e pirólise Rock - Eval) e petrográficos (Reflectância da Vitrinita – Ro%) disponíveis na literatura sobre os folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo. Esta inclusão possibilitou a análise de um maior número de dados de geoquímica orgânica, bem como a caracterização petrográfica dos folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Pontos de Amostragem

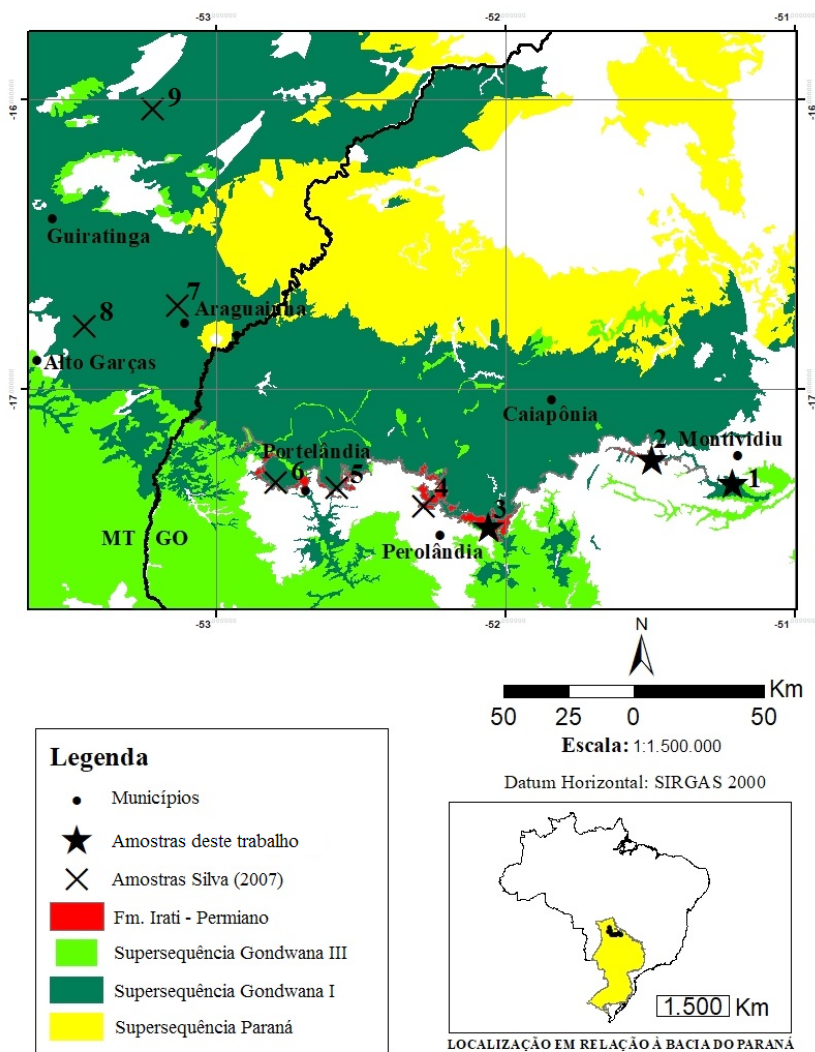


Figura 4: Mapa geológico da área de estudo com a localização dos pontos de amostragem

A Tabela 1 apresenta a descrição completa da localização de todos os pontos de coleta de amostras da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso.

Tabela 1 - Localização de todos os pontos de amostragem da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso

Ponto	Amostra	Estado	Município	Local de amostragem	Fonte
1	FE-03	GO	Montevidiu	Pedreira Elba Calcário no Município de Montevidiu (GO)	Este trabalho
	FE-04	GO	Montevidiu	Pedreira Elba Calcário no Município de Montevidiu (GO)	Idem
	FE-05	GO	Montevidiu	Pedreira Elba Calcário no Município de Montevidiu (GO)	Idem
2	FR-02	GO	Caiapônia	Pedreira Rio Verde no Município de Caiapônia (GO)	Idem
	FR-05	GO	Caiapônia	Pedreira Rio Verde no Município de Caiapônia (GO)	Idem
	FR-06	GO	Caiapônia	Pedreira Rio Verde no Município de Caiapônia (GO)	Idem
3	FS-03	GO	Perolândia	Pedreira Sugal em Perolândia (GO)	Idem
	FS-04	GO	Perolândia	Pedreira Sugal em Perolândia (GO)	Idem
	FS-05	GO	Perolândia	Pedreira Sugal em Perolândia (GO)	Idem
4	05-064	GO	Perolândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (GO)	Silva (2007)
5	05-065	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
	05-066	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
	05-067	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
	05-068	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
6	05-069	GO	Portelândia	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (GO)	Idem
7	05-070A	MT	Araguainha	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)	Idem
	05-070B	MT	Araguainha	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)	Idem
	05-071	MT	Araguainha	Afloramento localizado próximo ao Domo de Araguainha (MT)	Idem
8	05-073	MT	Alto Garças	Cava de mineração localizada próxima ao Município de Alto Garças (MT)	Idem
9	05-079A	MT	Guiratinga	Cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (MT)	Idem
	05-079B	MT	Guiratinga	Cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (MT)	Idem
	05-079C	MT	Guiratinga	Cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (MT)	Idem

3.2 Resultados da Geoquímica Orgânica

Os resultados de COT, teor de enxofre (S%), reflectância da vitrinita (Ro%), e os parâmetros importantes obtidos a partir da pirólise de folhelhos usando Rock - Eval 6, são fornecidos na Tabela 2, e foram usados na avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos na área de estudo.

Tabela 2 - Resultados de COT, Pirólise Rock - Eval e Reflectância da vitrinita das amostras analisadas

Identificação das amostras	COT (%)	S (%)	R.I.	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S1 + S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	Tmax (oC)	IH (mg/g)	IO (mg/g)	IP	Ro (%)	Fonte
FE-03	1,86	0,12	67	1,28	5,95	7,23	0,24	390	319,89	12,90	0,18	n.d.	Este Trabalho
FE-04	1,61	0,11	67	0,99	5,13	6,12	0,20	393	318,63	12,42	0,16	n.d.	Idem
FE-05	1,78	0,12	72	1,23	6,04	7,27	0,22	387	339,33	12,36	0,17	n.d.	Idem
FR-02	0,56	0,05	81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
FR-05	0,49	0,05	74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
FR-06	0,48	0,05	76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
FS-03	3,52	1,50	72	0,00	0,00	0,00	0,14	505	0,00	3,98	0,00	n.d.	Idem
FS-04	3,30	1,65	67	0,00	0,00	0,00	0,10	505	0,00	3,03	0,00	n.d.	Idem
FS-05	3,49	2,10	68	0,00	0,00	0,00	0,00	506	0,00	3,72	0,00	n.d.	Idem
05-064	2,41	n.d.	60	8,41	63,13	71,54	0,04	337	756,45	0,98	0,12	0,45	Silva (2007)
05-065	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
05-066	0,19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
05-067	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
05-068	0,49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,75	Idem
05-069	2,08	n.d.	64	0,39	0,05	0,44	0,19	262	9,92	37,67	0,89	n.d.	Idem
05-070A	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
05-070B	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
05-071	0,31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Idem
05-073	0,69	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,81	Idem
05-079A	0,95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,51	Idem
05-079B	3,31	n.d.	64	1,58	10,11	11,69	0,65	388	368,98	23,72	0,14	0,56	Idem
05-079C	0,98	n.d.	64	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,59	Idem

n.d.= não determinado

3.2.1 Análise do Carbono Orgânico Total e Resíduo Insolúvel

A cor cinza escuro a preto das amostras de folhelho da Formação Irati estudadas indica alto conteúdo de matéria orgânica. Os resultados obtidos pela análise do COT (Figura 5) apresentam valor máximo de 3,52%, permitindo caracterizar um bom potencial de geração dos hidrocarbonetos para as amostras analisadas.

