

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO MINERAL E FLUIDA SOBRE AS PROPRIEDADES PETROFÍSICAS DE FOLHELHOS NEGROS, ESTUDO DE CASO: BACIA DO ARARIPE

Caroline Henrique Dias

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Luiz Landau José Agnelo Soares

Rio de Janeiro Julho de 2017

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO MINERAL E FLUIDA SOBRE AS PROPRIEDADES PETROFÍSICAS DE FOLHELHOS NEGROS, ESTUDO DE CASO: BACIA DO ARARIPE

Caroline Henrique Dias

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

Prof. José Agnelo Soares, D.Sc.

Prof. Paulo Couto, D.Sc.

Dr. Josias José da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL JULHO DE 2017 Dias, Caroline Henrique

Influência da Composição Mineral e Fluida sobre as Propriedades Petrofísicas de Folhelhos Negros, Estudo de Caso: Bacia do Araripe/ Caroline Henrique Dias. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

X, 104 p.: il; 29,7 cm.

Orientadores: Luiz Landau

José Agnelo Soares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 94-104.

1. Caracterização Mineralógica. 2. Microtomografia. 3. Nanotomografia. I. Landau, Luiz *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título. "Dedico este trabalho à minha mãe Rosinalda Henrique Lima da Silva e ao meu pai Eliomar de Albuquerque Dias, por serem exemplos de luta e dedicação."

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original." (Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor Deus, pelo dom da vida e por me manter firme no meu objetivo durante todo meu mestrado.

Agradeço ao coordenador Dr. Luiz Landau e a todo corpo técnico-administrativo dos laboratórios LAMCE e LAB2M da COPPE/UFRJ pela oportunidade da realização deste projeto. E ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Agradeço ao meu eterno orientador e amigo, José Agnelo Soares, sua participação e apoio foram de fundamental importância para realização deste projeto.

Agradeço aos meus pais por todo amor, apoio e dedicação que deram ao longo da minha vida, ao meu irmão Ítalo Henrique Guedes, que mesmo longe vive em meu coração.

Agradeço ao meu companheiro Paulo Roberto Mendes Morais, pelo incentivo durante a realização deste trabalho e pela amizade e companheirismo. Obrigada por sempre acreditar que eu posso mais!

Agradeço de forma especial a Alyne Duarte, minha irmã do coração, e a Isis Rodrigues pela ajuda incansável.

Agradeço aos companheiros de laboratório Lizianne Carvalho, Inácio Borges, Luana Nobre, Adna Vasconcelos, Bruno Silva, Charllan Dellon, Márcio Almeida, Josias José, Francisco Gonçalez, Gisele Raposo, Ana Carius, Daniela Ribeiro, Veronica Vieira e D. Marly Lacerda pelo apoio e incentivo.

Agradeço as mulheres maravilhosas que o Senhor me deu a honra de existirem em minha vida, Maria da Ascenção, Rinalda Henrique, Luisa de Marillac, Eliane Dias, Eliabe Dias e Maria das Neves.

Agradeço aos examinadores da banca por suas importantes correções, revisões e contribuições para a elaboração do documento final.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO MINERAL E FLUIDA SOBRE AS PROPRIEDADES PETROFÍSICAS DE FOLHELHOS NEGROS, ESTUDO DE CASO: BACIA DO ARARIPE

Caroline Henrique Dias

Julho/2017

Orientador: Luiz Landau José Agnelo Soares

Programa: Engenharia Civil

Os depósitos de folhelhos são as principais fontes de petróleo e gás natural, por possuírem o conteúdo orgânico que, sob condições especiais, originam os hidrocarbonetos. A principal técnica utilizada na indústria do petróleo para descoberta de jazidas de hidrocarbonetos é a sísmica de reflexão, embora tenha havido grandes avanços tanto na aquisição e no processamento, e nesta tem havido erros nas previsões quanto a litologia. Folhelhos com baixa velocidade, muitas vezes devido a sua condição de folhelho gerador, têm sido erroneamente interpretados como sendo reservatórios compostos por arenitos porosos saturados por hidrocarbonetos. As propriedades petrofísicas, especialmente as propriedades elastodinâmicas, são afetadas por variáveis como a composição mineral, o estado de tensões, a geometria (tamanho e forma) dos grãos e dos poros, a saturação fluida e a qualidade dos contatos entre os grãos minerais. A fim de caracterizar mineralogicamenta, foram selecionadas 4 amostras da Bacia do Araripe que passaram por ensaios de microtomografia de raios x (µcT), duas dessas amostras também passaram por ensaios de nanotomografia (ncT) de raios x. A análise da composição mineral dos folhelhos negros da Bacia do Araripe mostrou que os métodos DRX, µCT e nCT são complementares e a confrontação de seus resultados auxilia na decisão sobre frações minerais que apresentam um reconhecimento mais difícil.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INFLUENCE OF MINERAL AND FLUID COMPOSITION ON THE PETROPHYSICAL PROPERTIES OF BLACK SHALE, CASE STUDY: ARARIPE BASIN

Caroline Henrique Dias

July/2017

Advisor: Luiz Landau José Agnelo Soares

Department: Civil Engineering

Shale deposits are the main sources of oil and natural gas, because they contain the organic content that, under special conditions, originates hydrocarbons. The main technique used in the oil industry for the discovery of hydrocarbon deposits is reflection seismic, although there have been great advances in both acquisition and processing, and in this there have been errors in predictions regarding lithology. Low velocity shales, often due to their shale generator condition, have been erroneously interpreted as being reservoirs composed of porous sandstones saturated with hydrocarbons. The petrophysical properties, especially the elastodynamic properties, are affected by variables such as mineral composition, state of tensions, geometry (size and shape) of grains and pores, fluid saturation and quality of the contacts between the mineral grains. In order to characterize mineralogy, four samples of the Araripe Basin were selected, which were tested by x-ray microtomography (µcT), two of these samples also undergoing x-ray nanotomography (ncT) assays. The analysis of the mineral composition of the black shales of the Araripe Basin showed that the DRX, µcT and ncT methods are complementary and the comparison of their results assists in the decision on mineral fractions that present a more difficult recognition.

Índice

Página de Assinaturas	ii
Ficha Catalográfica	iii
Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Símbolos	x
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Características Gerais dos Folhelhos	3
1.1.1. Definição e origem	4
1.1.2. Composição e distribuição mineralógica	7
1.2 Atribuições dos Folhelhos em uma Bacia Sedimentar	10
1.3 Reservatórios Não Convencionais	11
1.3.1. Características gerais dos reservatórios não convencionais	12
1.4 Fatores que influenciam as velocidades sísmicas	14
1.4.1. Possíveis problemas resultantes da presença dos folhelhos na interpretação sísmica	25
Capítulo 2 Metodologia	27
2.1 Aspectos Geológicos da Área de Estudo	27
2.2 Petrofísica Básica	33
2.2.1. Porosidade	33
2.2.2. Propriedades elásticas	37
2.2.3. Saturação fluida	44

2.3 Petrofísica Computacional	46
2.3.1. Aquisição, reconstrução e geração de imagens tomográficas	47
2.3.2. Determinação da composição mineral e orgânica	51
2.4 Geoquímica	54
2.4.1. Geoquímica orgânica	54
2.4.2. Geoquímica inorgânica	57
Capítulo 3 Resultados	62
3.1 Petrofísica Básica	62
3.2 Petrofísica Computacional	68
3.2.1. Resultados da microtomografia sem a influência da nanotomografia	69
3.2.2. Resultados de nanotomografia	75
3.2.2. Resultados da microtomografia com a influência da nanotomografia	83
3.3 Geoquímica	88
Capítulo 4 Conclusões	92
Referências Bibliográficas	94

Lista de Símbolos

G	Módulo de Cisalhamento
K	Incompressibilidade
E	Módulo de Young
К	Incompressibilidade
v	Razão de Poisson
ρ	Densidade
σ	Tensão Longitudinal Aplicada
τ	Tensão de Cisalhamento
ε	Deformação
ф	Deformação de Cisalhamento
V _P	Velocidade da Onda Compressional
Vs	Velocidade da Onda Cisalhante
V_f	Velocidade da Fluido
V _{MA}	Velocidade da Matriz Mineral
V	Velocidade
S	Saturação
t	Tempo
L	Comprimento
d	Distância Interplanar
λ	Comprimento de Onda
Fv	Fração Volumétrica

Capítulo 1

Introdução

Convencionalmente as propriedades petrofísicas - essenciais para a caracterização dos reservatórios quanto à sua capacidade de armazenamento e de produção de fluidos - são determinadas experimentalmente através de ensaios físicos em laboratório. Esses ensaios são realizados principalmente em plugues extraídos de testemunhos de poço os quais possuem dimensões centimétricas. As propriedades petrofísicas assim determinadas precisam ser agrupadas a fim de representar o comportamento em uma escala maior, como a do reservatório.

Diversos autores (Knackstedt *et al.*, 2009; Dvorkin *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2011a; Zhang *et al.*, 2011b, Medeiros *et al.*, 2012; Medeiros *et al.*, 2014) tem demonstrado que as propriedades petrofísicas podem ser estimadas a partir da análise computacional de imagens de rochas obtidas por microtomografia de raios x. A resolução dessas imagens é da ordem de micrômetros e, quando associada a outros métodos de alta resolução, pode chegar à ordem de nanômetros. A esse novo procedimento de análise tem-se dado o nome de petrofísica computacional. A vantagem desse novo procedimento é a sua capacidade de quantificar as propriedades físicas das rochas sob praticamente qualquer condição imaginável, para um grande número de subamostras (redução de escala), de forma rápida, com ensaios que independem da ordem de execução e que podem ser reproduzidos a qualquer tempo (evitando o desafio da preservação das amostras). Para isso é preciso dispor de imagens com resolução suficiente para reconhecer e quantificar as estruturas que controlam o comportamento físico das rochas.

As propriedades petrofísicas, especialmente as propriedades elastodinâmicas, são afetadas por variáveis como a composição mineral, o estado de tensões, a geometria (tamanho e forma) dos grãos e dos poros, a saturação fluida e a qualidade dos contatos entre os grãos minerais (Bourbié *et al.*, 1987; Mavko *et al.*, 2003; Avseth *et al.*, 2005).

Folhelhos são rochas sedimentares constituídas de material detrítico de granulometria situada entre as frações silte (0,062 mm a 0,004 mm) e argila (menor que

0,004mm), que apresentam fissilidade e representam antigos ambientes sedimentares de baixa energia (Pettijohn, 1975; Blatt *et al.*, 1980; Boggs, 1992; Suguio, 2003). Compreendem as rochas sedimentares mais abundantes do registro estratigráfico, perfazendo entre 60% e 75% das bacias sedimentares (Johnston, 1986; Johnston, 1987; Sayers, 1994; Hornby *et al.*, 1994; Schieber & Zimmerle, 1998; Domnesteanu *et al.*, 2002; Suguio, 2003).

Os depósitos de folhelhos são as principais fontes de petróleo e gás natural, por possuírem o conteúdo orgânico que, sob condições especiais, originam os hidrocarbonetos. São igualmente necessários para a formação de trapas estruturais e estratigráficas, responsáveis pela interrupção do processo migratório e consequente acumulação e formação das reservas de óleo e gás.

A principal técnica utilizada na indústria do petróleo para descoberta de jazidas de hidrocarbonetos é a sísmica de reflexão. Embora tenha havido grandes avanços tanto na aquisição e no processamento, quanto na interpretação dos dados, com o consequente aumento das resoluções vertical e lateral necessária para a definição da estratigrafia dos depósitos (geradores e reservatórios), tem havido também erros nas previsões quanto à litologia. Folhelhos com baixa velocidade, muitas vezes devido a sua condição de folhelho gerador, têm sido erroneamente interpretados como sendo reservatórios compostos por arenitos porosos saturados por hidrocarbonetos.

Nesta pesquisa foi adotada uma estratégia multidisciplinar e multiescalar de análise das propriedades físicas dos folhelhos negros que ocorrem na Bacia do Araripe. O aspecto multidisciplinar está definido pela aplicação de métodos analíticos que compreendem investigações das propriedades físicas dessas rochas e das propriedades geoquímicas que afetam tais propriedades físicas.

A investigação petrofísica é composta pela análise das propriedades de armazenamento de fluidos (porosidade), densidade de grãos e total, e propriedades elastodinâmicas (velocidades de propagação das ondas elásticas). As análises geoquímicas são compostas por análises da composição mineral (geoquímica inorgânica) das amostras de rocha, bem como pela investigação da composição dos hidrocarbonetos e da matéria orgânica presentes nos poros das rochas (geoquímica orgânica). A análise de geoquímica inorgânica apresentada nesta pesquisa é a Difratometria de Raios X. Os ensaios de Geoquímica Orgânica inclue a determinação do Carbono Orgânico Total (COT).

2

O aspecto multiescalar desta pesquisa se dá pela confrontação das análises petrofísicas e geoquímicas na escala do plugue (centimétrica) com análises de petrofísica computacional realizadas em subamostras extraídas dos plugues e submetidas à imageamento por microtomografia de raios x e nanotomografia de raios x.

O objetivo dessa dissertação é investigar a influência da composição mineral e fluida sobre as propriedades petrofísicas dos folhelhos negros da Bacia do Araripe. Tais folhelhos contêm naturalmente petróleo, gás e matéria orgânica em seus poros. A interpretação dos resultados alcançados nas análises petrofísicas, geoquímicas, de microtomografia de raios x e de nanotomografia de raios x permitiram gerar modelos interpretativos aplicáveis à prospecção de tais reservatórios não-convencionais.

1.1 Características Gerais dos Folhelhos

Segundo Johnsoton (1986), Dommesteanu *et al.* (2002), Sugiuo (2003), entre outros, os folhelhos estão presentes em boa parte das seções estratigráficas conhecidas no mundo, variando entre 60% e 75%, sendo o responsável por grande parte dos problemas de instabilidade de poços de petróleo. Apesar de estarem presentes em grande quantidade e de sua importância para a indústria do petróleo, ainda não se possui um bom entendimento sobre suas características, devido à sua complexidade de composição e textura fina.

Até o momento, não há uma análise completamente eficiente no que diz respeito aos constituintes individuais, contudo utilizam-se a técnicas especiais para obter um melhor resultado, técnicas como difratogramas de raio x, análises de diferenças termais, além de microtomografia de raio x.

Potter *et al.* (1980) e Blatt (1982) atribuem algumas razões pelas quais as análises interpretativas dos folhelhos são inadequadas e incompletas:

Dificuldade de identificação e análise de constituintes individuais, em especial minerais que contêm argila predominante;

Complexidade na história diagenética das partículas de argila, que estão facilmente sujeitas as alterações após sua deposição;

Inexperiência do intérprete ao reconhecer e analisar o equivalente ao perfil sedimentalógico utilizado com êxito no estudo de arenitos e carbonatos;

Informações insuficientes no que diz respeito ao sistema de paleocorrentes que existiram durante a deposição da maioria dos folhelhos;

Impossibilidade de obter informações a partir da análise de afloramentos, ficando restrita à análise de cor e presença ou ausência de fissilidade;

Dificuldade em identificar a maior parte dos minerais que constituem os folhelhos, não só devido à granulometria pequena, como também à presença de argilominerais, minerais opacos e matéria orgânica;

Imperícia ao descriminar quartzo e feldspato em uma lâmina delgada.

Embora a literatura não disponha de informações suficientes a respeito das propriedades petrofísicas dos folhelhos, devido às razões supracitadas, vem aumentando a necessidade de dados disponíveis na literatura, devido a sua grande quantidade e importância para a indústria de petróleo, pois possui um caráter gerador de hidrocarbonetos e um caráter selante que impede o fluxo de fluidos.

Devido ao caráter gerador de hidrocarboneto dos folhelhos, tem-se dado importância ao aspecto geoquímico, visando caracterizar o potencial gerador para geração de hidrocarbonetos, bem como, determinar parâmetros que definam a quantidade e a qualidade da matéria orgânica, além do grau de maturação térmica. Guimarães (2004).

1.1.1. Definição e origem

Segundo ABGE (1998) folhelhos são rochas sedimentares detríticas, que apresentam fissilidade sendo ricas em elementos de fração fina, como os siltes e argilas. Essas rochas sedimentares são resultantes da consolidação de sedimentos provenientes da desagregação e do transporte de rochas preexistentes, da precipitação química, além da ação biológica.

No que se refere à indústria do petróleo, os folhelhos contêm em sua composição frações variadas entre 15% e 100% de argila, além de outros minerais acessórios que podem ser encontrados como quartzo, carbonatos e feldspato.

A transformação dos sedimentos em rocha acontece devido a uma série de processos químicos e físicos logo após a sua deposição. No que se refere aos processos químicos, pode haver a ocorrência de dissolução, precipitação, oxidação, redução e

recristalização. Em relação aos processos físicos é possível observar fenômenos como: cimentação, compactação e autigênese. Esses processos ocorrem sob baixas pressões e temperaturas.

O processo físico de cimentação é o processo no qual ocorre a cristalização dos minerais carreados pela água que percola pelos poros, preenchendo-os e dando coesão ao material. Os cimentos mais comumente encontrados são a calcita, hidróxido de ferro, sílicas e sais.

De acordo com deBlij e Muller (1996), a cimentação ocorre quando o fluido presente nos poros, rico em minerais dissolvidos, como a sílica e a calcita, é depositado em filmes finos nas superfícies dos grãos, gerando um efeito aglutinador.

A compactação é o principal processo de litificação dos sedimentos mais finos, como argila e silte. A litificação é impulsionada pela compressão dos sedimentos que os sobrepõe, resultando na redução da porosidade e da expulsão intersticial e atração entre as partículas iônicas.

O diagrama apresentado na Figura 1 se refere ao processo de compactação, que pode ser interpretado como a redução de volume irreversível causada por diferentes processos, essencialmente por: pressão efetiva, decorrente da sobrecarga sedimentar.



Figura 1: Processo de compactação de areia e folhelho (extraído de Schön, 2015).

O processo de desidratação é resultado da expulsão da água intersticial, da água entre argilas e da água intercamadas excedente de argilominerais durante o processo de soterramento. A temperatura e o tempo são responsáveis por induzir a remoção da água intercamada e levá-la a uma transformação lenta de esmectita expansível em uma camada mista de esmectita-ilita e por fim em ilita (para profundidades entre 2500m e 4500m). A autigênese é a formação de minerais *in situ* durante a diagênese.

Uma das características mais marcantes dos folhelhos e que os diferencia das outras rochas argilosas é a sua fissilidade. Segundo Pettijohn (1975); Blatt *et al.* (1980); Tucker (1981); Blatt (1982); Bogs (1992); e Suguio (2003): fissilidade é a propriedade que algumas rochas possuem de se partir facilmente ao longo de planos paralelos e finamente espaçados. Embora não seja um consenso geral entre os geólogos, acredita-se que a fissilidade esteja associada principalmente à orientação preferencial bem desenvolvida dos minerais de argila, resultante da compactação durante a diagênese.

De acordo com o estudo desenvolvido por Alling (1945), foi observado que o aumento do conteúdo de sílica ou calcário é responsável pela diminuição da fissilidade, e que folhelhos ricos em matéria orgânica tendem a ser excepcionalmente físseis.

