

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO E DO FLUXO DE METANO BIOGÊNICO NA BACIA  
DE TAUBATÉ, SP**

Victor Amadeus Tropiano Alem

Orientador: André Oliveira Sawakuchi

Co-orientador: Henrique Oliveira Sawakuchi

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF – 2015 / 51)

SÃO PAULO

2015

TF  
A367  
VAT.a



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO E DO FLUXO DE METANO BIOGÊNICO NA BACIA  
DE TAUBATÉ, SP**

Victor Amadeus Tropiano Alem

Orientador: André Oliveira Sawakuchi

Co-orientador: Henrique Oliveira Sawakuchi

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA**

(TF – 2015 / 51)

---

IGc-Instituto de Geociências



2 7 8 7 5 2 3 - 1 0

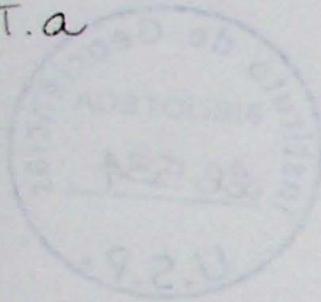
Avaliação da produção e do fluxo de metano biogênico na  
Bacia de Taubaté, SP.

M26531

SÃO PAULO

2015

TF  
A367  
VAT.a



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
SÃO PAULO - SP

ALIAS DA COMISSÃO CHAMADA DE CIRCUITO DE  
ESTUDOS TÉCNICOS

MICROFILMADO PELA TECNIBRAS

CHAMADA DE CIRCUITO DE ESTUDOS TÉCNICOS

MONOGRAFIA DE ALIAS DA COMISSÃO CHAMADA DE  
ESTUDOS TÉCNICOS

1980

1980

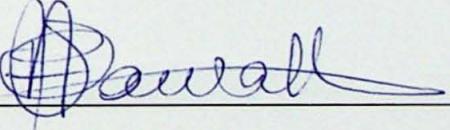
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO E DO FLUXO DE METANO BIOGÊNICO NA BACIA  
DE TAUBATÉ, SP.**

Monografia de Trabalho de Formatura – 2015 / 51

Victor Amadeus

Victor Amadeus Tropiano Alem



Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi

"Nothing is certain except the change."

Heraclitus

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos em Geologia do Petróleo e Meio Ambiente – Petrobras (PFRH-241) pelo apoio financeiro, que possibilitou a execução de análises laboratoriais, a realização de trabalhos de campo e o desenvolvimento pessoal acadêmico na área da Geologia do Petróleo.

Ao Prof. Dr. André Oliveira Sawakuchi pela imensa paciência, dedicação e apoio ao longo dos anos de trabalho e de ensino.

Ao Dr. Henrique Oliveira Sawakuchi pela imensa humildade, sabedoria e apoio essencial durante a realização das análises laboratoriais e discussões de dados.

Ao Grupo do Metano, Dailson José Bertasoli Junior, Nazaré Almeida, Marcelo Garcia Pereira de Camargo, Laura Furukawa e Maria Pelisari, pelas ótimas companhias, contribuição nas análises, discussões e coletas de dados.

Ao Prof. Dr. Alex Krusche e Alexandra Montebello, responsáveis pelo Laboratório de Análises Ambientais e Geoprocessamento do CENA, pela assistência técnica durante as análises realizadas.

Às técnicas do LEGaL e Laboratório de Cromatografia Gasosa (PFRH – 241) do Instituto de Geociências da USP, Luciana Nogueira e Thays Mineli, que demonstraram paciência e muita colaboração inúmeras vezes.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pelas memórias inesquecíveis e oportunidades inigualáveis proporcionadas ao longo dos anos de minha graduação.

Aos meus amigos da Turma 54 e de outras turmas, Thomas Kenji Akabane, Tiago Fabrin Manzolli, Mikaella Balis, Mélton Sérgio de Andrade Neto, Igor Haruiti Hirayama, Bruno Gramulha, Lucas de Castilho, Luiz Gustavo Pereira, Ricardo Negoro, Rafael Buchidid e Augusto Nobre. Amigos responsáveis por momentos incríveis que lembrei para sempre.

Aos meus amigos de datas mais distantes de que posso me lembrar e de amizades mais extraordinárias de que já pude imaginar: Guilherme Alves de Carvalho Batista, Lucas Paff Daher, Gustavo de Oliveira Rezende, Fábio Toshiro Iijima, Henrique Zhuo Liang Wei, Suny Watanabe, João Victor Lapinha Flamínio, Bruno Castilho Barrichelo, Jeferson Soares da Silva, Lucas Sebbem Esteves Villas Boas, Roberta Zuliani e Paulo Monti Braga.

E, sobretudo, às pessoas que me inspiram e me orgulham a cada dia da minha vida, hoje e sempre: Vitor Alem, Lúcia Tamaya Tropiano Alem e Marcela Tropiano Alem.