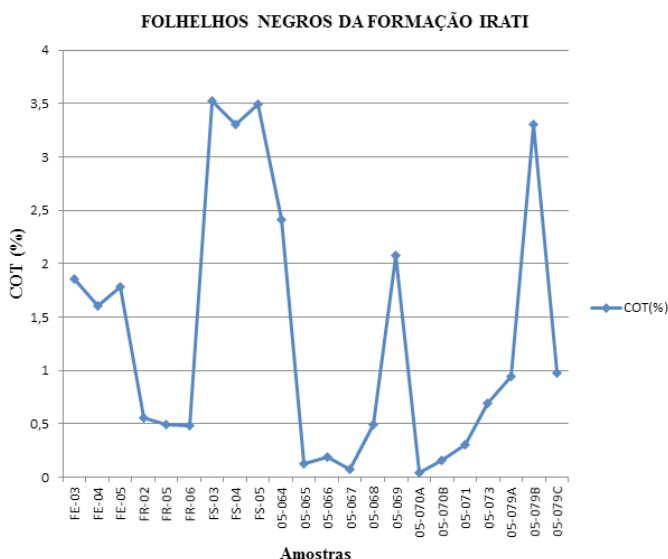


Figura 5 - Distribuição dos valores de Carbono Orgânico Total (COT%) para as amostras coletadas e dados adquiridos de amostras de folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso (vide Tabela 2 para fonte das amostras)

Os teores de COT nas amostras analisadas (Figura 5) variam de 0,04 a 3,52%. Amostras submetidas à pirólise Rock - Eval (com COT > 1%) apresentam valores no intervalo entre 1,61 a 3,52%, revelando um bom potencial de geração dos hidrocarbonetos para as amostras analisadas.

Geralmente, a variação no conteúdo de COT é causada devido a variações climáticas durante a deposição dos sedimentos, decomposição, efeito de intemperismo e/ou maturação térmica com o soterramento.

Assim, os valores de COT consideravelmente baixos podem estar relacionados a processos de diagênese pós-deposicionais, que com o aumento da pressão e temperatura com profundidade de soterramento, causaram alteração térmica da matéria orgânica que pode ter levado à variação (diminuição) do COT, ou seja, a perda de carbono orgânico pode ter sido devido à maturação, geração de hidrocarbonetos e expulsão. Estudos anteriores sugeriram fortemente que tais diferenças se devem à conversão de matéria orgânica em hidrocarbonetos no subsolo. Por exemplo, os valores da reflectância da vitrinita (R_o) de 0,75% e 0,81% para as amostras 05-068 e 05-073 (Tabela 2), revelam um querogênio maduro, ou seja, esses folhelhos alcançaram o pico de geração de óleo. Isso pode justificar o fato dessas amostras apresentarem valores de COT consideravelmente baixos, 0,49% e 0,69%, respectivamente.

Além disso, na área de estudo, os valores de COT consideravelmente baixos também podem ser explicados em função do intenso magmatismo ocorrido durante o Mesozóico (Jurássico/Cretáceo), que se traduziu na bacia por espessas coberturas de lavas, redes de diques e vários níveis de soleiras de diabásio, que promoveram o craqueamento da matéria orgânica diminuindo seus valores em relação às quantidades originais.

Os dados obtidos na análise do resíduo insolúvel, RI (%), apresentam valores acima de 60%, representando folhelhos (Figura 6).

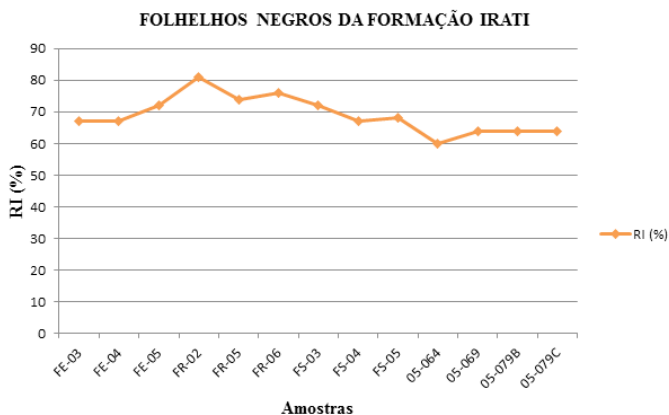


Figura 6 - Distribuição dos valores do RI (%) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas

3.2.2 Análise da Pirólise Rock - Eval e COT (%)

- Avaliação do Grau de Preservação da Matéria Orgânica

O ambiente empobrecido em oxigênio ou anóxico, e de baixa energia é o melhor meio de preservação da matéria orgânica. Da análise do teor de enxofre (Figura 7), observa-se que os valores mais baixos de enxofre (S%) da ordem de 0,05 % correspondem aos de COT mais baixos, entre 0,48 a 0,56%, sugerindo amostras que possivelmente estiveram expostas a oxidações, sendo mais provável que tenham sofrido craqueamento térmico devido à aproximação de corpos intrusivos de Jurássico/Cretáceo.

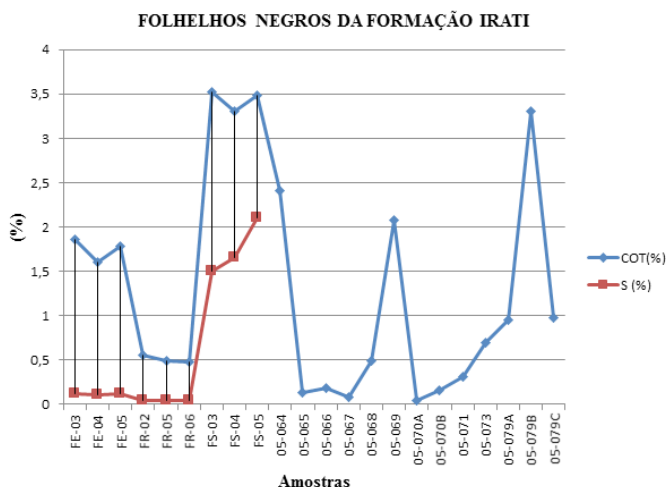


Figura 7 - Distribuição dos valores de S (%) e COT (%) para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas

A Figura 8 demonstra o gráfico gerado, relacionando os índices de hidrogênio (IH) com os teores de carbono orgânico total (COT%). O gráfico permitiu avaliar o estado de preservação da matéria orgânica relacionando os teores de carbono orgânico total com potencial de geração de hidrocarbonetos.