Com o objetivo de determinar a causa da fissilidade em cinquenta amostras de laminitos e folhelhos, Ingram (1953) definiu, de forma empírica, três mecanismos de ruptura: maciço, laminado e "lascado". Lamitos maciços não apresentam direção preferencial de ruptura, quando quebrados, produzem grandes blocos. Os folhelhos laminados são aqueles que apresentam clivagem preferencial em planos paralelos, onde dimensões de largura e comprimento são, em boa parte das vezes, maiores que a espessura. Já os folhelhos "lascados", se quebram ao longo de superfícies irregulares, paralelas ao acamamento e resultando em pedaços pequenos e desiguais, lascas finas e fragmentos em forma de cunha, onde o comprimento raramente excede três polegadas

Com o intuito de estabelecer uma relação entre fissilidade e a composição da amostra Ingram (1953) desenvolveu uma série de experimentos. E foi observado que:

- A fissilidade está relacionada com o arranjo paralelo dos minerais de argila e à conformidade a um arranjo aleatório;
- O arranjo paralelo dos minerais de argila é influenciado pela presença da matéria orgânica, cujo conteúdo orgânico é alto para folhelho laminados, moderado para folhelhos "lascados" e baixo para boa parte dos lamitos maciços;

- A orientação das partículas de argila está associada ao efeito da compactação;
- O arranjo aleatório dos minerais de argila está associado às partículas de silte e aos sesquióxidos de ferro;
- Grande parte dos cimentos são responsáveis pela diminuição da fissilidade dos folhelhos;
- A cor que é refletida no folhelho é resultado de sua composição, sendo os folhelhos laminados predominantemente pretos ou pretos acinzentados, os folhelhos "lascados" cinzas ou cinza escuros, e os lamitos brancos, cinzas, vermelhos, amarelos ou roxos;
- Intemperismo moderado tende a aumenta a fissilidade, diferentemente do intemperismo mais intenso que aumenta a conformidade do lamito;
- Por fim, o tipo de fissilidade não está diretamente relacionado ao tipo de mineral de argila presente na rocha.

Outra característica importante dos folhelhos, segundo Steiger e Leung (1992), é a sua baixa permeabilidade absoluta que varia entre 10^{-6} a 10^{-12} D (10^{-18} a 10^{-24} m²). Esta baixa permeabilidade é atribuída ao pequeno raio dos poros e pela retenção de água pelos minerais de argila presentes nestas formações.

1.1.2. Composição e distribuição mineralógica

Devido a sua granulometria muito fina, a identificação mineralógica no folhelho é bastante dificultada. Através do microscópio é possível identificar as frações maiores, já as frações menores são identificadas a partir dos métodos de difração de raios x. As frações maiores são formadas em grande parte por quartzo e feldspato, enquanto que a fração fina é rica em minerais de argila, micas, cloritas e hidróxidos de ferro (Pettijohn, 1975; Blatt *et al.*, 1980; Boggs, 1992; Siguio, 2003).

Diversos autores estudaram a composição mineral dos folhelhos a fim de quantificá-la, onde foram observados, por esses diversos autores, que o folhelho é formado de forma mais abundante por minerais de argila, micas, quartzo e feldspato. Outros minerais também podem ser encontrados, porém em menor escala, tais como zeólitas, óxidos de ferro, minerais pesados, carbonatos sulfatos, sulfetos e matéria orgânica. De acordo com Pettijohn (1975), a variação quantitativa da composição mineral dos folhelhos pelos diversos autores, se deve ao fato de que com o passar do tempo o entendimento a respeito dos minerais de argila foi sendo melhorado. O que se classificava como sendo feldspato, óxido de ferro e outros constituintes, atualmente é atribuído aos minerais de argila.

As Tabelas 1 e 2, retiradas de Guimarães (2004), apresentam os resultados da quantificação média da composição mineral dos folhelhos e da composição média de argilominerais presentes nos folhelhos, respectivamente, para diversos autores em diferentes cronologias. Onde é possível observar claramente que com o passar do tempo há um aumento da quantidade de minerais de argila atribuída à composição mineral.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
22,3	32,0	29,8	31,0	22,0	51,0	27,6	24,5	32,2	16,4	28,9
30,0	18,0	4,4	25,0	8,8	8,7	7,0	Traço	3,2	2,1	10,7
25,0	34,0	59,0	42,0	55,0	40,3	?	62,3	63,4	63,9	50,79
5,6	5,0	<0,5		3,3					023	1,4
5,7	8,0	3,5	2,0	7,7			13,2	2	13,5	5,4
11,4	1,0	1,9		3,3			Traço	1,1	4,3	2,3
5 5	1,0	1,0								0,2
	1 22,3 30,0 25,0 5,6 5,7 11,4	1 2 22,3 32,0 30,0 18,0 25,0 34,0 5,6 5,0 5,7 8,0 11,4 1,0 - 1,0	1 2 3 22,3 32,0 29,8 30,0 18,0 4,4 25,0 34,0 59,0 5,6 5,0 <0,5	1 2 3 4 22,3 32,0 29,8 31,0 30,0 18,0 4,4 25,0 25,0 34,0 59,0 42,0 5,6 5,0 <0,5	1 2 3 4 5 22,3 32,0 29,8 31,0 22,0 30,0 18,0 4,4 25,0 8,8 25,0 34,0 59,0 42,0 55,0 5,6 5,0 <0,5	1 2 3 4 5 6 22,3 32,0 29,8 31,0 22,0 51,0 30,0 18,0 4,4 25,0 8,8 8,7 25,0 34,0 59,0 42,0 55,0 40,3 5,6 5,0 <0,5	1 2 3 4 5 6 7 22,3 32,0 29,8 31,0 22,0 51,0 27,6 30,0 18,0 4,4 25,0 8,8 8,7 7,0 25,0 34,0 59,0 42,0 55,0 40,3 ? 5,6 5,0 <0,5	1 2 3 4 5 6 7 8 22,3 32,0 29,8 31,0 22,0 51,0 27,6 24,5 30,0 18,0 4,4 25,0 8,8 8,7 7,0 Traço 25,0 34,0 59,0 42,0 55,0 40,3 ? 62,3 5,6 5,0 <0,5	1 2 3 4 5 6 7 8 9 22,3 32,0 29,8 31,0 22,0 51,0 27,6 24,5 32,2 30,0 18,0 4,4 25,0 8,8 8,7 7,0 Traço 3,2 25,0 34,0 59,0 42,0 55,0 40,3 ? 62,3 63,4 5,6 5,0 <0,5	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 22,3 32,0 29,8 31,0 22,0 51,0 27,6 24,5 32,2 16,4 30,0 18,0 4,4 25,0 8,8 8,7 7,0 Traço 3,2 2,1 25,0 34,0 59,0 42,0 55,0 40,3 ? 62,3 63,4 63,9 5,6 5,0 <0,5

Tabela 1: Média da composição mineral obtida na literatura em diferentes cronologias (extraído de Guimarães, 2004).

1 Clark (1924) 2 Leith e Mead (1915) 3 Shaw e Weaver (1965) 4 Bhatia (1985b) 5 Yaalon (1962) 6 Charles e Blatt (1978) 7 Blatt e Schultz (1976) 8 Scotford (1965) 9 Evans e Adams (1975)

10 Raup (1966)

11 Média dos valores obtidos nas colunas de 1 a 10

Tabela 2: Média da com	nposicão de ar	gilominerais obtid	a na literatura em d	iferentes cronologi	ias (extraído de	Guimarães.2004).
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	A				

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Caulinita (%)	5,7			65,4	26,5	14,1	6,2		12,1	14,4
Esmectita (%)	2	2,0	13,0	s		2,5	37,6	40,8		10,7
llita (%)	20,0	37,0	27,0	21,5	32,0	62,0	47,5	26,8	34,3	34,2
Clorita (%)	Traço		10	5,7	26,5	21,5	8,9		11,1	8,2
Interestratificado ilita/esmectita (%)	74,4								42,5	13,0
Caulinita/Clorita (%)	S 1	61,0	60,0	s				32,2		17,0
Montmorilonita/argilas interestratificadas (%)				7,1	13,5					2,3

1 Johnsson e Reynolds (1986) 2 Molnia e Hein (1982) 3 Molnia e Hein (1982) 4 Lonnie (1982) 5 Darby (1975) 6 Naidu et al. (1971) 7 Stoffers e Müller (1972) 8 Griggs e Hein (1980) 9 Raup (1966)

10 Média dos valores obtidos nas colunas de 1 a 9

1.2 Atribuições dos folhelhos em uma Bacia Sedimentar

Segundo diversos autores, (Johnston, 1986; Johnston, 1987; Sayers, 1994; Hornby *et al.*, 1994; Schieber & Zimmerle, 1998; Aplin *et al.*, 1999; Domnesteanu *et al.*, 2002; Suguio, 2003), os folhelhos correspondem as rochas mais abundantes do registro sedimentar, sendo essenciais na descoberta de jazidas de petróleo, pois compõem um dos elementos fundamentais no sistema petrolífero de uma bacia sedimentar.

Magoon e Daw (1994) definiram sistema petrolífero como sendo o estudo integrado das relações entre requisitos geológicos que ocorrem simultaneamente na bacia sedimentar favorecendo a acumulação de jazidas de hidrocarbonetos de volume significativo. Onde esses requisitos geológicos referem-se à presença de rochas geradoras maduras, rochas reservatório, rochas selante e trapas, além da presença de dois fenômenos geológicos dependentes do tempo (migração e sincronismo). Os folhelhos, no sistema petrolífero, atuam como rochas geradoras, determinam as direções de migração entre a rocha fonte e a trapa, e funcionam como rocha selante para muitos reservatórios (Katsube & Williamson, 1998; Aplin *et al.*, 1999; Milani *et al.*, 2000, Arthur & Soares, 2002).

Devido a sua composição de granulometria fina e sua baixa permeabilidade, que proporciona a impermeabilização impossibilitando a fuga dos hidrocarbonetos, os folhelhos possuem as características necessárias para atuarem como rochas selantes, segundo Milani *et al.* (2000). Atuam também, na migração e acumulação de petróleo e fluídos ricos em minerais metálicos na bacia sedimentar (Katsube & Williamson, 1998).

Os folhelhos podem apresentar-se também na forma de geradoras, pois apresentam remanescentes orgânicos que, incorporados à lamas sob a forma de matéria orgânica diluída, podem gerar acumulações comerciais de petróleo Guimarães (2004). Para Milani *et al.* (2000), uma rocha que possui a capacidade de gerar hidrocarbonetos é normalmente constituída de material detrítico de granulometria muito fina (fração argila), representantes de antigos ambientes sedimentares de baixa energia, possui quantidade e qualidade de matéria orgânica e está em um estágio de maturação térmica ideal. De maneira geral, apresenta teores de Carbono Orgânico Total (COT, teor em peso) entre 2% a 8%, não sendo comuns valores de até 14% e ainda mais raro até 24%.

1.3 Reservatórios Não Convencionais

Reservatórios de hidrocarbonetos são considerados não convencionais quando não possuem uma sequência geológica tradicional para formação de hidrocarbonetos em seu interior, com os quatro elementos geológicos (rochas geradoras maduras, rochas reservatório, rochas selantes e trapas), além dos dois fenômenos temporais (migração e sincronismo). A principal diferença do reservatório convencional para o reservatório não convencional se dá na localização do armazenamento dos hidrocarbonetos. Pois em se tratando de reservatórios não convencionais, a rocha geradora e a rocha reservatório são, necessariamente, as mesmas (Jacomo, 2014).

De acordo com Batista (2011), este tipo de reservatório é abundante e possui reservas superiores a reservatórios convencionais. Além do que, possui uma boa diversificação, podendo ser profundo ou não, ser homogêneo ou naturalmente fraturado, possuir alta ou baixa temperatura, conter uma única zona ou múltiplas e ser tabular ou lenticular. Dessa forma, cada reservatório é considerado único e para se obter a otimização da produção, se faz necessário estudar caso a caso. Portanto, neste tipo de reservatórios, fazer uso de analogias não é interessante por mais que o reservatório análogo esteja em localidades próximas.

Em um passado recente, a produção em reservatórios não convencionais era considerada extremamente onerosa e complexa, inviabilizando a produção. Segundo um relatório feito pela Wylie *et al.* (2007), reservatórios não convencionais eram um recurso completamente ignorado há 20 anos e emergente há 10 anos. Atualmente, representam uma fonte energética muito importante em países como Estados Unidos e China.

Na atualidade, pesquisas são desenvolvidas a fim de desenvolver diferentes técnicas de produção e novas descobertas de jazidas, objetivando a viabilidade econômica destes reservatórios. No momento, utiliza-se a combinação de técnicas de perfuração direcional e faturamento hidráulico objetivando a viabilidade econômica da

produção. Apesar disto, o fator de recuperação destes reservatórios dificilmente ultrapassa os 20% (Suaréz, 2012).

1.3.1. Características gerais dos reservatórios não convencionais

Segundo Oliveira (2014), de forma geral os reservatórios não convencionais apresentam valores baixíssimos de permeabilidade, variando entre 10^{-6} mD e 10^{-4} mD. Estes valores baixos são atribuídos às características da rocha que compõe este reservatório, o folhelho, que possui fina granulometria e alto grau de compactação. Para que haja formação de hidrocarbonetos nessas formações, fazem-se necessárias modificações termoquímicas na matéria orgânica, para resultar no estágio de gás (seco ou molhado) - conhecido como *gas shale*. Entretanto, alguns folhelhos podem produzir óleo (*oil shales*).

A determinação do conteúdo orgânico total (COT), o nível de maturidade térmica e o grau de querogênio presente são fatores cruciais para a previsão do potencial de cada rocha analisada na questão de armazenamento do hidrocarboneto.

A baixa permeabilidade presente neste tipo de formação não permite a interconexão entre os poros existentes na formação rochosa, resultando em reservatórios com vazões economicamente inviáveis, a menos que o reservatório seja estimulado por faturamento hidráulico, poços horizontais, usando poços multilaterais ou alguma técnica que exponha mais do reservatório para a parede do poço.

Em termos de composição mineral, os folhelhos, assim como outras rochas sedimentares, possuem uma composição variada com alto teor de carbonatos, silicatos com diferentes quantidades e tipos de argilas. A composição não possui influência na quantidade de matéria orgânica presente em seu interior, mas a presença de argilas pode afetar a maturação termal devido a sua associação com moléculas de água e, por consequência, ocorre uma necessidade de uma maior quantidade de calor para que seja promovido o aquecimento do petróleo (Baptista, 2011).

No cenário mundial, em termos de extração e comercialização, os Estados Unidos e o Canadá estão mais evoluídos, enquanto que a França e a Inglaterra apresentam uma postura mais conservadora e aguardam uma tecnologia de exploração mais segura ambientalmente falando (Ayde, 2014). A Figura 2 apresenta a distribuição de reservas de *shale gas*, no destaque em vermelho é possível observar bacias com recursos já estimados, enquanto que o amarelo, representa recursos ainda não estimados.



Figura 2: Distribuição de reservas de *shale gas*, destacando em vermelho bacias com os recursos estimados e em amarelo bacias sem recursos estimados (extraído de EIA,

2013).

No que se refere ao cenário nacional, O Brasil ocupa a décima posição no *ranking* mundial de países que possuem reservas tecnicamente recuperáveis de *shale gas* com as atuais tecnologias. As principais bacias que apresentam boa probabilidade possuírem reservas de hidrocarbonetos economicamente viáveis são: Amazonas, Solimões, Paraná, Parnaíba, Parecis, Recôncavo e Potiguar (EIA, 2013). A Figura 3 apresenta a localização geográfica das bacias supracitadas.



Figura 3: Bacias brasileiras com potencial para presença de *shale gas* (extraído de EIA, 2013).

1.4 Fatores que influenciam as velocidades sísmicas

Conforme Dobrin (1976), Thomas (2000) e Soares (2006), nos ambientes sedimentares a propagação das ondas P e S é perturbada por diversos fatores, resultando em variações nas velocidades. As Equações 1 e 2 apresentam as relações dependentes dos parâmetros elásticos e das densidades dos materiais, resultando nas velocidades de propagação das ondas P e S.

$$V_P = \sqrt{\frac{\frac{4}{3}G + K}{\rho}} \tag{1}$$

e

$$V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{2}$$

Onde G é o módulo de cisalhamento, K é a incompressibilidade da rocha, ρ é a densidade e V_P e V_S referem-se as velocidades das ondas compressionais e cisalhantes respectivamente (Parasnis, 1997; Vasquez, 1999; Moraes, 2000; Thomas, 2000; Thomas 2001).

De acordo com Thomas (2000), as ondas P se propagam mais rápido que as ondas S, onde a velocidade da onda V_S é cerca de 0% a 70% da velocidade da onda V_P , considerando que ν varia entre 0,5 a 0,0, seu resultado faz com que a relação $\frac{V_P}{V_S}$ varie de zero até um máximo de $1/\sqrt{2}$.

As velocidades elásticas são dependentes de um número razoável de variáveis, que são elas: composição e arranjo mineral da rocha, porosidade, densidade, grau de cimentação, conteúdo e saturação de fluídos que preenchem os espaços porosos, além de outros fatores como temperatura, frequência e amplitude de deformações.

Efeito da porosidade

A porosidade é um dos fatores mais influenciadores no que diz respeito à velocidade de propagação das ondas sísmicas. Normalmente observa-se uma relação inversa entre porosidade e velocidade, o aumento da porosidade reflete na diminuição das velocidades elásticas. Na Figura 4, extraída de Thomas (2000), é possível observar tal relação.



Figura 4: Relação entre porosidade e velocidades elásticas (extraído de Thomas, 2000).

Wyllie *et al.* (1958) propuseram um modelo onde as velocidades elásticas das rochas eram encontradas a partir da soma em série do valor da velocidade do arcabouço mineral da rocha e do valor referente ao fluido contido no espaço poroso da rocha. Tal modelo ficou conhecido como tempo médio de Wylie:

$$\frac{1}{V} = \frac{\phi}{V_f} + \frac{(1-\phi)}{V_M}$$
(3)

onde V é a velocidade da rocha, V_f é a velocidade do fluido, V_M é a velocidade da matriz mineral e Ø é a porosidade da rocha. A estimativa do valor de porosidade a partir do valor da velocidade elástica pode ser obtida a partir da Equação (3), desde que se conheçam as velocidades elásticas do arcabouço mineral e do fluido que satura a rocha.

Em termos experimentais, esta relação nem sempre obtém um bom ajuste, devido a isso, o modelo apresentado por Raymer *et. al.* (1980) (Equação 4) propõe uma dependência quadrática entre velocidades elásticas e porosidade:

$$V = (1 - \emptyset)^2 V_M + \emptyset V_f \tag{4}$$

O modelo de Reymer tende a ser mais realista quando utilizado em arenitos mal consolidados, quando comparado ao modelo de Wyllie. Considerando arenitos consolidados, tanto um modelo quanto o outro tende a gerar valores semelhantes de porosidades. Outras equações foram posteriormente proposta a partir da evolução dos modelos supracitados, no entanto não serão abordados neste trabalho.

Efeito da densidade

A velocidade da onda P possui um comportamento proporcional a densidade, a medida que a densidade aumenta a velocidade também aumenta. Indo de encontro ao apresentado na Equação 1, que mostra uma relação inversa entre velocidade e densidade. Isto ocorre devido ao módulo de $\lambda + 2\mu$, que aumenta muito mais rápido que o valor da densidade. Tal termo está relacionado com a incompressibilidade e com a rigidez, se tratando de rochas bem consolidadas o valore deste módulo tende a ser alto, consequentemente resultando em valores altos para as velocidades (Vasquez, 1999; Moraes, 2000; Thomas, 2000).

Thomas (2000) apresentou o gráfico de logaritmo da velocidade versus densidade (Figura 5), onde é possível observar a influência da densidade na velocidade de propagação das ondas, notando-se uma relação quase linear entre a velocidade e a densidade para todos os tipos de rochas sedimentares.



Figura 5: Influência das densidades na velocidade de propagação das ondas sísmicas (extraído de Thomas, 2000).

Efeito do tipo de fluido presente na rocha

O tipo de fluido saturante também é um dos fatores responsáveis pela influência na velocidade da onda compressional. As ondas elásticas que incidem sobre a rocha possuem valores diferenciados a depender se há ou não fluido que sature a rocha, ou seja, as velocidades de amostras secas e amostras saturadas são muito diferentes. A velocidade da onda compressional em uma amostra totalmente seca, é menor que a velocidade em uma amostra totalmente saturada.

Devido sua compressibilidade, o fluido saturante poderá influenciar de forma a aumentar a velocidade elástica, especialmente a velocidade da onda P. Em termos de ondas S, a velocidade não é afetada de forma substancial pelo fluido saturante, devido a característica inerente a onda S de não propagação em meios fluidos.

Poros que estão saturados com óleo tendem a ter velocidades menores quando comparados a poros saturados com água, isto ocorre devido ao fato de que óleo possui valor de compressibilidade maior que a compressibilidade apresentada pela água. Presença de gás, na água ou no óleo é capaz de alterar significativamente o valor da compressibilidade, aumentando-a, resultando em uma diminuição considerável da velocidade da onda P. Entretanto, em materiais que se apresentam bem compactados, consequentemente com baixos valores de porosidade, o fluido saturante não interfere de forma significativa no valor da velocidade da onda P (Soares, 1992; Vasquez, 1999; Moraes, 2000; Thomas, 2000).

Os modelos de Gassmann (1951) e Biot (1956) são utilizados para estimar os efeitos da saturação sobre as velocidades elásticas da rocha quando estas estão completamente saturadas por um fluído. Estes modelos ainda possibilitam a correção de efeitos dispersivos sobre as ondas elásticas que se propagam no interior das rochas, visto que, as velocidades são afetadas de forma diferente a depender do intervalo de frequências da onda elástica que se propaga e do tipo de fluido saturante.

Efeito da composição mineral

De acordo com Voigt (1928), Reuss (1929), Hill (1952), Hashin & Strikmann (1963) e Kuster & Toksöz (1974), rochas nada mais são que agregados de minerais que, por intermédio de processos físicos e/ou químicos, se amalgamam formando estruturas que contém dois elementos, o arcabouço mineral e um arranjo de espaços vazios (poros) entre grãos minerais.

Por possuírem valores de densidades maiores que os fluidos contidos nos espaços porosos, os minerais (sólidos) apresentam valores mais altos de velocidades elásticas. Portanto, a composição mineral é um fator crucial no controle das velocidades elásticas. Esse controle se dá uma vez que as velocidades dependem dos módulos de rigidez e de cisalhamento de uma rocha. Além disso, a mineralogia é capaz de controlar a cimentação e a forma de poro. Há uma relação direta entre a velocidades menores que cimentos carbonáticos e quartzosos, uma vez que argila apresenta um efeito amortecedor devido a sua menor rigidez (Vasquez, 1999; Vasquez, 2000).

Através dos modelos desenvolvidos por Voigt (1928), Reuss (1929), Hill (1952), Hashin & Strikmann (1963) e Kuster & Toksöz (1974) é possível tratar a questão da teoria dos meios efetivos.

Estimativas para as velocidades elásticas do arcabouço mineral são perfeitamente possíveis, se há um conhecimento prévio da composição mineral do

arcabouço da rocha e as velocidades elásticas de cada um dos componentes individualmente, através da utilização de modelos para meios efetivos. Tais modelos assumem simplificações, desta forma sua utilização é restrita a situações específicas.

- Modelo de Voigt (1928) Supõe que o arranjo de minerais que compõe a rocha está disposto em placas minerais justapostas com direção de propagação das ondas coincidindo com o plano das placas. Indica-se a utilização desse modelo para situações em que deseja-se estimar as velocidades elásticas que se propagam na direção horizontal.
- Modelo de Reuss (1929)- Da mesma forma que o modelo de Voigt, o modelo de Reuss também considera um arranjo em forma de placas minerais planoparalelas justapostas, porém, neste modelo, a propagação das ondas elásticas se dá na direção perpendicular ao plano das placas, sendo a sua utilização indicada para estimativas das velocidades verticais do mesmo modelo geológico.
- Modelo de Hill (1952)- Propõe que as constantes elásticas de um arranjo real de minerais que compõem uma rocha, possui uma melhor estimativa se forem consideradas as médias entre as constantes elásticas calculadas por Reuss e Voigt.
- Modelo de Hashin & Strikmann (1963)- Neste modelo, é suposto que os grãos minerais das rochas são formados por sucessivas cascas esféricas concêntricas. Diante disto, é possível dois casos. No primeiro caso, existe uma esfera interna composta por um mineral rígido (e constantes elásticas mais elevadas) envolto por uma casca esférica de um mineral de menor rigidez (e constantes elásticas menores). E no segundo caso, existe uma esfera interna menos rígida envolta por uma casaca mais rígida. Nesses dois casos é possível inferir valores extremos possíveis para os módulos elásticos do arcabouço sólido da rocha. Esses limites extremos para os módulos elásticos estão dentro dos valores estabelecidos por Voigt e Reuss. Portanto, o modelo de Hashin & Strikmann (1963) fornece um intervalo menor de variação para os módulos elásticos que o intervalo possível fornecido pelos limites de Voigt e Reuss, o que é algo desejável.

Segundo Soares (2006), o resultado obtido pelo modelo de Voigt (1928) apresenta velocidades (ou constantes elásticas) mais elevadas, uma vez que a continuidade do modelo permite que as ondas se propaguem, de forma prioritária, pelas placas minerais de maior velocidade. Enquanto que no modelo de Reuss, as ondas

atravessam todas a placas minerais, onde as velocidades elásticas do arranjo dependem também das velocidades das placas de menor velocidade, resultando em velocidades menores para o arcabouço mineral da rocha.

Efeito da disposição mineral

Especialmente quando há um caráter anisotrópico, com geometrias tubulares, lenticulares ou na forma de bastões, as velocidades elásticas são afetadas pelo arranjo dos constituintes minerais. Além disso, o arranjo mineral é capaz de interferir nos poros fazendo com que estes apresentem baixa razão de aspecto, que é definida como a razão entre a espessura e o diâmetro dos poros. Baixa razão de aspecto dos poros é um indicativo de poros alongados ou achatados, já poros que possuem valores de razão de aspecto igual a um, são poros esféricos. Os poros que possuem razão de aspecto próximo a um, quando totalmente saturados por um fluido pouco compressível (como a água), apresentam pequena deformação durante a passagem de uma onda de pressão. Rochas que apresentam poros com razão de aspecto próximo a um, na sua grande maioria, são rochas isotrópicas e que, quando saturadas, tendem a apresentar velocidades mais altas. Já as rochas com razão de aspecto mais baixa, em geral, apresentam-se anisotrópicas e com velocidades mais baixas na direção perpendicular ao plano principal dos poros (Soares, 2006).

A anisotropia elástica dos folhelhos tem como uma das causas principais a presença de argilominerais expansivos. Guimarães (2004) analisou a anisotropia elástica e a composição mineral das amostras de folhelhos a partir de imagens obtidas através de microscopia de varredura em duas amostras de folhelho (Figuras 6.1 e 6.2), e observou que a amostra apresentada na Figura 6.1 possui uma anisotropia mais elevada do que a da amostra apresentada na Figura 6.2, embora apresente um baixo teor de argilominerais expansivos. A causa desse resultado inesperado, se deve ao fato de que a amostra da Figura 6.2 embora seja mais rica em constituintes anisotrópicos, possui um arranjo mineral menos alinhado, deste modo ela possui razões de aspecto mais elevadas, resultando em valores baixos de anisotropia. Isto leva à conclusão que, não apenas a composição mineral interfere no padrão de velocidades de uma rocha, mas também a disposição mineral interfere nas velocidades elásticas.



Figura 6.1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura em amostra de folhelho, razão de aspecto estimada em 20:1 devido ao alto grau de alinhamento dos minerais de argila (extraído de Guimarães, 2004).



Figura 6.2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura em amostra de folhelho, razão de aspecto estimada em 5:1 devido ao baixo grau de alinhamento dos minerais de argila (extraído de Guimarães, 2004)

Efeitos da frequência e da temperatura

Como supracitado, o efeito de dispersão, que ocorre em rochas saturadas, ocorre quando estas estão sujeitas a mudanças de frequências resultando em variações das velocidades de propagação.

As rochas podem ser subdivididas em pouco ou moderadamente atenuadoras e fortemente atenuadoras de ondas elásticas, mostrando características diferentes quanto sua capacidade de atenuação. Arenitos e folhelhos bem consolidados são classificados como pouco ou moderadamente atenuadoras e neste grupo é possível observar que há uma diferença de 10% a 20% entre a velocidade da onda P a altas e baixas frequências. Como exemplo de rochas fortemente atenuadoras, no sal taquidrita a diferença observada entre as velocidades medidas sob diferentes frequências é muito maior (Murphy, 1982).

Quando se opta por utilizar altas frequências para medição de velocidades, observa-se no resultado um maior efeito do espalhamento da onda. Como consequência deste efeito, a velocidade tende a aumentar com o aumento de frequência, já que o raio espalhado percorre uma distância menor e a velocidade, que é calculada com base em um percurso reto, é artificialmente elevado. Um exemplo disto é a medição realizada em laboratório, que é realizada a altas frequências, o que impossibilita a movimentação do fluído dentro do sistema de poros devido ao aumento da pressão causada pela passagem da onda. Isto, do ponto de vista da passagem da onda, torna a rocha mais rígida. Quando as velocidades são medidas a baixas frequências, não há uma interferência significativa do efeito do espalhamento, fazendo com que as velocidades medidas sejam mais representativas. As velocidades obtidas pela sísmica são um exemplo de medição à baixas frequências (Soares, 2006).

Em se tratando de temperatura, ela é considerada um fator de importância secundária no que diz respeito ao efeito dela na variação de velocidade. Devido ao soterramento das bacias sedimentares que as rochas estão sujeitas, as rochas estão expostas a altas temperaturas, visto que o gradiente médio de temperatura da crosta terrestre é de 1°C para cada 30m de profundidade.

O aumento da temperatura faz com que as velocidades elásticas variem suavemente, causando decréscimos (Soares, 1992).

Efeito da pressão efetiva

Segundo Vasquez (1999), Moraes (2000) e Thomas (2000), a pressão efetiva é responsável pela velocidade das ondas sísmicas nas rochas, e definida como a diferença entre a pressão confinante e a pressão dos fluidos contidos nos poros. Quando a pressão efetiva é elevada os espaços vazios como poros e microfraturas ficam sujeitos ao fechamento, resultando em um material com maior densidade, gerando um acréscimo na velocidade de propagação da onda, ou seja, nota-se um aumento das velocidades elásticas com o aumento da pressão efetiva.

Alguns tipos de rochas não apresentam esta relação de dependência entre as velocidades e as pressões efetivas. Pode ser o caso de alguns calcários de muito baixa porosidade, por exemplo, nos quais pode não ser observado aumento nas velocidades das ondas com o aumento da pressão efetiva. Diferente do arenito seco, nos quais notas e geralmente um aumento considerável das velocidades das ondas com o aumento da pressão efetiva.

Um comportamento menos dependente da relação entre velocidade e pressão efetiva também é observado nas amostras de rochas saturadas. Observa-se nessas amostras uma menor sensibilidade das velocidades elásticas com o aumento da pressão efetiva do que nas amostras que se encontram totalmente secas. De acordo com Bourbié *et al.* (1987), existe uma pressão máxima além do qual as velocidades elásticas praticamente não irão se alterar.

Diversos autores (Wyllie *et al.*, 1958; Sayers *et al.*, 1994) comprovaram, através de estudos experimentais, que, em geral, as velocidades de propagação das ondas elásticas em rochas que variam com a pressão efetiva possuem um comportamento padrão, tal como o apresentado na Figura 7.



Figura 7: Comportamento padrão da relação entre velocidades elásticas versus tensão efetiva (extraído de Soares, 2006)

É observado na Figura 7, que para valores baixos de tensões efetivas ocorre uma variação maior dos valores de velocidade, do que para valores maiores de tensões efetivas, quando os valores de velocidades ficam quase constantes. Tal comportamento

se deve ao fato de que quando a rocha está submetida a valores altos de compressão os volumes de espaços vazios já se encontram em níveis críticos e não conseguem mais sofrer diminuição de forma considerável.

Efeito da amplitude das deformações

Segundo Soares (2006), a deformação gerada pela passagem da onda é dependente da amplitude da onda, onde deformações excessivas podem envolver vários mecanismos capazes de alterar as propriedades elásticas das rochas.

De acordo com Mavko (1979), grandes deformações estão associadas a eventos de baixa frequência, resultando em velocidades elásticas menores. Os módulos de elasticidade de uma rocha possuem conexão com a freqüência e a amplitude das deformações a que a rocha é submetida, porém o aumento da pressão efetiva faz com que as velocidades das rochas sejam menos dependentes das deformações, tal fato é explicado pela diminuição das deformações como consequência do aumento na pressão efetiva.

1.4.1. Possíveis problemas resultantes da presença dos folhelhos na interpretação sísmica

Estudos indicam que alguns fatores interferem na interpretação de dados sísmicos, como por exemplo, a não consideração da anisotropia sísmica e a variação das velocidades sísmicas com o tipo de fluido saturante. Diversos autores estudaram casos de interpretação ambígua em dados de reflexão sísmica. Mawdsley *et al.* (1997) estudaram casos na região de Alberta (Canadá), onde foi observado que a presença de anomalias de amplitudes nem sempre estava relacionada à presença de reservatórios de hidrocarbonetos, e sim, à presença de finas camadas de folhelhos. Estes resultados foram obtidos a partir de resultados de perfilagem de poços, juntamente com uma nova modelagem de dados sísmicos 3D, quando se observou que as anomalias eram resultado de mudança de litologia. A assinatura na onda P, em vales preenchidos por folhelhos, era semelhante à dos espessos reservatórios de arenitos porsos saturados por hidrocarbonetos.

Engelmark (2000) também apontou o folhelho com um fator de risco para a interpretação de dados sísmicos. Ele observou que nas bacias terciárias, os valores de impedância acústica, em profundidades rasas, são maiores para os folhelhos, diminuindo em direção às altas profundidades, onde os arenitos exibem maiores valores. E que em uma dada profundidade, há a interseção destas impedâncias tornando difícil a distinção entre folhelhos e arenitos.

Vasquez *et al.* (2003) detiveram-se no estudo da influência da anisotropia na interpretação de dados sísmicos. Apesar de poucos trabalhos disponíveis na literatura, o estudo da influência da anisotropia na resposta sísmica é de extrema importância pois o efeito da anisotropia pode resultar em riscos no posicionamento dos refletores sísmicos e na restauração das amplitudes sísmicas. Vasquez *et al.* (2003) observaram que a anisotropia é menor em folhelhos compactados e cimentados e tende a ser maior na amostra de rochas geradoras de hidrocarbonetos.

Portanto, o entendimento mais apurado sobre os folhelhos se faz necessário, já que a literatura disponível ainda é insuficiente, e a presença de folhelhos em larga escala nas bacias sedimentares ainda é vista como risco para a interpretação geofísica.
Capítulo 2

Metodologia

2.1 Aspectos Geológicos da Bacia do Araripe

A Bacia do Araripe está localizada no Nordeste Brasileiro, entre os lineamentos de Patos e Pernambuco. É uma extensa bacia interior dominada pela Chapada do Araripe e que também compreende a região do Vale do Cariri. Possui um formato alongado longitudinalmente e seus limites se estendem pelos estados do Ceará, Piauí, Pernambuco e Paraíba numa área de aproximadamente 9.000 km² (Figura 8), totalmente inserida na Província da Borborema. Tal província tem um complexo arcabouço estrutural e é fortemente marcada por conjuntos de zonas de cisalhamento que transpassam zonas dobradas e intrudidas por batólitos ígneos (Ponte & Ponte Filho, 1996).



Figura 8: Mapa de localização com destaque, em vermelho, da Bacia do Araripe (extraído de Catto, 2015).

A sequência pré-rifte da Bacia do Araripe é composta pelas formações Brejo Santo e Missão Velha. O estágio pré-rifte, caracterizado como período de subsidência mecânica produzida por estiramento litosférico visco elástico, foi responsável pela formação da Depressão Afro-Brasileira, uma imensa área topograficamente deprimida que se estendia do sul da Bahia até regiões tão setentrionais como a da Bacia do Araripe (Garcia & Wilnert, 1995). No neocomiano teve início a deposição da sequência rifte, correspondente à Formação Abaiara, unidade que apresenta significativa variação faciológica lateral e vertical, distiguindo-se claramente do registro estratigráfico do estágio pré-rifte (Assine, 2007). A sequência neoapatina-eoalbiana registra o advento do estágio pós-rifte na Bacia do Araripe, resultado de subsidência flexual térmica. A sequência distingue-se, estrutural e estratigraficamente, das duas sequências sotopostas, sobre as quais assenta em discordância angular. Trata-se da discordância pré-Alagoas, uma descontinuidade regional reconhecida em todas as bacias da margem leste brasileira. Na porção ocidental da bacia, onde as formações mais antigas estão ausentes, a sequência repousa em discordância litológica diretamente sobre o embasamento cristalino pré-cambriano (Assine, 2007). Constituída pelas formações Barbalha e Santana, a sequência pós-rifte ocorre no sopé das escarpas, contornando a Chapada do Araripe, e no morro-testemunho Serra da Mãozinha. No Vale do Cariri, apenas a Formação Barbalha, sua unidade inferior, encontra-se presente, ocorrendo descontinuamente na forma de terraços fluviais.

Ponte & Ponte Filho (1996) classificam como pós-rifte o estágio tectônico correspondente ao Grupo Araripe (Formações Rio da Batateira, Santana e Exu). Na margem oeste da bacia as curvas estruturais estão adensadas, enquanto que na margem leste estão mais espalhadas, sugerindo um gráben assimétrico, com falhas normais na margem oeste, e um bloco basculado para oeste na margem leste. Conforme Arai (2006), a Bacia do Araripe possui um histórico sedimentar policíclico, comparável ao de muitas bacias intracratônicas (sinéclises) e bacias de margem continental. Em comparação com estas últimas, a diferença principal é que, devido à subsidência térmica, a sedimentação foi bruscamente interrompida no final do albo-cenomiano. Portanto, a Bacia do Araripe não consiste em uma bacia completa, com porções marginais e depocentros definidos, e sim em um registro fragmentário de quatro bacias, histórica e geneticamente distintas, separadas no tempo e parcialmente superpostas no espaço, materializadas por quatro sequências estratigráficas de terceira origem, limitadas inteiramente por discordâncias (Assine, 1992). A Figura 9 apresenta a carta estratigráfica da Bacia do Araripe.