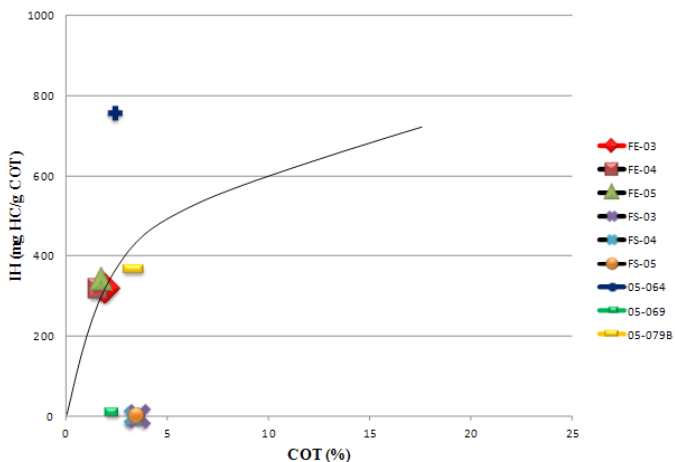


Figura 8 - Relação entre os teores de carbono orgânico total (COT%) e os valores de índice de hidrogênio (IH) para as amostras de olhelhos negros da Formação Irati analisadas

Amostras de folhelhos negros com boas condições de preservação da matéria orgânica, ou seja, amostras com matéria orgânica como tendo sido depositada em ambiente redutor (ambiente anóxico) tendem a apresentar valores de índice de hidrogênio superiores conforme crescem os teores de carbono orgânico total (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B). Nessas amostras os valores mais altos de COT tendem a coincidir com valores mais altos de IH. Por outro lado, observa-se uma relação inversa: amostras que a matéria orgânica esteve possivelmente exposta a oxidações por craqueamento térmico (FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069), influenciadas termicamente por intrusões de diabásio de Jurássico/Cretáceo, apresentam valores muito baixos de IH (valores iguais ou próximos a zero) embora tenham valores altos de teores de carbono orgânico total, indicando más condições de preservação da matéria orgânica, e conseqüentemente não tem nenhum potencial para geração de óleo ou gás. Além disso, valores iguais ou próximos à zero de IH dessas amostras, indicam um estágio avançado de maturação da matéria orgânica, especificamente a supermaturação, caracterizada por degradação dos hidrocarbonetos gerados nas fases anteriores (fácies xisto-verde).

- Avaliação do Potencial Genético (PG)

Valores de potencial genético e avaliação da rocha geradora da Formação Irati são mostrados na Tabela 3. O PG médio das amostras

estudadas é de 11,59 mg de HC/g de rocha variando de zero a 71,54 mg de HC/g de rocha. De modo geral, a maioria das amostras estudadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) apresentam um bom e excelente potencial genético $[(S1+S2) > 6 \text{ mg HC/g de rocha}]$, isto é, são rochas geradoras com bom a excelente potencial de geração de hidrocarbonetos. O potencial genético máximo de 71,54 mg de HC/g de rocha foi observado na amostra 05-064 pertencente a cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia, e representa um excelente potencial genético. As amostras da Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05) e da cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069) apresentam um mau potencial genético $[(S1+S2) \sim 0,00 \text{ mg HC/g de rocha}]$, e conseqüentemente não podem gerar nem óleo e nem gás. O gráfico entre PG e COT ilustra que as amostras têm um potencial de geração de hidrocarbonetos mau, bom a excelente (Figura 9).

Tabela 3 - Potencial de geração das amostras estudadas

Amostras	PG (mg HC/g de rocha)			Avaliação
	Mínimo	Máximo	Média	
Folhelhos negros da Formação Irati	0,00	71,54	11,59	Bom

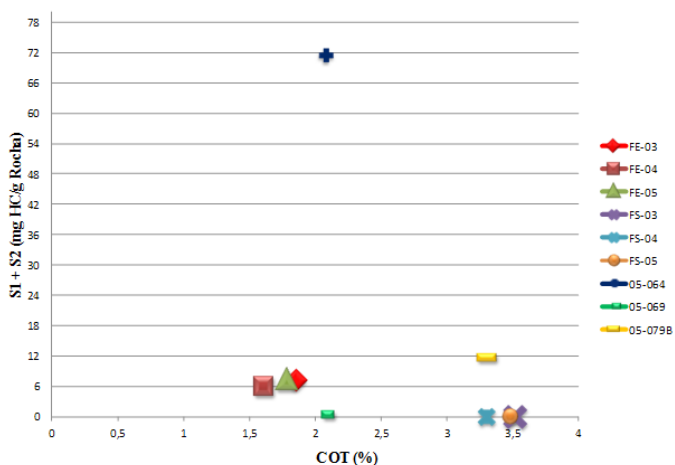


Figura 9 - Gráfico do Potencial Genético (PG) versus COT(%)

- Avaliação do Potencial Residual (S2)

O parâmetro S2 (mg HC/g de rocha) da pirólise Rock - Eval, é utilizado como estimativa do potencial de geração de hidrocarbonetos a partir do craqueamento do querogênio. Esse parâmetro apresenta valores que variam de 0,00 a 63,13 mg HC/g de rocha. As amostras FE-03, FE-04, FE-05 e 05-079B mostram valores que variam de 5,13 a 10,11 mg HC/g de rocha, indicando um bom potencial petrolífero. A amostra 05-064 apresenta um excelente potencial petrolífero, com o maior valor de S2 encontrado, 63,13 mg HC/g de rocha. Nas amostras FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069 foram encontrados valores de S2 que variam de 0,00 a 0,05 mg HC/g de rocha, sendo considerado como um mau potencial petrolífero (Tabela 2).

O gráfico entre os teores de carbono orgânico total (COT%) e os valores do potencial gerador residual (S2) da pirólise Rock - Eval foi interpretado para determinar o potencial residual de geração de hidrocarbonetos das amostras analisadas (Figura 10). Em geral, como reflexo de boa preservação da matéria orgânica no sistema, quanto maior é o teor de COT, maior é a quantidade de hidrocarbonetos (óleo ou gás) que a rocha analisada teria condição de produzir através da diagênese caso fosse submetida às condições de temperatura e soterramento adequadas para a maturação da matéria orgânica (S2). Neste contexto, a maioria das amostras estudadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) mostram essa tendência de proporcionalidade direta e linear, onde a quantidade de hidrocarbonetos (óleo ou gás) gerados (S2) aumenta com o aumento do teor de COT, e consequentemente apresentam bom (FE-03, FE-04, FE-05 e 05-079B) a excelente (05-064) potencial residual de geração de hidrocarbonetos. No entanto, amostras cuja matéria orgânica esteve possivelmente exposta a oxidações (FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069) por influência térmica das intrusões de diabásio de Jurássico/Cretáceo, não apresentam nenhum potencial residual para geração de óleo ou gás devido ao provável craqueamento térmico da matéria orgânica em consequência do calor proveniente destas intrusões ígneas.

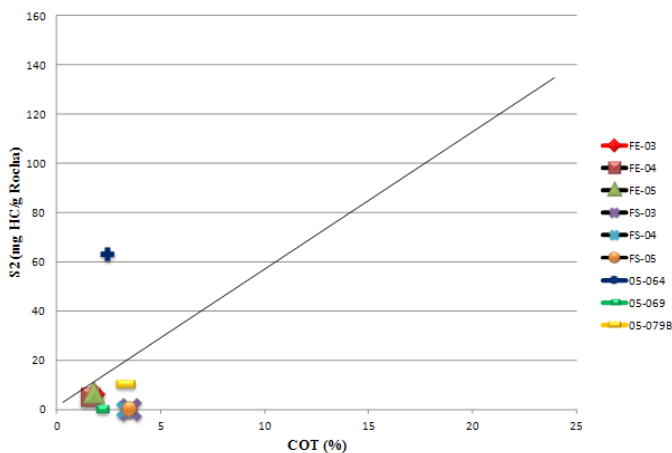


Figura 10 - Relação entre COT (%) e S2 para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati analisadas

O gráfico reflete mau, bom a excelente potencial residual de geração de hidrocarbonetos.

- Tipo de Matéria Orgânica (Qualidade da Matéria Orgânica)

A partir dos dados das análises obtidas nas amostras de folhelhos negros da Formação Irati nas Pedreiras de Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05), Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05), e nas cavas de mineração localizadas próximas aos Municípios de Perolândia (05-064), Portelândia (05-069) e Guiratinga (05-079B), foi possível identificar a existência do querogênio do tipo I, II e IV, e destacar o predomínio do querogênio do tipo II e IV (Figura 11).

Os folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e da cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (05-079B), exibem querogênio do tipo (II), caracterizando um bom potencial para a geração de óleo e gás, ao passo que os folhelhos negros coletados na Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05) e pertencentes a cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069), mostram um querogênio do tipo IV, que é caracterizado por matéria orgânica residual altamente oxidada e retrabalhada, muito pobre em hidrogênio e muito rico em oxigênio, e sem nenhum potencial para geração de óleo ou gás.

Os valores nulos de IH dos folhelhos negros da Formação Irati das amostras FS-03, FS-04 e FS-05 (exceto a amostra 05-069) mostram que o tipo de matéria orgânica (MO) presente (Tipo IV) não pode

das amostras FS-03, FS-04 e FS-05 (exceto a amostra 05-069) mostram que o tipo de matéria orgânica (MO) presente (Tipo IV) não pode

Apenas uma amostra pertencente a cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (05-064) mostrou um querogênio do tipo I, composto por folhelhos ricos em matéria orgânica, com um teor maior de hidrogênio em relação ao II, e pobre em oxigênio, revelando um bom potencial para óleo.

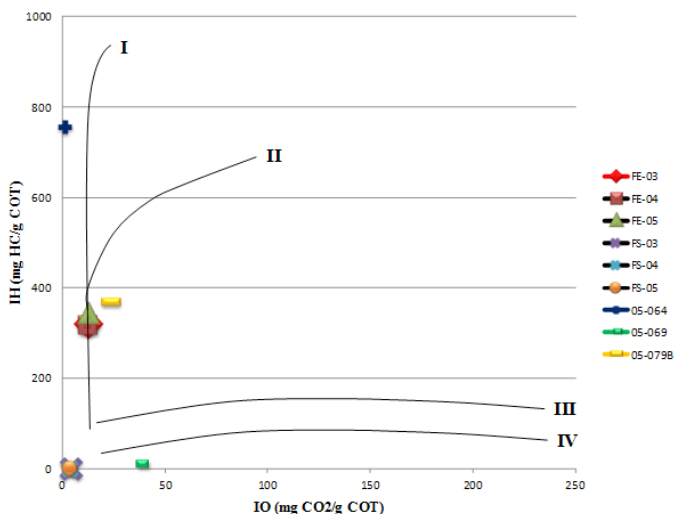


Figura 11 - Diagrama de Van Krevelen modificado, indicando o tipo de querogênio para as amostras de folhelhos negros da formação Irati analisadas (*05-064, 05-069 e 05-079B amostras de Silva, 2007)

A presença do querogênio do tipo I, II e IV foi identificada. A presença do querogênio do tipo I e II com predominância do querogênio do tipo II indica uma origem marinha planctônica com alguma contribuição de algas, ou seja, confirma que a matéria orgânica da Formação Irati foi depositada em ambiente de mar restrito- evaporítico ou ambiente de golfo.

O predomínio do querogênio do tipo IV, caracterizado por apresentar valores de IH inferiores em relação aos de IO, é uma evidência de que parte da matéria orgânica da Formação Irati esteve provavelmente exposta a oxidações/retrabalhamentos por craqueamento térmico, muito tempo após a deposição da matéria orgânica, mas durante a sua maturação, em consequência da proximidade dos corpos intrusivos de Jurássico/cretáceo.

- Determinação da Maturidade Térmica da Matéria Orgânica (Análise da Evolução Térmica da Matéria Orgânica)

A determinação da maturidade térmica da matéria orgânica (querogênio) foi possível integrando e relacionando valores de Tmax (temperatura máxima de pirólise em que ocorre a taxa máxima de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio), índice de hidrogênio (IH), índice de produção (IP) e valores da reflectância da vitrinita (Ro%).

- IH versus Tmax

A Figura 12 relaciona os valores de Tmax e índice de hidrogênio (IH) combinado com os valores da reflectância da vitrinita (Ro%), possibilitando definir o grau de maturação da matéria orgânica e tipos de querogênio.

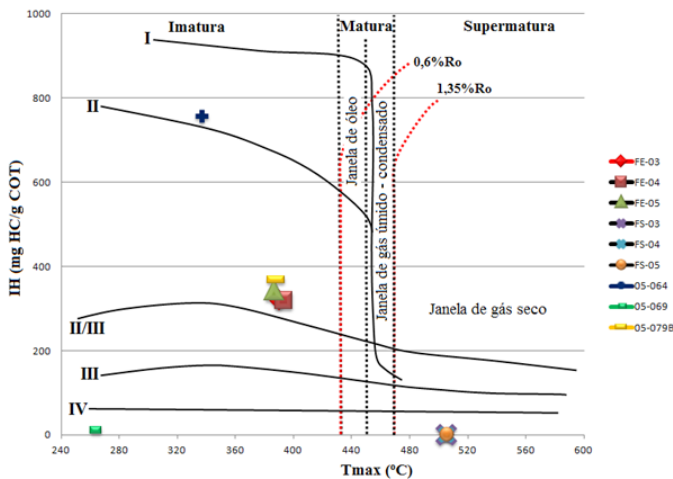


Figura 12 - Relação entre IH e Tmax combinado com os valores de Ro

O gráfico mostra o tipo de querogênio e faixa de maturidade das amostras da Formação Irati analisadas. Graus de maturação baseados em Boruah e Ganapathi (2015) e limites de temperaturas de janelas de óleo e gás baseados em Peters e Cassa (1994).