De todas as unidades estratigráficas desta bacia sedimentar, a Formação Santana é a mais importante, principalmente sob o ponto de vista paleontológico, pois podem ser reconhecidos na Formação Santana dois depósitos com alta concentração de fósseis em estado de conservação extraordinário, constituídos, respectivamente pelas rochas dos Membros Crato e Romualdo.

O Membro Crato se caracteriza litologicamente por calcários finamente laminados, bastante rico em plantas, insetos, crustáceos, aracnídeos, peixes (grande quantidade, mas pouca diversidade), anuros, quelônios, lagartos (alguns com tecido mole), pterossauros, crocodilomorfos e penas (Kelnner, 2002).

O Membro Ipubi é sotoposto às camadas de calcários laminados e se compõe essencialmente de uma camada de cerca de trinta metros de evaporitos (composto, em

sua maioria, por gipsita e anidrita) associados a folhelhos verdes e negros, de forma laminada. Nas ocorrências de evaporitos há intercalações de folhelhos contendo conchostráceos e a íntima associação com folhelhos betuminosos negros, ricos em ostracodes não-marinhos e fragmentos vegetais carbonificados (Antonietto, 2010).

Os fósseis do Membro Romualdo (sobretudo os peixes), ainda no século XIX, despertaram interessede diversos pesquisadores para a importância do estudo da Bacia do Araripe. Este membro é composto por folhelhos e margas calcíferas, muito rico em concreções carbonáticas.

Os Membros Crato e Romualdo estão destacados na Figura 10, a qual é uma fotografia retirada do local do afloramento da mina Pedra Branca, de onde provêm os folhelhos caracterizados neste estudo.

Os folhelhos negros do Araripe correspondem a laminitos negros depositados em ambiente redutor no interior de lagos. Neumann *et al.* (2003) mostraram que os folhelhos negros exibem teores de carbonatos e teores de carbono orgânico entre 5% e 19%. Esta fácies contém abundante matéria orgânica derivada de bactérias e algas e encontrada na forma de lamalginita bem a pobremente preservada. Lamalginita é um componente orgânico tipicamente encontrado em depósitos lacustres ricos em matéria orgânica. O estudo da maturidade da matéria orgânica das sequências lacustres Aptiana-Albiana da Bacia do Araripe mostra um grau de maturidade muito baixo para geração de óleo. A matéria orgânica dos folhelhos negros se mostrou rica em hidrogênio e com valores nulos de reflectância.

Em trabalho de campo realizado foram coletadas 20 amostras de folhelho negro um afloramento localizado na Mina Pedra Branca, entre as cidades de Nova Olinda e Santana do Cariri, Ceará, coordenadas 9211920 N e 0420465 E, com elevação de 534 metros. As amostras verticais foram extraídas de blocos disponíveis na frente de lavra, enquanto que as amostras horizontais foram extraídas da parede vertical da frente de lavra. A partir das amostras retiradas dos afloramentos foram confeccionados plugs no Laboratório de Petrofísica (LabPetro) da Universidade Federal de Campina Grande. A Figura 10 apresenta uma fotografia do afloramento, enquanto que a Figura 11 apresenta os plugs confeccionados no LabPetro.

BR	PE	TROB	RAS	;							В	ACIA	DC	ARARIPE			WARD LUSSARSHE UNESP					
	GEDCRONOLOGIA			A B		AMBIENTE	DISCOUR	LITOESTF		IGRAFIA	ESPESSURA	W SSITIEN	CHAPNDA DO	ARARPE Serve de Mê	uzirha E DO CARIRI	TECTÓNICA E MICHITONO						
Ма	PERIOCO	ÉPO	CA	IDADE	1	CONTRACT IN CONTRACT	DEPOSICIONAL	DISCORDANCIAS	GRUPO	FORNAÇÃO	MEMBRO	(m)	a decin	SUB-BACK		CARIRI						
90-				TUXORIA	din di	1			1				Τ									
95 - 100		NEO		II EN OMAN	IAND	CONTINENTAL	FLUVIAL			EKU		250	70 +KBD	EXU			PÓS-RIFTE II Broachan Soeigumento epirogénico dilerencedo Basoulumento para W					
105			i i	ALBIAS	10	CONT	ALUVIAL	ALBIANO SUPERIOR	ARIPE	ARARIPINA	ROMUALDO	100 120	, x	ARA			Bacia de Persembuco (Granito do Cabo)					
110 —		in a line of the	(anna		CHINING IN	PLATAFORM/ COSTERO	PLATAFORMAL COSTERO	ALBIANO DOGUNAS CONCREÇÕES CAMADAS IPUBI CAMADAS BATATEIRA	AR	SANTANA			- K60	SAN			PÓS-RIFTE I DEPOSICIÓNE – Aumento de espeço de acomodação por existasia positiva					
115	0				0044	CONTINEI	FLUVAL FLUVAL FLUVAL			BARBALHA		200	K40	ВА			Subsidencia fexura					
120	EFACE	E LA CE E0		APTINO													Erosão e periplanização Tectônica modificadore niptil					
125 -	CR			NAME SUP	DU IA DICILA												Basculamentos de trocce					
130			-														-					
135			(DALING)	HA,TE- IIIVAWI		LINENTAL	UVIO - DUSTRE	PRÉ-ALAGOAS	RI	BAMRA		400	10 - K30				RIFTE Merodune Bertosicana Bectinica lomadora rupbi Distensão NW-SE					
140			(NEOC	GDUAND B SE	D-O DA RR1	CON	LAC		E DO CAF	×	-		¥	ABA								
145				BANG					VAL					-	na handaranan							
	00			TITHO- JC	014 14:0	CONT	FLUVIAL	RIO DA SERRA		B. SANTO		200 450	128-	BSA			PRÉ-RIFTE BERNERING Subsidéncia fioxaral regional SSW Depressão Afro-brasiteira					
150-	JURR SSI	NE 0		NEO	NE 0	NEO	NEO		KOM RE- RIEGIAN	iq:												
300-	P				Í	1			1				T	9 <u>.</u>			<u>+</u>					
350 400 450	C D S O					CONT.	FLUVIAL	PALEOZÓIKA		CARIRI		100	PALE	00- A	CAR		BINÉCLISE MINUSCIO NTRACHTÓNICA MINU					
500-	¢	PEE-	CAWER	IANO				EMB	ASAI	MENTO				ZONA TRANSVERS	AL / CINTURÃO PIANCO - ALTO BRIG	DA						

Figura 9: Carta estratigráfica da Bacia do Araripe (extraído de Assine, 2007).



Figura 10: Fotografia de frente de lavra da Mina Pedra Branca, de onde foram extraídas as amostras de folhelho negro utilizada nesta pesquisa.



Figura 11: Fotografia dos 21 plugs de folhelho negro extraídos da Bacia do Araripe.

2.2 Petrofísica Básica

A petrofísica é uma importante ferramenta utilizada para determinar propriedades como porosidade, permeabilidade, saturação de fluidos e propriedades elásticas em rochas-reservatório, sendo estas propriedades de fundamental importância para caracterização do armazenamento e do fluxo de fluidos na rocha, com o objetivo de gerenciar e avaliar o desempenho de um reservatório. Possui um caráter interdisciplinar que engloba áreas como geologia, geofísica, química, mecânica, engenharia de petróleo e outras (Soares, 2011).

Neste trabalho, são analisadas as propriedades petrofísicas de porosidade, saturação de fluidos e propriedades elásticas de amostras de folhelhos negros da Bacia do Araripe. A permeabilidade absoluta, no que diz respeito os folhelhos, não é interessante devido a sua característica de possuir valores muito baixos que variam entre 10^{-6} a 10^{-12} D (10^{-18} a 10^{-24} m²), não possuindo importância significativa.

2.2.1. Porosidade

Segundo Silva (2007), a porosidade é a propriedade petrofísica que define o espaço vazio disponível para o armazenamento de hidrocarbonetos, ou seja, a porosidade é a fração de volume do reservatório que não está ocupada por material sólido. Na maioria das rochas, a porosidade apresenta valores inferiores a 50%, sendo expressa matematicamente como a razão entre o volume de espaços vazios e o volume total da rocha (Equação 5).

$$\phi = \frac{V_{\rm b} - V_{\rm gr}}{V_{\rm b}} = \frac{V_{\rm p}}{V_{\rm b}} \tag{5}$$

onde ϕ é a porosidade, V_b é o volume total da amostra de rocha, V_{gr} representa o volume de grãos e V_p o volume dos poros.

A porosidade possui algumas classificações, são elas: porosidade primária e secundária, referente ao período do surgimento dos poros, e porosidade absoluta e efetiva que se refere à conexão dos poros.

A porosidade é classificada como primária quando a mesma se desenvolveu durante a deposição do material sedimentar, e a classificação secundária é definida como sendo a porosidade resultante de alguns processos geológicos que ocorreram após a conversão dos sedimentos em rocha. Já no que se refere à classificação da porosidade como absoluta, ela é dita assim quando se tem a relação entre o volume total de vazios de uma rocha e o volume total da mesma, e por fim a porosidade efetiva, que é a relação entre espaços vazios interconectados de uma rocha e o volume total da mesma. Um meio poroso contendo a porosidade efetiva e não efetiva (absoluta) pode ser observada na Figura 12.



Figura 12: Meio poroso contendo porosidade efetiva e não efetiva (absoluta) de uma rocha.

Segundo apresentado em Tiab & Donaldson (2012), alguns fatores são responsáveis por exercer influência na magnitude da porosidade, são eles:

Uniformidade dos tamanhos de grãos - A porosidade possui uma relação inversa com o tamanho de grãos, pois quanto maior a variação no tamanho e forma dos grãos menor será a porosidade. E esta variação dependerá de outros fatores, como a variação do material, tipo de deposição, características da corrente e duração do processo deposicional.

Grau de cimentação e consolidação - Rochas que possuem boa consolidação resultam em baixa porosidade, já rochas que são inconsolidadas exibem altos valores de porosidade. O processo de cimentação é responsável por preencher espaços vazios por um mineral, tendo como consequência a redução da porosidade.

Compactação durante e após a deposição - Como resultado do processo de compactação, há uma redução dos espaços vazios e expulsão dos fluidos presentes nestes espaços, fazendo com que as partículas fiquem mais próximas umas das

outras. Este processo tende a ser maior em rochas encontradas a maiores profundidades e em rochas mais antigas.

Empacotamento - O empacotamento faz com que ocorra deformação plástica nos grãos devido ao aumento da pressão, alterando assim o valor da porosidade.

2.2.1.1. Análise laboratorial da porosidade

As análises laboratoriais foram realizadas no Laboratório de Petrofísica (LABPETRO) da Universidade Federal de Campina Grande. Este laboratório dispõe de equipamentos para coleta de amostras em campo, preparação de plugues, e medição de porosidade, permeabilidade, densidade de grãos e total, e de propriedades elastodinâmicas.

Após a confecção dos plugues de rocha, as amostras foram submetidas a uma secagem de 24h em uma estufa com temperatura interna de 80°C. Após a secagem, cada amostra foi pesada e medida, tendo suas dimensões externas do comprimento e diâmetro mensurados. Para a medição do comprimento médio de cada plugue foram realizadas três medidas com o paquímetro posicionado em diferentes posições ao longo de cada amostra. De mão destas informações, foi calculado o volume de cada plugue.

Após a secagem, pesagem e medição das dimensões dos plugues foram realizados os ensaios laboratoriais com o objetivo de gerar valores de porosidade, realizados com o auxílio do equipamento Ultraporoperm 500 (Figura 13) que é conectado a um copo matriz. O ensaio consiste em introduzir gás nitrogênio em um copo matriz hermeticamente fechado, cujo volume é conhecido, e que contém o plugue de rocha em seu interior. O gás, inicialmente mantido no interior do permoporosímetro com volume e pressão conhecidos, é liberado para se expandir através dos espaços vazios existentes no interior do copo matriz, o que inclui os poros do plugue de rocha. Dessa expansão decorre uma queda na pressão do gás, cujo novo valor é medido. Uma vez que o volume do copo matriz é conhecido, o novo volume ocupado pelo gás corresponde à diferença entre o volume do copo e o volume de grãos. Através da aplicação da Lei de Boyle-Mariotte, pode-se extrair o valor da única incógnita: o volume de grãos, como pode ser visto na Equação (6):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \tag{6}$$

onde p_1 é a pressão inicial na célula de referência, V_1 é o volume inicial na célula de referência, T_1 temperatura absoluta inicial na célula de referência, p_2 é a pressão expandida, V_2 é o volume expandido e T_2 é a temperatura absoluta após a expansão do gás.

Considerando que $T_1 = T_2$, temos:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \tag{7}$$

Dado que p_1 , V_1 e p_2 são conhecidos, teremos:

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2}$$
(8)

Sendo que:

$$V_2 = V_1 + V_p + V_{TUB}$$
⁽⁹⁾

onde V_1 é conhecido, V_{TUB} é o volume da tubulação que também é conhecido e V_p é o volume de poros que se deseja conhecer.

Logo:

$$V_{\rm p} = V_2 - V_1 - V_{\rm TUB}$$
(10)

Uma vez conhecido o valor do volume poroso, basta aplicar a Equação 11 para calcular a porosidade;

$$\phi = \frac{V_{\rm p}}{V_{\rm amostra}} \tag{11}$$

A porosidade é calculada em percentual, devendo-se multiplicar o valor encontrado por 100. A densidade total, por sua vez, é calculada através da razão entre a massa da amostra e o seu volume.

Uma vez que a amostra se encontra seca pode-se assumir que a sua massa corresponde à massa de sua fase sólida, sendo a densidade de grãos dada pela razão entre a massa do plugue e o volume de grãos medido.



Figura 13: Equipamento Ultraporoperm 500 utilizado na medição da porosidade e densidade de grãos e total.

2.2.2. Propriedades elásticas

De acordo com Timoshenko & Goodier (1951) a relação entre força externa aplicada, em um corpo, e as alterações de forma e tamanho resultantes desta força no mesmo corpo refere-se à elasticidade.

Se esta força aplicada no corpo for paralela ao comprimento (L) do corpo de diâmetro (d), esta força pode ser de tração ou de compressão. Uma força de tração resulta no aumento Δ L no comprimento e um decréscimo Δ d no diâmetro. No que diz respeito à força de compressão, resulta, porém, em um aumento Δ d do diâmetro e uma diminuição Δ L no comprimento. Já se a força for aplicada tangencialmente ao corpo, ela causa deformações sem causar mudança de volume e é dita tensão de cisalhamento.

As constantes elásticas, são definidas dentro de um limite elástico, que nada mais é que, o limite no qual o corpo volta a sua condição original quando removida a força responsável por gerar tal deformação. A lei de Hook que rege a teoria da elasticidade, considera a deformação diretamente proporcional à força aplicada. Timoshenko & Goodier (1951) define Módulo de Young (E) como sendo a constante elástica entre a tensão longitudinal aplicada e sua deformação correspondente.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{12}$$

Assumindo que a razão entre a tensão de tração ou de compressão e a deformação é dada por:

$$E = \frac{(F/A)}{(\Delta L/L)} \tag{13}$$

A razão de Poisson (ν), é definida como a razão entre a deformação no qual o corpo está sujeito na direção perpendicular à tensão aplicada (ε_2) e a deformação ao longo da direção paralela à tensão aplicada (ε_1).

$$\nu = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \tag{14}$$

Em termos de tempo de trânsito da onda compressional (Δt_p), da onda cisalhante (Δt_s)e da densidade total da roha (ρ_b), temos:

$$E = \left(\frac{\rho_b}{\Delta t_s^2}\right) \cdot \left[\frac{\left(3\Delta t_s^2 - 4\Delta t_P^2\right)}{\left(\Delta t_s^2 - \Delta t_P^2\right)}\right] \cdot 1,34.\,10^{10}$$
(15)

e

$$\nu = 0.5. \left[\frac{\left(\Delta t_s^2 - 2\Delta t_P^2 \right)}{\left(\Delta t_s^2 - \Delta t_P^2 \right)} \right]$$
(16)

A constante $(1,34.10^{10})$ refere-se ao fator de conversão usado quando os tempos de trânsito estão em $\mu s/ft$ e a densidade ρ_b em g/cm^3 . Os módulos elásticos têm unidade de pressão (psi) e v é adimensional, assumindo valores paras as rochas variando entre zero e 0,5 com média de 0,25, considerando rochas sedimentares.

Ainda segundo Soares (1992), o módulo de volume ou incompressibilidade (K) mede a razão entre a tensão aplicada e a deformação gerada quando um corpo está submetido a uma tensão de compressão uniforme. A tensão (σ) é proporcional à variação de volume ΔV , portanto:

$$\sigma = K. \left(\frac{\Delta V}{V}\right) \tag{17}$$

Explicitando K, temos:

$$K = \sigma. \left(\frac{\Delta V}{V}\right) \tag{18}$$

Portanto, o módulo de incompressibilidade (*K*), pode ser relacionado com à tensão necessária para provocar uma deformação volumétrica $\Delta V/V$ sobre o corpo.

O módulo de cisalhamento (G), se trata de uma medida que descreve a razão entre a tensão (τ) de cisalhamento e sua correspondente deformação de cisalhamento (ϕ). É uma medida da oposição à deformação angular provocada pela tensão cisalhante. Sendo assim, G é definido como:

$$G = \frac{\tau}{\Phi} \tag{19}$$

onde G varia entre 1/3 e 1/4 do valor de E.

As quatro constantes elásticas E, v, K e G são parâmetros dependentes. Qualquer uma dessas constantes pode ser expressa em termos de outras duas.

$$G = \frac{E}{[2(1+\nu)]}$$
(20)

e

$$K = \frac{E}{[3(1-2\nu)]}$$
 (21)

2.2.2.1. Ondas elásticas

As ondas sísmicas são pacotes de energia de deformação elástica que se propagam radialmente a partir de uma fonte sísmica, como um terremoto ou uma explosão, segundo Kearey *et al.* (2009). As ondas podem ser divididas em dois tipos: as ondas de superfície e as ondas de corpo. As ondas de superfície não carregam consigo informações a respeito da subsuperfície, desta forma, não são interessantes na exploração geológica, por isso, não serão detalhadas nesta pesquisa.

As ondas de corpo, por sua vez, podem ser divididas em dois tipos, que são elas: as ondas compressionais P e as ondas cisalhantes S. As ondas P são aquelas em que o movimento da partícula ocorre na direção paralela à propagação da onda (Figura 14), diferentemente das ondas S, onde a propagação do movimento das partículas é perpendicular à direção da propagação da onda (Figura 15). A viabilização da propagação da onda S só é possível quando o meio apresenta uma resistência ao cisalhamento, desta forma, a onda S só é capaz de se propagar em meios sólidos. As velocidades destas ondas (P e S) podem ser obtidas através de equações dependentes da incompressibilidade (K), do módulo de cisalhamento (G) e da densidade do material (ρ).

$$V_p = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}$$
(22)

$$V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{23}$$

Considerando que G > 0 e K > 0, assim $V_p > V_s$, então:

$$V_p > \sqrt{2V_s}$$

Em termos de tempos de trânsito, Δt , temos:

$$\Delta t_s > \sqrt{2\Delta t_p}$$

Onde Δt_s e Δt_p representam os tempos de trânsito das ondas cisalhantes e compressionais respectivamente. Tal representação indica que as ondas compressionais se propagam mais rapidamente que as ondas cisalhantes em um meio elástico



Figura 14: Comportamento da propagação da onda P (extraído de Bolt, 1982).