Para as amostras de folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e das cavas de mineração localizadas próximas aos Municípios de Perolândia (05-064), Portelândia

(05-069) e Guiratinga (05-079B), o estado de evolução térmica do querogênio apresenta-se no grau de maturação imaturo, que corresponde à temperatura máxima inferior a 435°C; enquanto que as amostras da Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05) apresentam valores de $T_{\text{máx}}$ acima de 470°C, que corresponde ao intervalo da fase supermatura para a geração de hidrocarbonetos.

As amostras de folhelhos negros da Formação Irati da Pedreira Elba Calcário (FE-03, FE-04 e FE-05) e da cava de mineração localizada próximo ao Município de Guiratinga (05-079B) exibem querogênio do tipo II imaturo, o que significa que estes folhelhos não alcançaram a geração de óleo e gás (não alcançaram a “janela de óleo e gás”), ao passo que, os folhelhos negros coletados na Pedreira Sucal (FS-03, FS-04 e FS-05) e pertencentes a cava de mineração localizada próxima ao Município de Portelândia (05-069), mostram um querogênio do tipo IV supermaturo e imaturo, respectivamente, mas sem nenhum potencial para geração de óleo ou gás. Por sua vez, a amostra de folhelhos negros da Formação Irati pertencente à cava de mineração localizada próxima ao Município de Perolândia (05-064) exhibe querogênio do tipo I imaturo, o que significa que estes folhelhos também não alcançaram a geração de óleo (não alcançaram a “janela de óleo”).

Tal estado de maturação das amostras é corroborado pelos valores da reflectância da vitrinite ($R_o\%$) medidos. Os resultados obtidos de 0,45% da reflectância da vitrinite para amostra 05-064 e 0,56% para amostra 05-079B, correspondem ao intervalo da fase imatura da geração de hidrocarbonetos. Tais resultados vêm corroborar com aqueles da análise da temperatura máxima, que apresentou valores de 337°C e 388°C, respectivamente, mostrando que se encontram predominantemente na fase imatura de geração.

- T_{max} versus IP

Os valores encontrados de IP para as amostras FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B variam de 0,12 a 0,14, denotando grau maturo (início da janela de geração de óleo), no entanto apresentam valores de $T_{\text{max}} < 435^\circ\text{C}$, o que lhes confere o grau imaturo. Por sua vez, a amostra 05-069 apresenta valor de IP de 0,89, que lhe coloca no final do grau maturo (janela de gás úmido - condensado) ou supermaturo (janela de gás seco), no entanto apresenta T_{max} de 262°C, o que lhe confere o grau imaturo. Esta relação pode ser devido a presença de betumen impregnado nas amostras, que interfere no valor real da maturação térmica das rochas, alterando o valor do IP, e colocando-as no início da janela de geração de óleo, na janela de gás úmido - condensado ou janela de gás seco, respectivamente.

Por outro lado, observa-se que as amostras FS-03, FS-04 e FS-05 apresentam valores de IP igual a zero denotando grau imaturo para essas amostras, no entanto essas amostras apresentam os maiores valores de Tmax ($T_{max} > 470^{\circ}\text{C}$), colocando - as no grau supermaturo (janela de gás seco). Esta relação revela que as amostras alcançaram temperaturas favoráveis à geração de gás seco ($T_{max} > 470^{\circ}\text{C}$), mas que o tipo de querogênio (Tipo IV) não permitiu a geração de hidrocarbonetos ($IP = 0$).

Desta forma, a relação entre o parâmetro Rock - Eval essencial (T_{max}) e o parâmetro Rock - Eval calculado (IP) contribuiu na avaliação da maturidade térmica da matéria orgânica nos folhelhos (Figura 13).

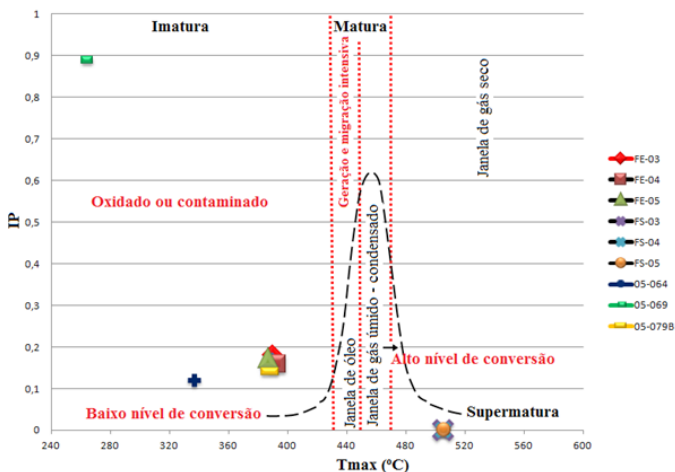


Figura 13 - Maturidade do querogênio baseada em Tmax e IP - Limites de temperaturas de janelas de óleo e gás baseados em Peters e Cassa (1994)

Esta figura corrobora com a Figura 12, e mostra que o estado de evolução térmica da matéria orgânica (querogênio) dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso apresenta-se no grau de maturação imaturo e supermaturo, sendo que a maioria das amostras analisadas pela pirólise Rock - Eval (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064, 05-069 e 05-079B) apresentam querogênio imaturo com baixo nível de conversão, ou seja, não alcançaram a geração de óleo e/ou gás (exceto a amostra 05-069 que apresenta querogênio do tipo IV, sem nenhum potencial para geração nem de óleo e nem de gás).

As restantes amostras (FS-03, FS-04, FS-05) apresentam querogênio do tipo IV supermaturo, mas sem nenhum potencial para geração de gás seco.

Desta análise, nota-se que os folhelhos negros coletados na Pedreira Sucas (FS-03, FS-04 e FS-05), são os únicos que alcançaram condições de temperatura favorável à geração de gás seco (zona supermatura), no entanto a matéria orgânica residual contida nesses folhelhos, possivelmente, foi altamente craqueada termicamente em consequência da proximidade dos corpos intrusivos de Jurássico/Cretáceo. Por essa razão, esses folhelhos exibem querogênio do tipo IV, que não gera nem óleo e nem gás.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Os folhelhos apresentam valores de COT que variam de 0,04 a 3,52% com média de 1,31%, o que lhes confere um bom potencial gerador de hidrocarbonetos na área de estudo.

Conforme o parâmetro S2 (mg HC/g de rocha) da pirólise Rock - Eval, a maioria das amostras estudadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) apresentam bom a excelente potencial petrolífero, exceptuando as amostras FS-03, FS-04, FS-05 e 05-069 cuja matéria orgânica esteve possivelmente exposta a oxidações por influência térmica das intrusões de diabásio de Jurássico/Cretáceo.

Os folhelhos caracterizam-se por apresentar querogênio do tipo I, II e IV, com predomínio do querogênio do tipo II e IV.

Estudos de maturidade térmica da matéria orgânica (querogênio) com base nos valores de Tmax, IH, IP e Ro%, indicam que as amostras de folhelhos negros da Formação Irati na área de estudo apresentam o seu grau como imaturo (com baixo nível de conversão em hidrocarbonetos) a supermaturo (zona de gás seco).

Amostras de folhelhos que alcançaram a janela de geração de gás seco (FS-03, FS-04, FS-05) não possuem potencial para geração de hidrocarbonetos, uma vez que apresentam querogênio do tipo IV, resultante do baixo poder de preservação da matéria orgânica durante o intenso magmatismo ocorrido no Mesozóico (Jurássico/Cretáceo).

Verifica-se que a maioria das amostras analisadas (FE-03, FE-04, FE-05, 05-064 e 05-079B) dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil, apresentam bom potencial para gás e/ou óleo não convencional (shale gas e/ou shale oil), porém o grau de maturação térmica é imaturo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP- Financiadora de Estudos e Projetos, pelo apoio financeiro à pesquisa através do Projeto FINEP - Convênio 01.14.0215.00 – GASBRAS.

O primeiro autor agradece ao Instituto de Bolsas de Estudo (IBE) da República de Moçambique, pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELHA, M. Potencial exploratório brasileiro para gás de folhelho. Rio de Janeiro: ANP, 2016. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/pdf/apresentacao_Marina_out16.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round10/arquivos/seminarios/STA_4_Bacia_do_Parana_ingles.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

_____. BACIA DO PARANÁ. Sumário Geológico e Setores em Oferta. Rodrigo Morelato. Superintendência de Definição de Blocos – SDB. 2017.

ANDRADE, S. M.; CAMARÇO, P. E. N. Sequências sedimentares pré-carboníferas dos flancos nordeste da Bacia do Paraná e sudoeste da Bacia do Parnaíba e suas possibilidades uraníferas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32. Salvador. Anais ... São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v. 5, p. 2132-2144.

ANJOS, C.W.D.D. Factores Condicionantes na Gênese dos Argilominaerais dos Folhelhos negros e Pelitos Associados da Formação Irati no Norte da Bacia do Paraná. 2008. 101 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências. Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

ARAÚJO, L.M., TRIGÜIS, J.A., CERQUEIRA, J.R. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas nas rochas geradoras da Formação Irati/ Membro Assistência. Curitiba: PETROBRAS/E&P/NEXPAR, 1996. Relatório Interno, 139 p.

ARAÚJO, L.M. Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Depositionais do Irati. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. 307 p.

ARTUR, P. C., SOARES, P. C. Paleoestruturas e Petróleo na Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências, v.32, n.4, p. 433-448, 2002.

BARKER, C. *Origem, Composition and Properties of Petroleum. Developments in Petroleum Science*, v.17, Part. A, p.11-45, Chapter 2. 1985.

BASTO, J. M. P. *Problemática do Shale Gas: da estimação de reservas aos métodos de desenvolvimento e produção*. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geológica e Minas). Instituto Superior Técnico Lisboa.

BEREICÔA, E. L. *Roteiro geológico: sistemas petrolíferos da bacia do paraná*. Universidade federal fluminense. Instituto de geociências. Departamento de geologia e geofísica marinha. Curso de graduação em geofísica. 2016. Trabalho apresentado ao curso de graduação em Geofísica da Universidade Federal Fluminense como parte da disciplina de Projeto Final II e requisito para obtenção do título de Bacharel em Geofísica. NITERÓI-RJ.

BORUAH, A.; GANAPATHI, S. Organic richness and gas generation potential of Permian Barren Measures from Raniganj field, West Bengal, India. Department of Geology, The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Vadodara 390 002, India. *J. Earth Syst. Sci.*, v. 124, n.5, p. 1063–1074, 2015.

BRIZI, F. et al. Energetic and economic analysis of a Brazilian compact cogeneration system: Comparison between natural gas and biogas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 193–211, 2014.

CAMPOS, L. D. et al. Barra Bonita: a primeira acumulação comercial de hidrocarboneto da Bacia do Paraná. *Brazilian Petroleum Institute, Rio Oil & Gas Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, IBP17198, 1998. Atas. 7p.

CAPUTO, M. V.; CROWELL, J. C. Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. *Geological Society of America Bulletin*, Boulder, 96, p. 1020-1036, 1985.

_____.et al. Late Devonian and Early Carboniferous glacial records of South America. In: FIELDING, C. R.; FRANK, T. D.; ISBELL, J. L. (Ed.). *Resolving the Late Paleozoic ice age in time and space*. Boulder: Geological Society of America, p. 161-173, 2008. Special Paper, 441.

CARDOTT B.J. *Data Relevant to Oklahoma Gas Shales*. SWS/EMD Shale Gas Workshop, 2006.

CHAMLEY, H. *Clay Sedimentology*. Verlag Berlin: Ed. Springer, 1989. 623pp.

CHARPENTIER, R., COOK, T. A. *USGS Methodology for Assessing Continuous Petroleum Resources*. U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1167. 2011.

COELHO, A.C.M.Q. et al. Avaliação do potencial gerador de petróleo da seção Aptiana-Albiana da Bacia de Sergipe, integrando análises palinofaciológicas e dados de geoquímica orgânica. *Brazilian Journal of Geology*, São Paulo, vol.44, no.4, 2014.

CRAIN, E.R. *Crain's petrophysical handbook*. 2010. Disponível em: <http://www.spec2000.net/>. Acesso em: 10 jan. 2017.

CRIVELLANI, K. Análise de parâmetros geoquímicos de rochas, óleos e betumes em afloramentos das Formações Irati e Pirambóia na borda Leste da Bacia do Paraná. São Paulo: Universidade Federal da Bahia, 2016.

DAEMON, R. F.; FRANÇA, A. B. Sedimentos do Westfaliano (Carbonífero Médio) na Formação Lagoa Azul, Grupo Itararé. In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1., 1993, Rio Claro. Resumos. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, 1993. p. 36.

_____ et al. Biopaleogeografia da Bacia do Paraná. Simpósio sobre o Siluro – Devoniano da Bacia do Paraná (Ponta Grossa). *Boletim de Resumos Expandidos*, v. 55, n. 71, 1996.

_____ et al. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24, 1970. Brasília. Anais. p. 359–412.

DA COLLINA, É.K. A contribuição dos biomarcadores na geoquímica marinha. Monografia, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2011.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *Review of Emerging Resources: U.S. Shale Gas and Shale Oil Plays*. Washington: EIA, 2011. Disponível em: <https://www.eia.gov/analysis/studies/usshalegas/pdf/usshaleplays.pdf>. Acesso em: 04 set. 2017.