Figura 15: Comportamento da propagação da onda S (extraído de Bolt, 1982).

De posse dos valores das velocidades compressional (V_p) e cisalhante (V_s) e a densidade total, é possível calcular os valores dos módulos elásticos dinâmicos de um determinado corpo. Soares (1992) apresentou as relações entre vários parâmetros

elásticos e sua relação com os dois tipos de velocidades elásticas, como pode ser observado na Tabela 3.

Parâmatros	Conhecidos						
1 al allett 05	Ε, ν	<i>K</i> , <i>G</i>	ρ_b, V_P, V_S				
E	E	$\frac{9KG}{(G+3K)}$	$\frac{\rho_b.V_s^2(3V_P^2 - V_s^2)}{V_P^2 - V_s^2}$				
K	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$	K	$\rho_b \left(V_P^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right)$				
G	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	G	$ ho_b.V_S^2$				
N	N	$\frac{3K-2G}{2(3K+G)}$	$\frac{V_P^2 - 2V_S^2}{2(V_P^2 - V_S^2)}$				
V_P^2	$\frac{E(1-\nu)}{\rho_b(1+\nu)(1-2\nu)}$	$\frac{\left(K+\frac{4}{3}G\right)}{\rho_b}$	V_P^2				
V_S^2	$\frac{E}{2\rho_b(1+\nu)}$	$\frac{G}{\rho_b}$	V_S^2				

Tabela 3: Relações entre módulos elásticos, V_p , V_s e densidade total (ρ_b) (adaptado de

Soares, 1992).

2.2.2.2. Análise laboratorial das propriedades elásticas

O principal objetivo dos ensaios elastodinâmicos é medir as velocidades de propagação das ondas P, S_1 e S_2 e com bases nestes valores calcula-se os valores do módulo de elasticidade (E), incompressibilidade (K), módulo de cisalhamento (G) e razão de Poisson (ν). Para a realização destes ensaios, utilizou-se o equipamento Autolab 500 (Figura 16), fabricado pela NER (*New England Research*), que permite realizar ensaios sob condições controladas de pressão confinante, de poros, temperatura e saturação fluida. Este ensaio baseia-se na medição dos tempos de trânsito da transmissão direta de ondas elásticas que percorrem a amostra ao longo do seu comprimento axial.

O experimento ocorre da seguinte forma: a amostra totalmente seca, com pressão de poros e temperaturas nas condições normais, é sujeita a pressão de confinamento inicial estabelecida de 40Mpa. A amostra deve ficar estável a esta pressão por no mínimo 5 minutos, quando se captura a primeira onda, sendo este tempo de estabilização variável a depender da amostra. Após a primeira onda ser capturada, as demais ondas com pressão de 35, 30, 25, 20 15, 10 e 5 Mpa são capturadas quando as mesmas permanecerem estáveis por no mínimo 2 minutos.



Figura 16: Equipamento Autolab 500 utilizado na medição das propriedades elásticas.

Durante a realização dos ensaios de velocidade de ondas elásticas, é necessário que o operador forneça dados de comprimento (mm), diâmetro (mm), densidade total (g/cm³) e a porosidade (%). A amostra é inserida numa camisa de borracha e presa a dois transdutores (uma fonte e outro receptor). Tais transdutores apresentam a propriedade de que, se for aplicado uma diferença de potencial elétrico em um dos transdutores, este irá vibrar. Esta vibração irá se propagar através do material, no caso a amostra, e vibrará até encontrar o outro material. O segundo transdutor, por sua vez, irá receber esta vibração, gerando uma diferença de potencial elétrico. O que é medido pelo equipamento, é o tempo de propagação que as ondas P e S levam para transcorrer de um transdutor até o outro. A imagem representativa do arranjo transdutores, amostra e cabeçote é apresentado na Figura 17.



Figura 17: Representação do arranjo transdutores, amostra e cabeçote (Extraído de Silva, 2014).

As ondas S são medidas em duas direções, com o objetivo de investigar a possível ocorrência de anisotropia elástica.

Após a captura das ondas, faz-se necessário a picagem das mesmas com o objetivo de marcar o tempo de chegada das ondas P, S_1 e S_2 . Com base nestes tempos adquiridos é possível obter o valor das velocidades com base na Equação (24):

$$V = \frac{L}{t} \tag{24}$$

onde L é o comprimento da amostra que é conhecido, t é o tempo de propagação da onda que foi medido e V é a velocidade calculada de propagação da onda.

2.2.3. Saturação parcial

Tendo em vista que, as amostras de folhelhos trabalhadas nesta pesquisa se encontram parcialmente saturadas por óleo de ocorrência natural, as propriedades medidas não apresentam os valores e as relações esperadas. Soares *et al.* (2016), desenvolveram um modelo petrofísico para interpretação de folhelhos parcialmente saturados com petróleo, cujo objetivo é avaliar as propriedades petrofísicas reais desse material.

A Equação (25) apresenta a relação entre a porosidade aparente (ϕ_A), a saturação de óleo (S_o) e a porosidade real (ϕ_R).

$$\phi_R = \frac{\phi_A}{(1 - S_o)} \tag{25}$$

Considerando que a densidade total (ρ_B) é dada pela soma de um termo relativo à densidade real de grãos (ρ_{GR}) e outro termo relativo à densidade (ρ_o) e saturação (S_o) do óleo, considerando que o termo relativo à densidade do ar pode ser desprezado, temos a Equação (26).

$$\rho_B = \rho_{GR} (1 - \phi_R) + \rho_o S_o \phi_R \tag{26}$$

Organizando a Equação (25) com o objetivo de explicitar a saturação de óleo, obtemos a Equação (27).

$$S_{o} = \frac{\rho_{GR}(1 - \phi_{A}) - \rho_{B}}{\rho_{GR} - \rho_{O}\phi_{A} - \rho_{B}}$$
(27)

Com o objetivo de corrigir o efeito da saturação parcial de óleo sobre as velocidades elásticas, utiliza-se a Equação de Wylie:

$$\frac{1}{V_P} = \frac{\phi_R}{V_F} + \frac{(1 - \phi_R)}{V_{MA}}$$
(28)

onde ϕ_R é a porosidade real, V_P é a velocidade da onda P medida na amostra, V_{MA} é a velocidade da matriz mineral e V_F é a velocidade do fluido saturante. Explicitando a velocidade da matriz (V_{MA}), obtemos:

$$V_{MA} = \frac{(1 - \phi_R) V_F V_P}{V_F - \phi_R V_P}$$
(29)

A velocidade da onda P no fluido é dada em função das proporções do óleo e ar que compõem esse fluido e das incompressibilidades do óleo e do ar. Para o cálculo das incompressibilidades é necessário conhecer as velocidades e as densidades das fases que compõem o fluido.

De acordo com Soares *et al.* (2016), a velocidade da onda P no óleo, em função da densidade, pressão e temperatura, é dada por:

$$V_P = 15450(77,1 + API)^{-0,5} - 3,7T + 4,64P + 0,0115(0,36API^{0,5} - 1)TP$$
(30)

onde V_P é dada em m/s, T em °C e P em MPa. A densidade do óleo adotada variou entre 0,8 e 0,9 g/cm^3 e a pressão adotada foi de 20 MPa. Para a fase preenchida por ar foi adotada uma velocidade da onda P de 350 m/s e uma densidade de 1,3 kg/m^3 .

Para o cálculo da incompressibilidade do fluido foi utilizado o modelo *patchy saturation*, o qual prevê que a incompressibilidade e a densidade de uma mistura fluida, no interior dos poros de uma rocha, é dada por:

$$K_F = S_o K_o + S_{ar} K_{ar} \tag{31}$$

$$\rho_F = S_0 \rho_0 + S_{ar} \rho_{ar} \tag{32}$$

A velocidade do fluido (V_F) é dada pela raiz quadrada da razão entre K_F e ρ_F .

2.3 Petrofísica Computacional

Nos últimos anos a petrofísica computacional vem se apresentando como um avanço no que diz respeito a técnicas de análises de imagens digitais obtidas por tomografia de raios X, tratando-se de uma metodologia que viabiliza a análise de propriedades como porosidade, permeabilidade intrísica, permeabilidade relativa e parâmetros elétricos como fator de formação e índice de resistividade, a partir do conhecimento da microestrutura da rocha (Fernandes *et al.*, 2001).

Segundo Cambier (2011) a microtomografia de raios X (μ CT) é uma técnica adequada para análise da estrutura interna de uma rocha maciça, por possui a vantagem de se tratar de uma técnica não destrutiva. Baseia-se na capacidade dos materiais de absorver a radiação X de forma diferenciada. A absorção é dependente da densidade e da composição química do material, tendo como limitação a resolução atingida, que é da ordem de micrômetros. A composição das imagens geradas a partir desta técnica, viabiliza a visualização de uma estrutura 3D do interior do material amostrado.

Outra vantagem da técnica de microtomografia de raios X é que os modelos de rochas digitais gerados garantem a qualidade e a integridade das informações das amostras, visto que não são sujeitos a condições ambientais. Além disto, de posse dos modelos de rocha digital, é possível modelar as propriedades petrofísicas sob diversas condições ambientais e de saturação de fluídos, gerando modelos petrofísicos integrados. Tais modelos, apesar de se apresentarem em uma escala menor, dão suporte ao entendimento do comportamento das rochas em escalas maiores, resultando na redução dos riscos exploratórios dos recursos naturais subterrâneos.

2.3.1. Aquisição, reconstrução e geração de imagens tomográficas

O tomógrafo computadorizado de raios X é basicamente composto por um ou vários detectores colocados diametralmente opostos à sua fonte de raios X, e uma corpo (subamostra) situado na direção do feixe. O registro de um conjunto de radiografias da subamostra, ocorre sob diferentes ângulos, com o auxílio de um sistema de movimentação que rotaciona a subamostra expondo-a em diferentes posições.

Segundo Medeiros (2013) após o registro de todas as radiografias da subamostra, as mesmas são submetidas a um processo de inversão matemática que fornece um conjunto de cortes (*slices*) horizontais, também chamados de tomogramas. Nesta pesquisa as subamostras são compostas por aproximadamente mil *slices*, sendo cada *slice* composto por cerca de 1,4 milhões de bytes.

No que diz respeito à reconstrução da imagem, Fernandes (2009) diz que, os *slices* são compostos com a finalidade de produzir uma imagem tridimensional, sendo o *pixel* transformado matematicamente em *voxel*, capaz de representar a profundidade na imagem radiológica. Para tal, as amostras não precisam de nenhum tipo de preparação,

porém, é importante que sejam bem fixadas no porta-amostra e que o material de fixação não seja submetido à compressão ou dilatação durante a análise, isto poderia anular o resultado.

O tomograma, em geral é uma imagem de 8 bits, possui uma escala de tons de cinza que varia entre 0 (preto absoluto) e 255 (branco absoluto), com resolução variável a depender da amostra analisada. A tonalidade de cinza está associada à densidade do material que preenche aquela unidade de área. Quanto maior a densidade do mineral ou fluido do qual o *pixel* é composto, mais claro é o seu tom de cinza. Isto é fundamental na análise das imagens geradas, pois viabiliza a identificação da composição mineralógica da subamostra analisada.

Já o tamanho dos *pixels*, que compõem o tomograma, é variável a depender do tamanho da subamostra da rocha, e o valor de cinza representa o coeficiente de atenuação da radiação de um determinado ponto da amostra. No que diz respeito ao número de *pixels*, o valor é fixo, de modo que quanto menor o objeto, menor é o tamanho do *pixel* e, consequentemente, maior será a resolução da imagem (Vidal & Soares, 2015). A Figura 18, contém uma representação esquemática das etapas de aquisição, reconstrução e geração de imagens e modelos tridimensionais.

Dos 21 plugues coletados e preparados para os ensaios convencionais desta pesquisa, foram selecionados 4 plugues, sendo 2 amostras verticais e 2 amostras horizontais (Tabela 4), com o objetivo de realizar a caracterização mineralógica através de imagens obtidas por microtomografia de raios X (µCT).

Para cada uma delas foi realizada a extração de um disco, como apresenta a Figura 19a. Os discos obtidos de todos os 4 plugues foram enviados ao Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas, da UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina), onde lá, foram extraídas, a laser, subamostras de uma das extremidades do disco. Tais subamostras serviram como matéria-prima para a geração das imagens de microtomografia de raios X. As subamostras possuem forma cilíndrica com diâmetro aproximado de 2 mm, conforme apresentado na Figura 19b e 19c.

Em relação a nanotomografia (nCT), foram selecionadas duas dessas quatro amostras onde receberam um corte a ablação a laser para manter um formato cilíndrico e um tamanho em torno de 64 µm de diâmetro. A Figura 20a apresenta o disco onde foi extraído a amostra de nCT e 20b apresenta a amostra utilizada para o ensaio de nCT.



Figura 18: Representação esquemática da aquisição, reconstrução e geração de imagens e modelos tridimensionais (Extraído de Fernandes, 2009).

Amostras analisadas							
Nome da Amostra	Direção						
MPB_01_01	Vertical						
MPB_01_05	Vertical						
MPB_02_03H	Horizontal						
MPB_02_06H	Horizontal						

Tabela 4: Amostras selecionadas para caracterização mineralógica.



Figura 19: Disco extraído de uma das amostras de folhelho para analise de μ CT (a) Subamostra cilíndrica extraída do disco (b) e (c).



Figura 20: Disco extraído de uma das amostras de folhelho ara analise de nCT (a) Subamostra cilíndrica extraída do disco (b).

2.3.1.1 Avizo Fire

Para o tratamento das imagens foi utilizado o *software* Avizo Fire versão 8.1, que se trata de um programa computacional que realiza análises tridimensionais na linha das ciências dos materiais. Ele oferece um conjunto de ferramentas para obter e visualizar informações qualitativas e quantitativas avançadas a partir de imagens de estrutura dos materiais. Ele pode ser aplicado na tomografia industrial, na cristalografia, evolução da microestrutura dos materiais, na inspeção de nanoestruturas, avaliação e testes não destrutivos, análises petrofísicas, análises de superfícies e na análise de alimentos (Avizo Fire, 2017).

O Laboratório de Petrofísica, situado na Universidade Federal de Campina Grande- UFCG, onde foi realizado as análises das imagens com o auxílio do *software* Avizo Fire, dispõe de licença de tal *software*.

2.3.2. Determinação da composição mineral e orgânica

Para determinação da composição mineral via imagens obtidas por microtomografia de raios X, as seguintes sequências de passos foi utilizada:

1. Carregamento de imagem representativa da rocha:

Inicialmente abre-se um conjunto de imagens microtomográficas. Utilizando a ferramente *OrthoSlice* pode-se fazer a visualização das imagens no *software*. Essas imagens contêm as várias frações minerais representadas por diversos níveis de tons de cinza;

2. Extração de subvolume da imagem:

Extrai-se um subvolume da imagem com o auxílio da ferramenta *ExtractSubvolume*, com o objetivo de delimitar a área estudada, evitando assim o efeito de borda e facilitando o processamento computacional;

3. Segmentação da imagem:

Nesta etapa, é realizada a definição de um limiar de tom de cinza que separa os componentes da matriz mineral, matéria orgânica e poros, observados nas imagens (Figura 21). Para a segmentação utiliza-se a ferramenta *Multi-Thresholding*;



Figura 21: Segmentação realizada em um slice de uma amostra.

4. Construção do gráfico de dispersão:

É construída uma tabela, com o auxílio da ferramenta *Material Statistics*, na qual são apresentados os valores de tons de cinza médios relacionados às densidades, ambos conhecidos das frações minerais e dos fluidos, desta forma são possíveis determinar o tom de cinza representativo para cada uma das fases anteriormente segmentadas;

5. Ajuste da função contínua de potência:

Pelo menos três elementos precisam ser conhecidos nas imagens analisadas, sendo o poro e mais dois componentes minerais. Desta forma, utilizam-se esses três componentes com densidades conhecidas para obter uma função de ajuste de potência não-linear que corresponde a relação entre as densidades e os tons de cinza predominantes nas fases identificadas;

6. Interpolação pela função ajuste de potência:

Para as frações desconhecidas, aplica-se o tom de cinza estimado na função de ajuste de potência descrita pelas fases conhecidas, permitindo o cálculo das densidades dessas fases inicialmente desconhecidas. A Figura 22 apresenta um exemplo do gráfico de densidade versus tom de cinza, onde os pontos referentes aos elementos conhecidos foram plotados para a construção da função não linear, possibilitando a identificação da densidade de uma fase não conhecida por interpolação.



Figura 22: Gráfico utilizado para identificação das fases minerais desconhecidas por meio de interpolação.

7. Quantificação de pixels e cálculo da fração volumétrica:

Para quantificar os *pixels* presentes em cada fase mineral, utiliza-se a ferramenta *Material Statistics* novamente. Esta função, gera uma tabela com a contagem de *pixels* existentes em cada fase da subamostra.

Tal etapa é fundamental para a quantificação das frações volumétricas dos minerais identificados e estimados, visto que o *pixel* corresponde a uma unidade de área de um determinado material na subamostra. A contagem total dos *pixels* em cada fase é proporcional ao seu volume no interior da amostra analisada. A fração volumétrica é determinada pela seguinte equação:

$$FV_f = \frac{N_f}{N_t} \tag{33}$$

onde N_f é a contagem do número de *pixels* em cada fase, N_t é o número do *pixels* em todo o volume da subamostra analisada;

8. Determinação das densidades de grãos real e aparente:

De posse dos valores de frações volumétricas e densidade dos materiais é possível realizar o cálculo das densidades de grãos para as amostras analisadas, utilizando para isso a Equação 34, que refere-se à densidade de grão aparente, e a Equação 35, referente à densidade de grão real.

$$\rho_{GA} = (Fv_2\rho_2) + (Fv_3\rho_3) + (Fv_4\rho_4) + (Fv_5\rho_5)$$
(34)

$$\rho_{GR} = (Fv_3'\rho_3) + (Fv_4'\rho_4) + (Fv_5'\rho_5)$$
(35)

onde ρ_{GA} é a densidade de grãos aparente e ρ_{GR} é a densidade de grãos real. Os termos ρ_2 , ρ_3 , ρ_4 e ρ_5 são as densidades de cada fase sólida. Os termos Fv₂, Fv₃, Fv₄e Fv₅são as frações volumétricas das mesmas fases não porosas.

As frações volumétricas das fases minerais utilizadas na Equação 35 são recalculadas excluindo a contribuição relativa à matéria orgânica (fase 2), de tal forma que as frações volumétricas de cada fase mineral se tornam maiores do que as fases minerais utilizadas na Equação 34, resultando em valores maiores para a densidade real de grãos.

2.4. Geoquímica

Com o objetivo de avaliação do potencial petrolífero das rochas geradoras e a natureza da amostra do petróleo, utilizam-se técnicas de geoquímica orgânica e inorgânica que auxiliam na interpretação de diversas variáveis que agiram na bacia ao longo da geração, acumulação e preservação da matéria orgânica nela contida.

2.4.1. Geoquímica orgânica

2.4.1.1 Determinação do carbono orgânico total (COT)

O valor apresentado pelo carbono orgânico total é um importante parâmetro para avaliação do potencial gerador da rocha analisada. A partir da informação COT aliada à informação do grau de maturação térmica indicados pelo Índice de Coloração de Esporos (ICE) é possível estimar a quantidade de matéria orgânica presente na amostra.