_____. *World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment Methodology*. U.S. Energy Information Administration. U.S. Department of Energy. Advanced Resources International, Inc., 2013. Disponível em: https://www.adv-res.com/pdf/A_EIA_ARI_2013%20World%20Shale%20Gas%20and%20Shale%20Oil%20Resource%20Assessment.pdf. Acesso em: 04 set. 2017.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *World shale resource assessments*. EIA, 2015. Disponível em: <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/>. Acesso em: 27 jun. 2018.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *Natural Gas Explained. Natural Gas Imports and Exports*. EIA, 2018. Disponível em: https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=natural_gas_imports. Acesso em: 26 Jun. 2018.

ESPITALIÉ, J. Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter, comparison with vitrinite reflectance. In: Burruss, J. (Ed.). *Thermal Modeling in Sedimentary Basins*. Editions Technip, Paris, 1986. p. 475-496.

ESPITALIÉ J. et al. Methode rapide de caracterisation des roches mères, de leur potential petrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du petrole*, v. 32, p.32 – 42, 1977.

_____. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue de l' Institute Français du Pétrole*, v. 40, p.563-579, 1985.

FERREIRA, E.J.E.C.B. Caracterização de fluidos hidrotermais e suas fontes em bacias sedimentares com potencial petrolífero: aplicação inovadora de análises isotópicas na exploração de petróleo e gás. Universidade de São Paulo, 2017.

FILHO, J.V. de L. et al. *Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goiás e Distrito Federal*. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Escala 1:500.000. Unb - Universidade de Brasília Instituto de Geociências, 1999.

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v. 2, n.24, p. 147-191, 1988.

FRANTZ, J.H., et al., 2005. Operators re-discover shale gas value. Relatório: E&P Management. Schlumberger.

GILMAN, J. & ROBINSON, C., 2011. Success and failure in shale gas exploration and development: attributes that make the difference. Adaptado de uma apresentação oral de uma conferência da AAPG International em Calgary, Alberta, 12-15 de Setembro.

GLASER et al. Seeking the Sweet Spot: reservoir and completion quality in organic shales. *Oilfield Review Winter 2013/2014*: 25, no. 4, 2014. Disponível em: http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors13/win13/02_sweet_spot.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

GRADSTEIN, F. M.; OGG, J. G.; SMITH, A. G. *A geologic time scale*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 610 p.

HACHIRO, J. O subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Universidade de São Paulo, 1997.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Outlook Energy*, 2015. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2018.

_____. World Outlook Energy, 2017. Disponível em: <https://www.iea.org/weo2017/>. Acesso em: 04 ago. 2018.

JACOMO, J.C.P. Os Hidrocarbonetos não Convencionais: Uma Análise da Exploração do Gás de Folhelho na Argentina á luz da Experiência Norte-Americana. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

JARVIE, D.M. Total Organic Carbon (TOC) analysis. In: Merrill R.K. (ed.) Source, migration processes, and evaluation techniques. Treatise of Petroleum Geology, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 1991. p. 113-118.

_____. Geochemical characteristics of the devonian Woodford Shale. 2008. Oklahoma Shale Gas Conference 22 October.

_____. Shale resource systems for oil and gas: Part 1—Shale-gas resource systems. AAPG Memoir 97. The American Association of Petroleum Geologists, 2012.

LANGE, F. W., PETRI, S. The Devonian of the Paraná Basin. In: BIGARELLA, J. J. (Ed.). Problems in Brazilian Devonian geology. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 1967. p. 5-55. (Boletim Paranaense de Geociências, 21/22).

LUCZYNSKI, E. Petróleo e Gás Natural. São Paulo, Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de, 2015. Módulo I.

MAGOON, L. B., and DOW, W. G. The Petroleum System: Chapter 1: Part I. Introduction. 1994. p. 3-24.

MARTÍN, V.P. DRXWin & CreaFit 2.0: graphical and analytical tools for powder xrd patterns. Powder Diffraction, 14, p.70-73, 1999.

MATEUS, A., RICCOMINI, C., FERREIRA, E.J.E.C.B., TASSINARI, C.C.G. Maturação permotriássica e os vários estágios de migração de hidrocarbonetos na Formação Assistência (Subgrupo Irati), Bacia do Paraná: implicações para os modelos exploratórios. Brazilian Journal of Geology, v.44, n.3, p. 355-360, Sept. 2014.

MCCARTHY et al. Basic Petroleum Geochemistry for source rock evaluation. Oilfield Review 23, n. 2, p. 32-43, 2011.

MELLO, M. R. Characterization of natural gas: a physical ultivariable approach and its applications in maturity and migration estimate. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, V. 84, n. 8, Aug., p. 1152–1172, 2000.

MENDES, J.C., FÚLFARO, V.J., AMARAL, S.E., LANDIN, P.M.B. A Formação Irati (Permiano) e fácies associadas. Rev. Bras. Geocienc. V.15, p. 13–43, 1996.

MEYERS, P.A., PRATT, L.M., NAGY, B. Introduction to geochemistry of metalliferous black shales. *Chemical Geology*, 99: vii-xi. 1992.

MILANI, E. J. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. 1997. 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J.; CATTO, E. Petroleum Geology of the Paraná Basin, Brazil. In: AAPG, INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION, 1998. Rio de Janeiro. Abstracts. p. 442-443.

MILANI, E. J., ZALÁN P. V. The Geology of Paleozoic Cratonic Basins and Mesozoic Interior Rifts of Brazil. In: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION, 1998. Rio de Janeiro, Brazil. Proceedings.

_____. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, v.22, n.3, p. 199-205, 1999.

MILANI, E.J., FRANÇA, A.B., SCHNEIDER, R.L. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, v.8, n.1, p. 69–82, 1994.

MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A. Sedimentary Basins of South América. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, In-Fólio Produção Editorial. p.389-449, 2000.

MILANI, E.J. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flavio Marques de Almeida*. Beca, p. 265–279, 2004.

_____. et al. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras* v.15, n.1, p. 135-162, 2006.

_____. et al. Bacia do Paraná. B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILES, J.A. Illustrated glossary of petroleum geochemistry. Oxford Science Publication, Oxford University Press, New York, 1989. 137p.

MILLOT, G. Géologie des Argiles: Altération, Sédimentologie, Géochimie. Ed. Masson et Cie, Paris, 1964. 499pp.

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Gás Natural. 2017. Ed. n.º 122.

MONTEIRO, J.V.F.; SILVA, J.R.N.M. Gás natural aplicado à indústria e ao grande comércio. São Paulo: Edgar Blucher, 2010.

MONTEIRO, P. Petróleo e Gás. Geologia do Petróleo. Aula 4. 2011. Disponível em: <http://pt.slideshare.net/Pe-drujr/aula-4-petrleo-prof-pedro-ibrapeq-7966464>. Acesso em: 20 Jan. 2017.

MOORE, D.M., REYNOLDS Jr., R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York, Oxford University, 1997. 377 p.