Segundo Tissot & Welt (1978) para que uma rocha seja considerada potencialmente geradora ela precisa apresentar pelo menos 0,5% de carbono orgânico em sua composição, considerando que esteja em condições de pressão e temperatura adequada. Vale salientar que considerar apenas a informação do carbono orgânico não indica que necessariamente a rocha é geradora, outros parâmetros devem ser analisados, pois os valores apresentados no COT indicam o conteúdo de carbono orgânico e não o conteúdo total de matéria orgânica. Para estimar o conteúdo orgânico multiplica-se o COT por um fator de conversão (Tabela 5) que é dependente do tipo de querogênio e do grau de maturação.

Ainda segundo Tissot & Welt (1978), em rochas que apresentam estágio avançado de maturação térmica, o valor mínimo de quantidade de carbono orgânico pode ser uma indicação de quantidade de matéria orgânica residual.

Tabela 5: Fatores de conversão para determinação do conteúdo total de matéria orgânica a partir dos valores de COT (adaptado de Tissot & Welt, 1978).

Grau de	Tipo de Querogênio						
Maturação	Ι	II	III				
Imaturas	1,25	1,34	1,48				
Maturas	1,20	1,19	1,18				

Tipo I- algas lacustres e matéria orgânica amorfa

Tipo II- algas marinhas, polens, esporos e cutículas

Tipo III, matéria orgânica lenhosa de vegetais terrestres superiores

Os ensaios para determinação dos valores de COT das amostras desta pesquisa foram realizados no Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânicas do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Para quantificação simultânea de Carbono e Enxofre através de um detector de infravermelho utiliza-se o analisador SC-144DR da LECO, onde é possível quantificar

esses elementos em vários materiais como: coque, hulha e óleos, e alguns materiais inorgânicos como: solo, rocha calcária e cimento.

As amostras, previamente descarbonatadas, são levadas a um forno numa atmosfera de oxigênio (superseco) à temperatura de 1350°C. A combinação temperatura e fluxo de oxigênio levam a amostra à combustão total.

Todos os elementos contidos na amostra sofreram, durante este processo, uma oxi-redução. A leitura dos gases formados (carbono e enxofre oxidados formam, respectivamente CO_2 e SO_2) é feita pela célula de infravermelho respectiva.

Com exceção das espécies dipolares como N_2 , H_2 e O_2 , todas as outras moléculas absorvem na região de infravermelho.

O sinal analógico é convertido em digital e obtêm-se as concentrações em porcentagem (ou ppm), por uma equação pré-existente no software, que os relaciona à massa da amostra analisada e a área do pico respectivo aos do padrão de referência que compõe a curva de calibração de cada método. A curva é feita com variação de massa (0.10g a 0.30g) do padrão em triplicata e, para se obter um resultado preciso durante a análise, a área da amostra deve estar dentro do limite da variação indicada na curva de calibração.

A umidade formada no processo é absorvida por dois tubos contendo Anidrônio (Perclorato de Magnésio), que devem ser substituídos assim que se observar saturação.

Este método segue as normas de referência da ASTM (2008) com algumas adaptações.

• Preparação da amostra- Descarbonatação

São pesados 0,26g da amostra *in natura*, previamente pulverizada, num cadinho de porcelana filtrante (de massa conhecida). Após a pesagem, as amostras são acidificadas com HCl 1:1 a frio, e permanecem assim por 24 horas, para eliminação de todo carbonato.

Em seguida inicia-se a lavagem com água destilada quente, para eliminação dos cloretos. A amostra deve permanecer por uma hora nesta etapa, e logo após continua-se a lavagem com água destilada em temperatura ambiente, até que o pH fique próximo de seis (6). Escoa-se o excesso de água.

As amostras devem ser secas em estufa à 65°C, por aproximadamente 3 horas. Após o resfriamento, os cadinhos são pesados novamente.

Para combustão (queima), utiliza-se a massa inicial, ou seja, antes da acidificação, indicando no programa do equipamento o valor dessa massa inicial.

• Cálculo do resíduo insolúvel

O resíduo insolúvel (RI) corresponde à fração de amostra não eliminada pelo tratamento ácido, pressupondo-se a eliminação total dos carbonatos existentes, haverá apenas Carbono Orgânico no resíduo restante.

$$\% RI = \frac{PI}{PA} x100 \tag{36}$$

onde *PI* é o peso do insolúvel (massa da amostra descarbonatada) e *PA* o peso da amostra (massa inicial).

2.4.2. Geoquímica inorgânica

2.4.2.1 Difração de Raios-X

A difração de raios X é uma técnica largamente utilizada para determinação dos constituintes mineralógicos de amostras cristalinas. Esta identificação é possível devido ao ordenamento dos átomos em planos cristalinos separados entre si, por distancias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação incidente. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando a difração. Esta interação ocorre a partir do fenômeno de espalhamento de Rayleigh, no qual se tem um elétron do feixe incidente interagindo com um elétron da amostra (Cullity, 2001).

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam. Lei de Bragg é apresentada na Equação 37.

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{37}$$

Pela Equação 36, para qualquer distancia interplanar d, a difracao pode se dar em diversos ângulos, cada um correspondendo a um valor diferente de n, para diversos comprimentos de onda λ . O feixe de onda refletido, sofrerá um atraso de acordo com a diferença de caminho percorrido relacionada com as distancias interplanares d, sendo esta especifica para cada mineral. A Figura 24, apresenta a representação gráfica da Lei de Bragg.



Figura 23: Representação gráfica da Lei de Bragg (modificado de STOA USP, 2009).

O difratograma resultante da análise é baseado no número de fótons difratados na unidade de tempo contado pelo detector em determinada posição. Para que a difração aconteça em diferentes distâncias interplanares, os raios X possuem seus ângulos de incidência variados, permitindo analisar os diversos planos do retículo cristalino.

As distâncias interplanares de uma substância cristalina qualquer são características da mesma, assim como são o índice de refração, a densidade, o ângulo óptico e outras constantes, de maneira que um conjunto de valores d num difratograma pode identificar a substância (SILVA, 2013).

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

O feixe difratado detectado é geralmente expresso através de picos que se destacam do *background* (linha de base), registrados em um gráfico de intensidade versus ângulo 2 θ , constituindo o padrão de difração ou difratograma, como apresentado na Figura 24 (Antoniassi, 2010).



Figura 24: Difratograma do mineral calcita (extraído de Sena, 2017).

Cada pico do difratograma representa a reflexão, segundo a lei de Bragg, dos raios X nos planos do retículo cristalino das fases componentes da amostra, apresentando uma determinada altura (intensidade), área e posição angular. Tais parâmetros físicos de determinado conjunto de picos refletem, portanto, características da estrutura cristalina das fases componentes de um material e estão intrinsecamente relacionadas às suas proporções relativas quando referentes às intensidades relativas entre conjunto de picos de distintas fases (Antoniassi, 2010).

2.4.2.2 Caracterização mineralógica por DRX

Segundo Sena (2017), a caracterização de uma amostra é feita por meio da comparação de seu difratograma com padrões de referência, disponíveis em bancos de dados de DRX. Bancos de dados contendo informações cristalográficas, tais como distâncias interplanares e intensidades difratadas normalizadas, são mantidos continuamente atualizados pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), antigo JCPDS, sediado nos EUA, juntamente com outros órgãos colaboradores (Gobbo, 2009). Um exemplo de ficha de informações cristalográficas do banco de dados *Powder Diffraction File* (PDF) é apresentado na Figura 25.

LaCO ₃	dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
Calcium Carbonate	3.86	12	012	1.1795	3	2110
	3.035	100	104	11.17281	<1	0114
alcite, syn	2.845	3	006	1.1538	3	134
ad. CuKa, & 1.5405 Filter Ni d-sp	2.495	14	110	1.1425		226
It off . Int. Diffractometer U1re. 2.00	2.205	18	113	1.1.244	<	1211
ef. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 11 51 (1953)	2.095	18	202	1.0613	1	2014
	1.927	2	024	1.0473	3	404
s. Rhombohedral (Hex) S.G. R3c (167)	1.913	17	116	1.0447	4	318
4.989 b c 17.062 A C 3.4199	1.626	4	211	1.0332	á	2113
β γ Z6 mp	1.601		1.77	LOUIS	-	12012
ef. Ibid.	1.587	ŝ	1010	0.0805		13012
	1.525	5	214	0.9846	-	232
$D_{v} = 2.71$ $D_{o} = 2.71$ SS/FOM $F_{w} = 57(.016,33)$	1.518	4	208	0.9782	i	113101
α 1.487 nwβ 1.659 εγ Sign - 2V	1.510	3	119	0.9767	3	1214
ef. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 11 142	1.473	2	125	0.9655		374
olor Colorless	1.440	5	300	0.9636	4	048
attern taken at 26 C. Sample from Mallinckrodt Chemical Works. CAS#:	1.422	-3	0012	0.9562	<1	0216
3397-26-7. Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba; <0.001% AI,	1.356	1	217	0.9429	2	410
, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.00019 Ag, Cr, Fe, Li, Mn. Other form:	1.339	2	0210	0.9376	2	2212
ragonite. Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State	1.297	2	128	1		1.00
niv., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aul (1992). Agrees well with ex-	1.284	1	306	A LOUND		
where test were abserved. Calcite envirt calcite subgroup PSC bR10	1.247	1	220	La Carrola		-
A mereral acte marter care Production in Studie 1 act meter	11 18691	-i	312			

Figura 25: Ficha padrão de referência da calcita (extraído de Sena, 2017).

Atualmente, microcomputadores munidos de sistemas automáticos de busca são utilizados no processo de identificação de materiais cristalinos por DRX. Neste procedimento, os picos mais intensos de cada composto cristalino presente no banco de dados são comparados aos picos do difratograma da amostra. Terminado o processo de busca e comparação, os valores dos resultados de busca são expressos em ordem decrescente de pontuação. A coincidência de valores, ou a quase coincidência, leva à identificação do mineral (Kahn, 2000).

Os ensaios de difração de raios X, desta pesquisa, foram realizadas no Laboratório do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CRTi, localizado no Campus Samambaia da Universidade Federal de Goiás, onde o ensaio é realizado com o auxílio de microcomputadores que possuem sistemas automático de busca, onde há uma comparação dos picos mais intensos de cada composto cristalino presente no banco de dados com os picos do difratograma da amostra, a igualdade ou quase igualdade dos resultados leva a identificação dos minerais presentes na amostra. O equipamento utilizado para esses ensaios de DRX foi o difratômetro *Bruker D8 Discover*, apresentado na Figura 26.



Figura 26: Difratômetro Bruker D8 Discover do CRTi.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Os resultados apresentados nesta dissertação estão dispostos segundo o fluxograma apresentado na Figura 27.

Inicialmente é analisado os resultados de porosidade, densidade total e de grãos, V_P e V_{s1} obtidos por meio da petrofísica convencional. Posteriormente, é realizado uma caracterização mineralógica utilizando a técnica de petrofísica computacional, onde foi possível realizar uma análise comparativa da influência dos resultados da microtomografia quando é considerado os resultados da nanotomografia como referência.

Por fim, é analisado a caracterização mineralógica realizada pelo DRX, bem como é realizada uma comparação destes resultados com os obtidos pela petrofísica computacional. Além de ser analisado os resultados de COT e RI das amostras estudadas.



Figura 27: Disposição dos resultados apresentados.

3.1 Petrofísica Básica

Os resultados a seguir apresentam as propriedades petrofísicas medidas de forma convencional em laboratório nas 20 amostras de folhelhos negros coletados na bacia do Araripe. Tais ensaios foram realizados com a amostra seca, submetidas a pressão e
temperatura ambientes, para ensaios de porosidade e densidades (de grãos e total), e temperatura ambiente e pressão confinante efetiva de até 40Mpa para ensaios de velocidades elásticas. A Tabela 6 apresenta um resumo das propriedades medidas.

Amostro	Porosidade	Densidade	Densidade de	VP	VS ₁
Allostia	(%)	total (g/cm ³)	grãos (g/cm ³)	(m/s)	(m/s)
MPB01_01	4,618	1,853	1,942	2134	1133
MPB01_02	4,017	1,907	1,986	2136	1075
MPB01_03	9,943	1,893	2,102	2079	1432
MPB01_04	2,352	1,881	1,926	1352	862
MPB01_05	5,149	1,916	2,064	1529	1014
MPB01A_01	10,944	1,889	2,121	1978	1168
MPB01A_02	10,379	1,894	2,113	1927	1123
MPB01A_03	7,385	1,854	2,002	1991	1122
MPB01A_04	6,877	1,872	2,01	2017	1088
MPB01A_05	5,385	1,821	1,924	-	-
MPB01A_06	8,891	1,872	2,055	-	-
MPB01A_07	15,841	1,844	2,191	-	-
MPB02_01	7,936	1,879	2,041	2063	1327
MPB02_03	14,826	1,825	2,142	2817	1489
MPB02_05	4,18	1,832	1,912	1409	750
MPB02_06	10,201	1,868	2,08	2807	1488
MPB03_01	8,04	1,891	2,056	1925	968
MPB03_02	11,488	1,876	2,119	-	-
MPB03_03	13,735	1,907	2,21	2021	1108
MPB02_04	9,436	1,887	2,084	2760	1365

Tabela 6: Propriedades petrofísicas medidas em amostras de folhelhos negros da Baciado Araripe por métodos convencionais de laboratório.

A Figura 28 apresenta o cruzamento entre os valores medidos para densidade de grãos e porosidade.



Figura 28: Relação entre densidade de grãos e porosidade medida.

Por apresentarem em sua composição saturação parcial de hidrocarbonetos, as propriedades medidas nessas amostras apresentam uma distorção nos valores, desta forma, as propriedades medidas são classificadas como "aparente".

Em geral, não há uma correlação direta entre a densidade de grãos e porosidade, como observado na Figura 28. Porém, a saturação de óleo resulta na redução do valor da porosidade e no valor da densidade de grãos, que também é afetada pela presença da matéria orgânica.

No que diz respeito à relação entre densidade total e porosidade, espera-se uma relação inversa. Porém, para essas amostras, não se vê essa relação, como pode ser observado na Figura 29.



Figura 29: Relação entre densidade total e porosidade medida.

Os resultados obtidos para as velocidades elásticas são apresentados nas Figuras 30 e 31. Na Figura 30 observa-se a relação entre as velocidades da onda P contra a pressão confinante. Nela é possível identificar três grupos de amostras, o de maior velocidade está associado às amostras horizontais, já os de menor velocidade são as amostras que apresentam maior saturação fluida.



Figura 30: Relação entre velocidade da onda P e pressão confinante.

Com relação à onda S, não é possível observar este mesmo comportamento, visto que as ondas S não são influenciadas por fluidos, com pode ser observado na Figura 31.



Figura 31: Relação entre velocidade da onda S e pressão confinante.

As equações 25 a 32, apresentadas nesta dissertação, regem as relações entre as propriedades petrofísicas das amostras não saturadas e as propriedades petrofísicas das amostras parcialmente saturadas por óleo. Com elas, foi possível estimar a velocidade para amostras não saturadas, considerando a pressão confinante de 20MPa, ρ_{GR} = 2,5g/cm³ e ρ_o =0,85g/cm³. Na Figura 32 é possível observar que há um efeito considerável da saturação do óleo sobre a velocidade da onda P.



Figura 32: V_P das amostras saturadas com óleo e secas considerando pressão confinante de 20MPa, ρ_{GR} = 2,5g/cm³ e ρ_o =0,85g/cm³.

3.2 Petrofísica Computacional

Para realização dos ensaios de petrofísica computacional na escala de micrômetros, foram selecionadas quatro das 21 amostras. Como mostrado na Figura 30, as amostras se apresentaram em três grupos de velocidades de onda P. As amostras selecionadas contemplam todos esses grupos. A amostra MPB_01_01 apresenta valor de V_P intemediário, a amostra MPB_01_05 apresenta valor de V_P baixo e as amostras MPB_02_03H e MPB_02_06H estão dispostas no grupo que apresenta maiores valores de V_P . Os ensaios na escala de nanômetros foram realizados nas amostras MPB_01_01 e MPB_01_05.

Os resultados obtidos com a nanotomografia se mostraram bastante esclarecedores devido ao seu alto grau de resolução, permitindo distinguir alguns

minerais a partir de sua geometria. Desta forma, os resultados de nanotomografia serviram de referência para a análise das amostras de microtomografia.

Na microtomografia a caracterização mineralógica é realizada com base na densidade dos minerais. A caracterização visual com base na geometria dos minerais nem sempre é viabilizada devido à relativa baixa resolução.

Os resultados que são apresentados a seguir estão dispostos em duas partes. Inicialmente foi realizada uma caracterização mineral das quatro amostras de microtomografia sem a influência dos resultados de nanotomografia. Posteriormente, são apresentados os resultados obtidos na nanotomografia e como estes resultados influenciaram em uma nova análise na microtomografia.

3.2.1. Resultados da microtomografia sem a influência da nanotomografia

O tomograma apresenta uma escala de tons de cinza que varia entre 0 e 255, 0 referente ao poro que possui densidade mais baixa. As frações minerais possuem tons de cinza variados de acordo com sua densidade, quanto mais alta a densidade do mineral maior será o tom de cinza associado e mais claro ele se apresentará no tomograma.

As Figuras 33 a 36 apresentam os tomogramas originais, bem como as segmentações em fases realizadas nas amostras MPB_01_01, MPB_01_05, MPB 02_03H e MPB_02_06H.



Figura 33: A) Tomograma original em escala micrométrica da amostra MPB_01_01. B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza na amostra MPB_01_01.



Figura 34: A) Tomograma original em escala micrométrica da amostra MPB_01_05. B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza na amostra MPB_01_05.



Figura 35: A) Tomograma original em escala micrométrica da amostra MPB_02_03H.B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza na amostra MPB_02_03H.



Figura 36: A) Tomograma original em escala micrométrica da amostra MPB_02_06H.B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza na amostra MPB_02_06H.

As segmentações em fases apresentadas nas Figuras 33 a 36 forneceram a quantificação dos minerais presentes nas amostras de rochas. A identificação das densidades desses minerais foi possível pelo gráfico de densidade dos minerais em função dos tons de cinza representativo das fases. Nestes gráficos são geradas funções de um ajuste não linear para cada analisada como mostrado nas Figuras 37 a 40.



Figura 37: Gráfico de microtomografia que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_01_01.



Figura 38: Gráfico de microtomografia que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_01_02.



Figura 39: Gráfico de microtomografia que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_02_03H.



Figura 40: Gráfico de microtomografia que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_02_06H.

A Tabela 7 apresenta as frações volumétricas em porcentagem para as fases minerais presentes nas amostras MPB_01_01, MPB_01_05, MPB 02_03H e MPB_02_06H.

Amostra	Frações Minerais					
	Poro	Mat_Orgânica	Argila	Aragonita	Limonita	
MPB_01_01	9,9	27,0	51,5	11,0	0,7	
MPB_01_05	10,1	15,2	59,9	12,9	2,0	
MPB_02_03H	18,3	37,3	28,5	14,7	1,2	
MPB_02_06H	14,3	30,4	35,8	18,4	1,1	

Tabela 7: Frações volumétricas para as fases minerais presentes nas amostras MPB_01_01, MPB_01_05, MPB 02_03H e MPB_02_06H.