MOULIN, D.S. Análise do potencial de desenvolvimento de shale gas no Brasil a partir da experiência dos EUA nesta atividade. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

MUSSA, D., CARVALHO, R.G., SANTOS, P.R. Estudo estratigráfico em ocorrências fossilíferas da Formação Irati de São Paulo, Brasil. Bol. Inst. Geocienc. USP 11, 142–149, 1980.

OELOFSEN, B., ARAÚJO, D.C. Paleocological implications of the distribution of mesosaurid reptiles in the Permian Irati sea (Paraná Basin), South America. Rev. Bras. Geocienc. 13, p. 1–6, 1983.

OLIVEIRA, V.A.A. Caracterização de Reservatórios Não Convencionais/Tight Gas. Universidade Federal Fluminense, 2014.

OZGUL, E. Geochemical assessment of gaseous hydrocarbons: mixing of bacterial and thermogenic methane in the deep subsurface petroleum system, Gulf of Mexico continental slope. Master (Thesis) Middle East Technical University, 2002.

PADULA, V.T. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. Boletim Técnico da Petrobrás, v.11, n.3, p. 407 – 430, 1968.

PETERS, K.E., CASSA, M.R. Applied source rock geochemistry. In: L. B. Magoon and W. G. Dow (Eds.), The petroleum system -from source to trap. AAPG Memoir, v.60, p.93-120, 1994.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. The Biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. 1. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1993. 363p.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. The Biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. 2.ed. v.1, New Jersey: Cambridge University, 2005.

PETROLEUM GEOSCIENCE TECHNOLOGY. Geologia do Petróleo. 2010. Disponível em https://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf. Acesso em 09 jul. 2017.

PINTO, I.D., ADAMI-RODRIGUES, K. pygocephalomorph crustacean. New data and interpretations with emphasis on Brazilian and South African forms. Pesquisas 23, p.41–50, 1996.

PREMAOR, E. et al. Palinologia da Formação Irati (Permiano Inferior da Bacia do Paraná), em Montividiu, Goiás, Brasil. 2006. Laboratório de Palinologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia; Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP 91.540-000. Porto Alegre, RS, Brasil.

PRETTO, F.A. Estudo da osteologia craniana e de aspectos microestruturais da dentição de *stereosternum tumidum* cope 1886, um mesossaurídeo da formação Irati (Artinskiano), Bacia do Paraná. Porto Alegre. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2012.

RAMOS, V. A.; JORDAN, T. E.; Allmendinger, R. W.; Mpodozis, C.; Kay, J. M.; Cortés, J. M.; Palma, M. Paleozoic terranes of the central Argentine-Chilean Andes. *Tectonics*, Washington, v. 5, n. 6, p. 855-880, 1986.

RIBEIRO, W.C. Gás “de xisto” no Brasil: uma necessidade? Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, Brasil. *Estudos avançados*, v. 28 n.82, 2014.

ROCHA, H.V. Estudo geológico do potencial de exploração e produção de gás natural não convencional na bacia do Paraná: avaliação da viabilidade no abastecimento da usina termoeletrica de Uruguaiana (RS). Universidade de São Paulo, 2016.

ROSTIROLLA, S. P. et al. Reativação de paleo-lineamentos durante a evolução da Bacia do Paraná-o exemplo do alto estrutural de Quati-guá. *Bra-zilian Journal of Geology*, v.30, n. 4, p. 639-648, 2008.

SANTOS, R.V. et al. Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, 70910-900 Brasília, DF, Brazil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia. CP 15.001, 91.509-900, Porto Alegre, RS, Brazil. PETROBRAS/EP-EXP/ST/MSP. Av.Chile, 65-sala 1301, 20031-912, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2006.

_____. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70910-900 Brasília, 2009.

SCHULZ, H.M. & HORSFIELD, B. Rock matrix as reservoir: mineralogy & diagenesis. *AEON*, Cape Town South Africa. 2010.1 March.

SCHLUMBERGER Oilfield glossary, 2011. Disponível em: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/>. Acesso em: 10 ago. 2017.

SEDLÁKOVÁ, I. Shale gas mikulov marl potential. Masaryk University. Faculty of Science. Department of Geology, 2011.

SCHNEIDER, R.L. et al. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, SBG. Anais, pp. 41–65, 1974.

_____. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: XXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. Porto Alegre. Anais, vol.1: 41 – 66, 1976.

SILVA, C.G.A. Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, 2007.

SILVA, E.A.N. Rochas Geradoras e seus Biomarcadores: uma revisão bibliográfica com ênfase nas bacias da costa leste Brasileira. 2011. Monografia apresentada ao curso de Geologia, do Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

SMITH, N. et al. UK data and analysis for shale gas prospectivity. 2010. UK Shale Gas -British Geological Survey.

SPEIGHT, J. Shale Gas Production Processes. UK, USA. Gulf Professional e ELSEVIER 2013.

SWANI, A. The Role of Technology in Managing Uncertainty in Shale Gas. 2010. Schlumberger presentation 26 November.

TAIOLI, F. Gás de Folhelho no Brasil – Perspectivas e Dúvidas. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 65, 2013, RECIFE, PE. Anais. Recife, 2013.

TEIXEIRA, W. et al. Decifrando a Terra. São Paulo, 1. Ed. Oficina de Textos, 2000.

TISSOT, B.P & WELTE, D.H. Petroleum Formation and Occurrence. Second Revised and Enlarged Edition. Berlin Heidelberg NewYork Tokyo, 1984.

THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2.ed. Editora Interciência, 2004.

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. V.38, p. 128-137, 2008. Supplement 2.

TRIGUIS, J.A.; SOUZA, E.S. Aplicação da geoquímica na indústria do petróleo e no meio ambiente impactado. UFPE, 2009.

TYSON, R.V. Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies. London, Chapman & Hall, London, 1995. 615 p.

ULIANA, M. A.; BIDDLE, K. Mesozoic-Cenozoic paleogeographic and geodynamic evolution of southern South America. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 18, p. 172-190, 1988.

VIEIRA, P.C., MEZZALIRA, S. & FERREIRA, F.J.F. Mesossaurídeo (*Stereosternum tumidum*) e crustáceo (*Liocaris huenei*) no Membro Assistência da Formação Irati (P) nos municípios de Jataí e Montividiu, Estado de Goiás. Rev. Bras. Geoc. 21, p. 224 – 235, 1991.

WEAVER, C.E. Clays, Muds, and Shales. Ed. Elsevier, New York, 1989. 819pp.

ZALÁN, V. et al. Bacia do Paraná. In: G.P.Raja & E.Milani (cords.). Origem e evolução de bacias sedimentares. Petrobrás. P.135-168, 1990.

_____ et al. The Paraná Basin, Brazil. In: LEIGHTON, M. W.; KOLATA, D. R.; OLTZ, D. F.; EIDEL, J. J. (Ed.). Interior cratonic basins. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists. p. 681-708, 1990. (AAPG. Memoir, 51).