É possível observar, em todas as amostras analisadas, a presença da aragonita e limonita, isto se deve ao fato de que estes minerais são formados a partir da ação de organismos vivos sobre soluções. Grande número de seres marinhos extrai carbonato de cálcio das águas salgadas para formar suas conchas e partes duras de seus corpos, resultando na formação de calcita ($CaCO_3$) e em menor quantidade aragonita ($CaCO_3$).

Já a limonita possui a formação associada à precipitação do ferro por algumas bactérias. É possível observar ainda, pelas segmentações geradas, que a limonita está sempre associada a aragonita, é possível inferir com isto que há um processo substitutivo de uma pela outra.

Além dos minerais, também é possível observar a fissilidade nos folhelhos, que é uma característica inerente aos folhelhos e que o diferencia das outras rochas argilosas. A Figura 41 apresenta a fissilidade na amostra horizontal MPB_02_06H. Nessa imagem é possível observar de forma clara a orientação preferencial dos minerais de argila destacado em vermelho.



Figura 41: Presença de fissilidade destacada em vermelho na amostra MPB_02_06H.

3.2.2. Resultados de nanotomografia

Para realização dos ensaios tomográficos na escala de nanômetros, foram selecionadas duas amostras a MPB_01_01 e a MPB_01_05, as quais já tinham passado por ensaios na escala de micrômetros.

Foram obtidas imagens tomográficas com resolução de 64 nanômetros. Tal resolução permitiu a identificação da geometria de alguns minerais presentes, o que facilitou na caracterização mineralógica da amostra. Devido a este fator, a caracterização mineralógica na escala de nanômetro tende a ser mais precisa, assim, estes resultados servirão de referência para caracterização mineralógica na escala de micrômetros.

As Figuras 42 e 43apresentam o tomograma original, bem como as segmentações em fases realizadas nas amostras MPB_01_01 e MPB_01_05 na escala de namômetros.



Figura 42: A) Tomograma original em escala nanométrica da amostra MPB_01_01. B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza verifica na amostra MPB_01_01.



Figura 43: A) Tomograma original em escala nanométrica da amostra MPB_01_05. B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza verifica na amostra MPB_01_05.

As Figuras 44 e 45 apresentam os gráficos de densidade versus tom de cinza, onde é possível observar a função de ajuste não linear encontrada para cada amostra analisada. Estes gráficos auxiliaram na identificação dos minerais presentes nas amostras.



Figura 44: Gráfico da nanotomografia que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_01_01.



Figura 45: Gráfico da nanotomografia que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_01_05.

A Tabela 8 apresenta as frações volumétricas em porcentagem para as fases minerais e poros presentes na amostra MPB_01_01, além das respectivas densidades total (ρ_b) e de grãos (ρ_g), resultantes do somatório dos produtos entre as frações volumétricas e suas respectivas densidades intrínsecas.

Tabela 8: Frações volumétricas para as fases minerais e poros presentes na amostra MPB_01_01, além das respectivas densidades total e de grãos estimadas por

Fase	(%)	$\rho_b (g/cm^3)$	$\rho_{\rm g} \left(g/cm^3 \right)$
Poros	1,46		
Matéria Orgânica	22,98		
Argila+Calcita	60,94	2,424	2,813
Limonita	11,72		
Pirita	2,89		

nanoCT.MPB_	01	_01
-------------	----	-----

No que se refere à amostra MPB_01_01, a identificação mineralógica foi facilitada devido à possibilidade de visualização da geometria de alguns dos minerais presentes. Foram identificadas cinco fases, que são elas: poros, matéria orgânica, argila associada à calcita, limonita e pirita.

A porosidade nanodigital desta amostra gira em torno de 1,5%, esta baixa porosidade pode estar associada à sua compactação, visto que, os folhelhos quando expostos a altos valores de temperaturas e pressões resulta na diminuição do espaçamento interlamelar da esmectita presente na rocha e na criação de fortes ligações. A Figura 46a, apresenta a estrutura 3D da amostra MPB_01_01 e a Figura 46b apresenta a porosidade presente nesta amostra destacada em azul.



Figura 46: A) Estrutura 3D da amostra MPB_01_01. B) Porosidade presente na amostra MPB_01_01 destacada em azul.

Cerca de 23% da amostra contém matéria orgânica. Segundo Tourtelot (1979) folhelhos negros que possuem teores de matéria orgânica acima de 20% são considerados difíceis de ser encontrados. Tais valores influenciam diretamente no valor da densidade, visto que, a presença de teores elevados de matéria orgânica irá reduzir o valor da densidade, gerando uma densidade aparente. A Figura 47 apresenta a matéria

orgânica, destacada em verde, associada aos poros apresentados na cor azul, presentes na amostra MPB_01_01.



Figura 47: Fração de matéria orgânica, destacada em verde, associada ao poro, destacado em azul, presente na amostra MPB_01_01.

Como é de se esperar há um teor considerável de argila, cerca de 60%, onde esta argila está associada à calcita. Em geral, os argilominerais são os principais componentes dos folhelhos. Eles são típicos de ambientes de águas calmas, como lagos, onde também costumam se precipitar os componentes carbonáticos como a calcita. No entanto, a composição química e mineralógica dos argilominerais pode ser muita variada, uma vez que os mesmos podem derivar da cominuição física ou química de qualquer mineral pré-existente. Desse modo, a análise química desses argilominerais pode classificar essas argilas como sendo os minerais pré-existentes que deram origem a essas argilas.

A limonita está presente em cerca de 12% da amostra e a sua formação está associada a precipitação do ferro por algumas bactérias. Por fim, a pirita, que está presente em cerca de 3% da amostra, foi o mineral de mais fácil caracterização, pois foi possível identifica-lo a partir de sua geometria. A pirita possui uma geometria isométrica, mais comumente encontrada na forma de cubos octaédricos, pentagonais e dodecaédricos. Na Figura 48 é possível observar as piritas, em amarelo, presentes na amostra MPB_01_01, onde em vermelho, está destacada a geometria octaédrica das piritas presentes.



Figura 48: Piritas, em amarelo, presentes na amostra MPB_01_01, onde é possível verificar a geometria octaédrica destacada em vermelho.

Já para a amostra MPB_01_05 não foi realizada uma caracterização mineralógica por meio da geometria dos minerais, isto porque os minerais presentes nesta amostra não possuem uma geometria bem definida para esta resolução. A caracterização dos minerais se deu por meio das densidades apresentadas e sua forma de ocorrência.

A Tabela 9 apresenta as frações volumétricas em porcentagem para as fases minerais e poros presentes na amostra MPB_01_05, além das respectivas densidades

total (ρ_b) e de grãos (ρ_g), resultantes do somatório dos produtos entre as frações volumétricas e suas respectivas densidades intrínsecas.

Fase	(%)	$\rho_b (g/cm^3)$	$ ho_{g}$ (g/cm ³)
Poro	0,40		
Halita	19,39		
Gipsita	42,00	2,472	2,482
Argila+Calcita	35,20		
Limonita	3,02		

Tabela 9: Frações volumétricas para as fases minerais e poros presentes na amostra MPB_01_05, além das respectivas densidades total e de grãos estimadas por nanoCT.

A porosidade nanodigital da amostra MPB_01_05 é de 0,40%. Da mesma forma que na amostra anterior, esta baixa porosidade pode estar associada à sua compactação A Figura 49a, apresenta a estrutura 3D da amostra MPB_01_05 e a Figura 49b apresenta a porosidade presente nesta amostra destacada em azul.



Figura 49: A) Estrutura 3D da amostra MPB_01_05. B) Porosidade presente na amostra MPB_01_01 destacada em azul.

Foi identificado na amostra MPB_01_05 em torno de 19% de halita. Este mineral é bastante comum, e possui ocorrência na forma interestratificada com rochas sedimentares como o folhelho. A halita pode ser encontrada associada com a gipsita, como no caso dessa amostra.

A gipsita, por sua vez, foi identificada em 42% da amostra. Este mineral ocorre em corpos lenticulares ou cristais disseminados em argilas e folhelhos, e possui associação com minerais como halita e calcita, como foi observado na amostra MPB_01_05.

Tal qual a amostra anterior, a MPB_01_05 possui um teor de argila+calcita elevado, cerca de 35%. Esta proporção é esperada visto que os folhelhos são compostos boa parte por argila, contendo em sua composição frações variadas entre 15% e 100% (ABGE 1998).

Por fim, a limonita presente em cerca de 3% da amostra, tem sua formação associada a alteração de minerais de ferro preexistentes.

3.2.3. Resultados da microtomografia com a influência da nanotomografia



Figura 50: A) Tomograma original em escala micrométrica da amostra MPB_01_01. B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza verifica na amostra MPB_01_01.



Figura 51: A) Tomograma original em escala micrométrica da amostra MPB_01_05. B) Tomograma segmentado em termos de minerais presentes a partir dos diferentes tons de cinza verifica na amostra MPB_01_05.

As Figuras 52 e 53 apresentam os gráficos de densidade versus tom de cinza, onde é possível observar a função de ajuste não linear encontrado para cada amostra analisada. Estes gráficos auxiliaram na identificação dos minerais presentes nas amostras.



Figura 52: Gráfico que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_01_01, após ajuste da microtomografia aos dados da nanotomografia.



Figura 53: Gráfico que apresenta a função não linear de ajuste encontrada para a amostra MPB_01_05, após ajuste da microtomografia aos dados da nanotomografia.

A Tabela 10 apresenta as frações volumétricas em porcentagem para as fases minerais e poros presentes na amostra MPB_01_01, além das respectivas densidades total e de grãos. Já a Tabela 11 apresenta as mesmas informações para a amostra MPB_01_05.

A kernita é um borato, ou seja, um mineral hidratado de boro e sódio. Sua ocorrência se associa à deposição de argilas e evaporitos (halita, anidirita e gipsita) em lagos de água salgada, cenário provável para a gênese das rochas da Formação Santana da Bacia do Araripe.

Tabela 10: Frações volumétricas para as fases minerais e poros presentes na amostra MPB_01_01, além das respectivas densidades total e de grãos estimadas por microCT

Fase	(%)	$\rho_b (g/cm^3)$	ρ_{g} (g/cm ³)
Poro	5,4		
Matéria Orgânica	57,4		
Kernita	31,2	1,630	2,144
Calcita	5,5		
Pirita	0,5		

com influência da análise por nanoCT.

Tabela 11: Frações volumétricas para as fases minerais e poros presentes na amostra MPB_01_05, além das respectivas densidades total e de grãos estimadas por microCT

Fase	(%)	$\rho_b (g/cm^3)$	ρ_{g} (g/cm ³)	
Poro	4,58			
Gipsita	72,48	2 228	2 4 4 0	
Calcita	22,34	2,328	2,440	
Limonita	0,60			

com influência da análise por nanoCT.

Comparando os valores de porosidade e os teores dos componentes minerais estimados nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3 com os valores medidos convencionalmente (Tabela 6), pode-se observar que:

Os valores de porosidade estimados nas imagens nanotomográficas são muito pequenos, inclusive menores que os valores aparentes de porosidade medidos convencionalmente. Isto ocorre porque a amostra imageada por nanoCT é tão pequena que se torna inadequada para ter seus poros maiores capturados integralmente nas imagens nanotomográficas. A porosidade medida por microCT, sem influência da nanoCT, é maior que o valor de porosidade aparente do ensaio convencional. Isto sugere que esta estimativa de porosidade é, neste tipo litológico, mais adequada que por nanoCT ou mesmo por ensaio convencional, pois se espera que os valores reais de porosidade sejam maiores do que os medidos nos ensaios laboratoriais, devido à presença de matéria orgânica (inclusive petróleo) obliterando parcialmente os poros. Os valores de porosidade estimados por microCT, mas com influência da nanoCT, se mostraram bem próximos dos valores aparentes medidos convencionalmente.

- Os teores dos componentes minerais estimados por microCT, sem influência da nanoCT, resultaram em valores de densidade total muito próximos dos valores medidos nos ensaios convencionais, enquanto que os valores estimados para a densidade de grãos (desconsiderando o teor de matéria orgânica) foram bem mais elevados do que os medidos laboratorialmente.
- As imagens de nanoCT permitiram o reconhecimento da pirita (neste caso, mineral acessório) através de seu hábito cristalino. As densidades estimadas por microCT, com influência das análises de nanoCT, apresentaram valores muito diferentes entre as duas amostras analisadas, inclusive em suas composições minerais e orgânica. Considerando que ambas as amostras provêm de um mesmo afloramento, considera-se o resultado desta análise como inconclusivo.

3.3 Geoquímica

Análise de DRX, realizada no CRTi da UFG, por meio de microcomputadores munidos de sistemas automáticos de busca, identificou e quantificou os minerais presentes nas amostras de folhelhos negros da bacia do Araripe, não sendo possível a identificação de minerais com teores pequenos (traços) e elementos amorfos, como a matéria orgânica. A Tabela 12, apresenta a composição mineral através da análise de DRX.

Fase Mineral	Amostras			
(%)	MPB01_01	MPB_01_05	MPB_02_03H	MPB_02_06H
Quartzo	9,18	2.83	5,82	5,76
Calcita	30,48	63.70	38,35	41,36
Aragonita	-	-	-	-
Argilas	5,20	1.80	2,90	2,79
Ortoclásio	8,01	9.46	14,37	11,19
Albita	9,62	-	-	1,36
Muscovita	26,55	18.19	19,11	20,28
Pirita	3,53	1.59	8,23	6,39
Gipsita	2,37	-	9,49	8,71
Zircão	1,97	-	-	-

Tabela 12: Composição mineral das amostras determinada por DRX no CTRi da UFG.

Comparando os resultados fornecidos pela análise da composição mineral por microtomografia, nanotomografia e por DRX, observa-se pontos de discordância e pontos de concordância entre os métodos analisados. A presença da argila foi identificada em todos os métodos analisados, com exceção dos resultados de microCT considerando a influência da nanotomografia (3.2.3), deve-se ao fato de que para estes resultados foi identificada a presença da calcita, nas imagens analisada de microCT a argila pode ter sido incorporada a calcita.

A presença da calcita foi identificada em todos os métodos analisados, com exceção dos resultados de microCT desconsiderando a influência da nanotomografia (3.2.1). Nos resultados onde houve concordância dos métodos analisados, foi observado presença considerável da calcita, com exceção do resultado demicroda amostra 01_01 com a influência da nanotomografia (3.2.3) onde foi observado apenas 5,5% de fração de calcita, enquanto que no DRX apresenta uma fração bem mais considerável (30,48%).

Com exceção do resultado da amostra MPB_01_01 analisada por microCT após a influência da notomografia (3.2.3), os demais resultados analidados com microtomografia e nanotomografia apresentam frações de limonita em sua composição, porém, o resultado apresentado pelo DRX não detectou sua presença na composição mineral. A fração de pirita apresentada pela nanoCT, que foi de 2,89, se mostrou bastante compatível com o apresentado no DRX, que foi de 3,53. O DRX detectou a presença de pirita para as demais amostras, diferente do que foi identificado nos resultados de microCT, com relação a todos os resultados apresentados na seção (3.2.1) e na amostra MPB_01_05 da seção (3.2.3), e do que foi identificado no resultado de nanoCT da amostra MPB_01_05.

Nos resultados de microCT apresentados na seção (3.2.1) há a identificação de aragonita em sua composição, mineral esse, que não foi identificado pelo DRX. Com relação a halita apresentada na amostra MPB_01_05 analisada por nanoCT, não foi identificada sua presença nos resultados apresentados pelo DRX. O mesmo fato ocorreu para a kernita da amostra MPB_01_01 apresentada na seção (3.2.3), que não foi detectada pelo DRX.

Já a gispsita, que no DRX foi detectada para as amostras MPB_01_01, MPB_02_03H e MPB_02_06H, não foi identificada nos resultados de microCT enano. Com relação a amostra MPB_01_05 a gispsita foi detectada pela microCT como apresentada na seção (3.2.3) e pela nanoCT como apresentada na seção (3.2.2), porém não foi detectada ocorrência nos resultados apresentados pelo DRX.

O DRX identificou ainda a presença de quartzo, ortoclásio, albita, muscovita e zircão que não foram identificados nos métodos de microCT e nanoCT.

A matéria orgânica, por ser potencialmente amorfo, não pode ser identificado por DRX, uma vez que este elemento é composto, pelo menos parcialmente por minerais, como a calcita.

Os resultados apresentados mostram que, os resultados da análise da composição mineral por DRX, microCT e nanoCT mostram uma certa concordância com respeito aos principais componentes minerais presentes nas amostras analisadas (calcita e argila). Porém, há imprecisões dos métodos utilizados (especialmente para elementos que possui frações menos expressivas). Devido a tal fato, pode-se considerar que todos os métodos analisados são complementares, e servem como critério de decisão sobre frações minerais que possui um reconhecimento mais duvidoso.

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para análise de COT e RI. Segundo os dados desta tabela, as amostras de folhelhos negros da bacia do Araripe apresentam teores de carbono orgânico total (COT) ente 9,15% e 14,1% e resíduo insolúvel (RI) entre 58% e 79%.

Considerando que o valor mínimo de COT para que uma rocha seja classificada como potencialmente geradora de petróleo situa-se acima de 1% para folhelhos (Tissot &Welt, 1978), as amostras analisadas apresentam teores elevados de COT refletindo boas condições de produção e preservação da matéria orgânica.

Em relação ao resíduo insolúvel (RI), apresenta a porção remanescente de rocha, essencialmente composta de argilo minerais, após tratamento com ácido clorídrico a quente.

Amostras	Resultados		
1 111050 45	COT (%)	RI (%)	
MPB01_01	14,1	79	
MPB01_05	9,15	62	
MPB02_03H	11,1	59	
MPB02_06H	10,8	58	

Tabela 13: Resultados de COT e RI para as amostras.

Capítulo 4

Conclusão

Por apresentarem em sua composição saturação parcial de hidrocarbonetos, as propriedades petrofísicas medidas de forma convencional nas amostras de folhelhos negros analisadas neste trabalho apresentam valores aparentes. A saturação de óleo e a presença de matéria orgânica resultam na redução dos valores medidos de porosidade e de densidade de grãos, estabelecendo uma inesperada correlação direta entre estas propriedades.

No que diz respeito à relação entre densidade total e porosidade, espera-se uma relação inversa. Porém, para essas amostras, não se observa essa relação, efeito aparente também imposto pela presença de matéria orgânica e saturação parcial de óleo.

A velocidade da onda P do folhelho negro é controlada principalmente pela direção de propagação da onda em relação ao plano de acamamento e secundariamente pela saturação fluida. As amostras horizontais (onda paralela ao plano de acamamento) apresentam as maiores velocidades, enquanto as de maior saturação em óleo apresentam menores velocidades da onda P. Com relação à onda S, não é possível observar este mesmo comportamento, visto que as ondas S não são influenciadas por fluidos.

As análises digitais de porosidade e de composição mineral foram bastante variadas, conforme a resolução e o método de análise empregado. Os valores de porosidade estimados nas imagens nanotomográficas (nanoCT) são excessivamente pequenos. Isto ocorre porque a amostra imageada por nanoCT possui dimensões inadequadas para ter todos os seus poros capturados nas imagens nanoCT. A porosidade estimada por microtomografia (microCT), sem influência da nanoCT, se mostrou mais adequada que por nanoCT ou mesmo por ensaio convencional. Os valores de porosidade estimados por microCT, mas com influência da nanoCT, se mostraram equivalentes aos valores aparentes medidos convencionalmente.

Os valores de densidade total calculados de acordo com a composição mineral estimada por microCT foram equivalentes aos valores medidos nos ensaios convencionais, enquanto que os valores estimados para a densidade de grãos foram bem

mais elevados do que os medidos laboratorialmente, sugerindo que esses valores são bastante realistas.

As imagens de nanoCT permitiram o reconhecimento da pirita por seu hábito cristalino, mas as densidades estimadas por microCT parecem excessivamente elevadas. As densidades avaliadas por microCT com influência das análises de nanoCT apresentaram valores muito diferentes entre as duas amostras analisadas, tornando essa análise inconclusiva.

As análises digitais por microCT mostraram que o menor valor de VP da amostra 01_05 em relação à amostra 01_01 está condicionado ao menor teor de matéria orgânica (ambas são amostras verticais), ao passo que para as amostras horizontais, as quais possuem composição muito semelhante, as velocidades das ondas P e S também são aproximadamente iguais em ambas as amostras.

A análise da composição mineral dos folhelhos negros da Bacia do Araripe mostrou que os métodos DRX, µCT e nCT são complementares e a confrontação de seus resultados auxilia na decisão sobre frações minerais que apresentam um reconhecimento mais difícil.

Referências Bibliográficas

ABGE, 1998, "Geologia de Engenharia", Eds: OLIVEIRA, A. M. S., BRITO, S. N.A. São Paulo: ABGE, 576p.

ALLING, H. L., 1945, Use of microlithologies as illustrated by some New York sedimentary rocks. Bull. Geol. Soc. Amer. v. 56, pp. 737-756.

ASTM, 2008, Standard test methods for Sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods. ASTM D 4239. Publicado on-line em 01 Fev 2008. (http://engineers.ihs.com/document/abstract/NWETIBA).

ANTONIASSI, J. L., 2010, *A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada à bauxita de Porto Trombetas*. Dissertação de Mestrado da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, SP, Brasil.

ANTONIETTO, L. S., 2010, Ostracodes da Formação Santana (Cretáceo inferior, Aptiano superior), Bacia do Araripe, NE-Brasil: Taxonomia, distribuição estratigráfica e Paleoecologia. Dissertação de Mestrado da Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Brasília, DF, Brasil.

APLIN, A. C., FLEET, A. J., MACQUAKER, J. H. S., 1999. *Muds and mudstones: physical and fluid-flow properties*. London, Geological Society, Special publications, v. 158, pp. 23-43.

ARAI, M., 2006, *Revista estratigráfica do Cretáceo Inferior das bacias interiores do Nordeste do Brasil.* Revista Geociência, São Paulo, v. 25, n. 1, pp. 7-15.

ARTHUR, P. C., SOARES, P. C., 2002. *Paleoestruturas e petróleo na Bacia do Paraná, Brasil.* Revista Brasileira de Geociência, v. 32, pp. 433-448.

ASSINE, M. L., 1992, *Análise estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil.* Revista Brasileira de. Geociência. São Paulo, v. 22, pp. 289-300.

ASSINE, M. L., 2007. *Bacia do Araripe*. Boletim de Geociência da Petrobras, v. 15, pp. 371-389.

AVIZO FIRE, 2017, 3D *Analysis Software for Materials Science*. Disponível em: https://www.fei.com/materials-science/, Acesso em 12 de Janeiro de 2017.

AVSETH, P., MUKERJI, T., MAVKO, G.,2005, *Quantitative seismic interpretation – Applying rock physics tools to reduce interpretation risk*. Cambridge University Press.

AYDE, S., 2014, Análise das possibilidades de desenvolvimentos do shale gas no brasil com base na experiência dos Estados Unidos. Trabalho Final de Conclusão do Curso de Especialização em Gestão Ambiental e Negócios do Setor Energético da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, Brasil.

BAPTISTA,J. P. M. M. S., 2011, *Caracterização de formações da Bacia Lusitana* (*zona emersa*) para a produção de gás natural (não convencional). Dissertação de Mestrado da Universidade Técnica de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Geológica e de Minas, Lisboa, LX, Portugal.

BIOT, M. A., 1956, Theory of propagation of elastic waves in a fluid saturated porous solid. *I. Low frequency range and II. Higher-frequency range*. J. Acoust. Soc. Am., v. 28, pp. 168-191.

BLATT, H., MIDDLETON, G., MURRAY, R., 1980, *Origin of Sedimentary Rocks.* 2 ed. New Jersey, Prentice- Hall, 782 p.

BLATT, H., 1982, *Sedimentary Petrology*. New York, W. H. Freeman and Company, 564 p.

BOGGS, S., 1992, *Petrology of Sedimentary Rocks*. New York, Macmillan Publishing Company, 707 p.

BOLT, B. A., 1982, *Inside the Earth: Evidence from earthquakes*. San Francisco: Freeman, 191 p.

BOUBIÉ, T., COUSSY, O., ZINSZNER, 1987, Acoustics of porous medias. Editions Technip, Paris.

CAMBIER, P. H. M. M. G., 2001, *Simulação computacional tridimensional da formação e evolução de plataformas carbonáticas*. Dissertação de mestrado da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CATTO, B., 2015, *Laminitos microbiais no membro Crato (neoaptiano)*, *Bacia do Araripe, nordeste do Brasil*. Dissertação de mestrado da Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Rio Claro, SP, Brasil.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R., 2001, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed, Upper Saddle River: Prentice Hall, 678 p.

deBLIJ, H. J., MULLER, P. O., 1996, *Physical Geography of the Global Environment*, 2 ed. Nova York, John Wiley.

DOBRIN, M. B., 1976, *Introduction to Geophysycal Prospecting*. USA, McGraw-Hill, 3 ed., 630p.

DOMNESTEANU, P., MCCANN, C., SOTHCOTT, J., 2002, Velocity anisotropy and attenuation of shale in under- and overpressured conditions. Geophysical Prospecting, v.50, pp. 487-503.

DVORKIN, J. P., 1999, *Rock – Physics Reservoir Characterization*. Lecture Notes. 189 p.

EIA, 2013, *Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An assessment* of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United State. Energy Information Administration. Washington DC, United States of America. ENGELMARK, F., 2000. 'Using converted shear waves to image reservoirs with lowimpedance contrast'. The Leading Edge, v.19, pp. 600-603.

FERNANDES, C. P., SANTOS, L. O.E., PHILIPPI, P. C., BUENO, A. D., RODRIGUES, C. R. O., GASPARI, H. C., 2001, *Predição de propriedades petrofísicas de rochas reservatório de petróleo a partir de análises de imagens*. 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, UFRN-SBQ Regional RN, Natal.

FERNANDES, J. S., APPOLONI, C. R., FERNANDES, C. P., 2009, Determinação de parâmetros microestruturais e reconstrução de imagens 3D de rochas reservatório por microtomografia de raios X, Revista Ciências Exatas e Naturais, v.11, nº1.

GASSMANN, F., 1951, Über die Elastizität poröser Medien. Vier. der Natur. Gesellschaft in Zürich, v. 96, pp. 1-23.

GOBBO, L. A., 2009, *Aplicação da difração de raios X e método Rietveld no estudo de cimento Portland*. Tese de Doutorado da Universidade de São Paulo, Instituto de Ciências, São Paulo, SP, Brasil.

GUARCIA, A. J. V., WILNERT, A., 1995, A Paleogeographic evolution of Mesozoic pre-rift sequences in coastal and interior basins of northeastern Brazil. Pangea: global environments and resources. Calgary: Canadian Society of Petroleum Geologists, pp. 123-130.

GUIMARÃES, M. S. B., 2004, Análise Integrada de PropriedadesPetrofísicas, Petrográficas e Geoquímicas de Folhelhos. Dissertação* M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HASHIN, Z., SHTRIKMAN, S., 1963, A variational approach to the elastic behavior of multiphase materials. J. Mech. Phys. Solids, v. 11, pp. 127-140.

HILL, R., 1952, *The elastic behavior of crystalline aggregate*. Proc. Phys. Soc. London, A65, pp. 349-354.

HORNBY, B. E., 1995, *The elastic properties of shales: laboratory experiments.* 4° International Congress of the Brazilian Society of Geophysics, Rio de Janeiro, Anais: 2, pp. 739-796.

HORNBY B. E., SCHWARTZ L. M., HUDSON J. A., 1994, Anisotropic effective medium modeling of the elastic properties of shales. Geophysics, v.59, pp.1570-1583.

INGRAM, R. L., 1953, *Fissility of mudrocks*. Bulletin of the Geological Society of America, v. 64, pp. 869-878.

JACOMO, J. C. P., 2014, *Os hidrocarbonetos não convencionais: Uma análise de exploração do gás de folhelho na Argentina à luz da experiência norte-americana.* Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

JOHNSTON, D. H., 1986, *Shale properties ate temperature and pressure*. Oil & Gas Journal, v. 84, n. 44, pp. 60-65.

JOHNSTON, D. H., 1987, "Physical properties of shale at temperature and pressure". Geophysics, v. 52, pp. 1391-1401.

KAHN, H. Difração de Raios X, 2000. 18p. Disponível em http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acesso em 29 de Junho de 2017.

KATSUBE, T. J., WILLIAMSON, M. A., 1998. Shale petrophysical characteristics: permeability history of subsiding shales. Shales and Mudstones II- Petrography, Petrophysics, Geochemistry and Economic Geology.Stuttgart, E. Schweizerbart'scheVerlagsbuchhandlung, pp. 69-91.

KELNNER, A.W.A., 2002, Membro Romualdo da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE - Um dos mais importantes depósitos fossilíferos do Cretáceo

98
brasileiro. In: Schobbenhaus,C.; Campos, D.A.; Queiroz,E.T.; Winge,M.; Berbert-Born,M.L.C. (Edits.) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. DNPM/CPRM -Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP). Brasilia.

KNACKSTEDT, M. A., LATHAM, S., MADADI, M., SHEPPARD, A., VARSOLT, T., ARNS, C., 2009, *Digital rock physics: 3D imaging of core material and correlations to acoustic and flow properties.* The Leading Edge.

KEAREY, P., BROOKS, M., HILL, I., 2009, *Geofísica de Exploração*. São Paulo: Oficina de Textos, 438 p.

KUSTER, G. T., TOKSÖZ, M. N., 1974, "Velocity and attenuation of seismic waves in two-phase media". Geophysics, v. 39, pp. 587-618.

MAGOON, L. B., DOW, W. G., 1994, *The Petroleum System- from source to trap.* American Association of Petroleum Geologists, pp. 3-24.

MAVKO, G., 1979, *Frictional attenuation: an inherent amplitude dependence*. J. Geoph. Res., v. 84, pp. 4769-4776.

MAVKO, G., MUKERJI, T., DVORKIN, J., 2003, *The Rock Physics Handbook. Tools for seismic analysis in porous media.* Cambridge University Press.

MAWDSLEY, M. J., EAMER, A. L., ZAITLIN, B. A., 1997, 'Pitfalls in seismic definition od incised valley reservoirs: A case study from the Lower Cretaceous Glauconitic Formation in South Central Alberta'. The Leading Edge, v. 16, pp. 1323-1325.

MEDEIROS, L. C., SOARES, J. A., PORTO, A. L., 2012, *Permoporosidade computacional de rochas da Bacia do Rio do Peixe*. V Simpósio Brasileiro de Geofísica. Salvador, BA

MEDEIROS, L. C., SOARES, J. A., 2013, *Petrofísica computacional aplicada*. Prêmio PETROBRAS de Tecnologia. 6º ed.

MEDEIROS, L. C., SOARES, J. A., SURMAS, R, FERNANDES, C. P., 2014, *Propriedades elásticas e elétricas de rochas estimadas computacionalmente*. VI Simpósio Brasileiro de Geofísica, Porto Alegre, RS.

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". Revista Brasileira de Geofísica, v. 18, pp. 352-396.

MORAES, J. A. C., 2000, *Construção de seções de impedância de reflexão através da migração para afastamento nulo*. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, Brasil.

MURPHY, W. F., 1982, *Effects of partial water saturation on attenuation in sandstones*. J. Acoust. Soc. Am., v. 71, pp. 1458-1468.

NEUMANN, V. H., BORREGO, A. G., CABRERA, L., DINO, R., 2003, Organic matter compositon and distribution through the Aptian-Albian lacustrine sequences of the Araripe Basin, northeastern Brazil. International Journal of Coal Geology, v. 54, pp. 21-40.

OLIVEIRA, V. A. A., 2014, *Caracterização de Reservatórios Não Convencionais*. Trabalho Final de Graduação da Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, RJ, Brasil.

PARASNIS, D. S., 1997, *Principles of applied geophysics*. 5 ed.. London, Champman & Hall, 429p.

PETTIJOHN, F. J., 1975, *Sedimentary Rocks*. 3ed. New York, Harper & Row, Publishers, 628 p.

PONTE, F., PONTE FILHO, F., 1996, *Evolução tectônica e classificação da Bacia do Araripe*. Boletim do 4º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil UNESP. São Paulo, pp. 123-133.

POTTER, P. E., MAYNARD, J. B., PRYOR, W. A., 1980, Sedimentology of Shale-Study Guide and Reference Source. New York, Springer Verlag, 303 p.

RAYMER, L. L., HUNT, E. R., GARDNER, J. S., 1980, *An improved sonic transit time-to-porosity transform*. SPWLA Trans. 21° Ann. Log. Symp., Paper P.

REUSS, A., 1929, Berechnung der Fliessgrenzen von Mishkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, v. 9, pp. 49-58.

SAYERS, C. M., 1994, *The elastic anisotrophy of shales*. Journal of Geophysical Research, n. B1, v. 99, pp. 767-774.

SCHIEBER, J., ZIMMERLE, W., 1998, *Introduction and Overview: The history and promise of shale research*. J. Schieber, W. Zimmerle& P. Sethi (eds.) Shales and Mudstones I-Basin Studies, Sedimentology and Paleontology. Stuttgart, E.Schweizerbart'scheVerlagsbuchhandlung, pp. 1-10.

SCHÖN, J., 2015, *Propriedades físicas das rochas aplicadas à engenharia: Fundamentos teóricos e práticos.* 1 ed. Rio de Janeiro, Elsevier.

SENA, M. R. S., 2017, *Petrofísica e caracterização mineralógica de rochas carbonáticas do nordeste brasileiro*. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral, Campina Grande, PB, Brasil.

SILVA, I. T., 2007, *Faciologia, diagênese e propriedade petrofísica da Formação Jandaíra- Porção Oeste da Bacia Potiguar*. Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

SILVA, A. L., 2013, *Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia.* Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brasil.

SILVA, A. D. L., 2014, *Caracterização petrofísica em área produtora de minério de ferro: Investigação de porosidade, permeabilidade e velocidades de ondas acústicas compressionais e cisalhantes em plugs de rocha*. Dissertação de Mestrado Profissional da Universidade Federal de Ouro Preto, Núcleo de Geotecnia, Ouro Preto, MG, Brasil.

SOARES, J. A., 1992, *Um estudo da estabilidade mecânica de poços a partir de perfis geifísicos em formações pouco consolidadas*. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, PA, Brasil.

SOARES, J. A., 2006, Anisotropia elástica induzida por tensões e heterogeneidades: Análise por tomografia ultra-sônica de testemunhos. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOARES, J. A., 2011, *Propriedades Físicas das Rochas. Boletim SBGF*. Rio de Janeiro. Sociedade Brasileira de Geofísica, n.1.

SOARES, J. A., BATISTA, J. T., DIAS, C. H., 2016, *Petrofísica de folhelhos negros da bacia do Araripe*, VII Simpósio Brasileiro de Geofísica, Ouro Preto, MG.

STEIGER, R. P., LEUNG, P. K., 1992, "Quantitative Determination of the Mechanical Properties of Shale". SPE Drilling Engineering, 18024p.

STOA USP, 2009 – StoaWki – Universidade de Sao Paulo. Disponível em:<http://wiki.stoa.usp.br/Usu%C3%A1rio:Clovisdsn> Acesso em: 22 de junho de 2017.

SUÁREZ, A.A., 2012. *The Expansion of Unconventiona Production of Natural Gas* (*Tight Gas, Gas Shale and Coal*), *Advances in Natural Gas Technology*, Dr. Hamid Al-Megren (Ed), ISBM: 978-953-51-0507-7, InTech, Disponível em Acessado em 10 de Outubro de 2016.

SUGUIO, K., 2003, Geologia Sedimentar. 1 ed. São Paulo, Edgard BlücherLtda, 400p.

TIAB, D., DONALDSON, E. C., 2012, *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*. Oxford: Gulf Professional Publishing, 3ed.

TIMOSHENKO, S. P., GOODIER, J. N., 1951, Theory of Elasticity. 2nd. Ed., New York, McGraw-Hill Book Company, 506p.

TISSOT, B. P., WELT, D. H., 1978, *Petroleum formation and occurrence*. A new approach to oil and gas exploration. New York, Springer-Verlag, 538p.

THOMAS, J. E., 2000, *Velocidades Sísmicas*. Universidade Petrobras, núcleo BA, Rio de Janeiro, 132p.

THOMAS, J. E., 2001, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 1ed., Editora Interciência, Rio de Janeiro, 272p.

TOURTELOT, H. A., 1979, *Black shale- Its deposition and diagenesis*. U. S. Geological Survey. Clays and Clay Minerals, Denver, Colorado, v.27.

TUCKER, M. E., 1981, *Sedimentary Petrology: An Introduction*.Oxford, Blackwell Scientific Publications, 252 p.

VASQUEZ, A. C. R., 1999, *Recuperação de Atributos Sísmicos Utilizando a Migração para Afastamento Nulo*. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, Brasil.

VASQUEZ, G. F., 2000, *Comportamento Viscoelástico de Arenito Namorado e suas Relações com Atributos Faciológicos*. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, Brasil. VASQUEZ, G. F., DILLON, L. D., BORGES, A. F., 2003, *Shales, interbeddedlithologies and its anisotropic properties.* Rio de Janeiro, Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, v. 8, CD-ROM.

VIDAL, A. C., SOARES, J. A., 2015, *Quantificação da macro e micro porosidade e sua conectividade em rochas carbonáticas por microtomografia de raios X*. Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Campina Grande, PB, Brasil.

VOIGT, W., 1928, Lehrbuck der Kristallphysik. Teubner, Leipzig.

WYLIE, G., EBERHARD, M., MULLEN, M., 2007, *Trends in Unconventional Gas: Halliburton Oil and Gas Journal.* Houston, EUA.

WYLLIE, M. R. J., GREGORY, A. R., GARDNER, G. H. F., 1958, *An experimental investigation of factors affecting elastic wave velocities in porous media*. Geophysics, v. XXIII, n. 3, pp. 459-493.

ZHANG, S., SAXENA, S., BARTHELEMY, P., MARSH, M., MAVKO, G.; MUKERJI, T., 2011a, *Poromechanicsinvestigation at pore-scale using Digital Rock Physics Laboratory*. Comsol Conference.

ZHANG, S., KLIMENTIDIS, R. E., BARTHELEMY, P., 2011b, Porosity and permeability analysis on nanoscale FIB-SEM 3D imaging of shale rock. SCA Symposium.