## RESUMO

Nos últimos anos, o incremento da produção de gás de folhelho (*shale gas*) nos EUA tem despertado interesse para o desenvolvimento deste recurso energético em diversos países, incluindo o Brasil. O metano ( $\text{CH}_4$ ) de origem biogênica pode representar importante parcela das reservas rasas (< 2 km de profundidade, *shallow gas systems*) de gás de folhelho. Neste contexto, a Bacia de Taubaté, localizada nas proximidades dos maiores centros consumidores de energia do Brasil, destaca-se por conter folhelhos orgânicos (Formação Tremembé) termicamente imaturos. Os objetivos deste trabalho envolveram a quantificação da produção de  $\text{CH}_4$  biogênico em função do teor de carbono orgânico total (COT), a avaliação de emissões de gases do efeito estufa ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) dos folhelhos para a atmosfera e a determinação da origem (biogênico vs. termogênico) do  $\text{CH}_4$  na Formação Tremembé por meio de isótopos estáveis de carbono. A partir desses dados, foi proposto um modelo de sistema não-convencional de gás biogênico para a Bacia de Taubaté.

Os experimentos de produção de  $\text{CH}_4$  biogênico foram realizados a partir de amostras de folhelho pulverizadas da Formação Tremembé que foram acondicionadas em frascos de vidro tipo penicilina e analisadas periodicamente ao longo de 195 dias. A quantificação do fluxo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  para a atmosfera foi realizada a partir da concentração dos gases em câmaras estáticas instaladas em diferentes tipos de substrato da bacia por um determinado intervalo de tempo.

Os experimentos de incubação indicaram produção potencial média de  $3,5 \times 10^{-4} \text{ ml g}^{-1} \text{ d}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$  e estão positivamente correlacionados com o teor de COT, que variaram de 0,24 a 18,90 %. Os fluxos de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  para a atmosfera variaram de  $-9,6 \times 10^{-1}$  até  $5,9 \times 10^{-1} \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $-100,32$  até  $4.228,84 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respectivamente. As assinaturas isotópicas apresentaram valores de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  que variaram de  $-99,00$  a  $-64,16 \text{ ‰}$  e de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  que variaram de  $-18,82$  e  $-11,94 \text{ ‰}$  e confirmaram origem biogênica a partir da redução de carbonatos.

A partir das taxas de produção apresentadas nesse trabalho, calculou-se um potencial gerador de  $\text{CH}_4$  igual a  $1,41 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ ano}^{-1}$ . Apesar de ocorrer produção de  $\text{CH}_4$  biogênico nos folhelhos da Formação Tremembé, não foi detectada emissão significativa de  $\text{CH}_4$  para a atmosfera. Isto indica que grande parte da acumulação de  $\text{CH}_4$  provavelmente está armazenada nos folhelhos da Formação Tremembé. Contudo, parte do  $\text{CH}_4$  gerado pode ser consumida por bactérias metanotróficas.

## ABSTRACT

In the last years, the increase of shale gas production in the United States have raised interest to the development of this energy resource in several countries, including Brazil. Methane ( $\text{CH}_4$ ) of biogenic sources represents important parcel of shallow shale gas systems (< 2 km of depth). In this context, the Taubaté Basin, located nearby the major energy consumer centers of Brazil, stands out for having organic-rich shales in the thermally immature Tremembé Formation. The aims of this study were the quantification of biogenic  $\text{CH}_4$  production in function of total organic carbon (TOC), the evaluation of greenhouse gases emissions ( $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ ) from shales to the atmosphere and the determination of the  $\text{CH}_4$  source (biogenic vs. thermogenic) in Tremembé Formation. Based on these data, we propose a model of an unconventional biogenic gas system in the Taubaté Basin.

The biogenic  $\text{CH}_4$  production experiments were performed using crushed shale samples from Tremembé Formation. Samples that were conditioned in glass vials sealed with butil caps and analyzed periodically along 195 days. The quantification of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  fluxes to the atmosphere was measured by the gases concentration in static chambers settled in different types of the basin's substrate for a given time interval.

The incubation experiments indicated mean potential production of  $3,5 \times 10^{-4} \text{ ml g}^{-1} \text{ d}^{-1}$  of  $\text{CH}_4$  and are positively correlated with TOC content, which varied from 0,24 to 18,90 %. The  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  fluxes varied from  $-9,6 \times 10^{-1}$  to  $5,9 \times 10^{-1} \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  and  $-100,32$  to  $4.228,84 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respectively. Isotopic signatures presented values of  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  which varied from  $-99,00$  to  $-64,16 \text{ ‰}$  and the  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  that varied from  $-18,82$  to  $-11,94 \text{ ‰}$ , confirming biogenic  $\text{CH}_4$  produciton from carbonate reduction.

From the  $\text{CH}_4$  production rates presented in this study, it was calculated an average  $\text{CH}_4$  potential production of  $1,41 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ year}^{-1}$ . Despite occurring significant biogenic  $\text{CH}_4$  production in Tremembé Formation shales, it was not detected significant  $\text{CH}_4$  emissions to the atmosphere, suggesting that the major part of the produced  $\text{CH}_4$  is stored in Tremembé Formation shales. However, we can not discard the consumption of part of  $\text{CH}_4$  by methanotrophic bacteria.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>6</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS .....</b>	<b>9</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>10</b>
3.1. Gás de folhelho .....	10
3.2. Origem do gás de folhelho .....	11
3.3. A Bacia de Taubaté e a Formação Tremembé .....	11
3.4. Prospecção geoquímica superficial .....	13
<b>4. MÉTODOS .....</b>	<b>14</b>
4.1. Amostragem de gases em campo e determinação do fluxo de CH <sub>4</sub> para a atmosfera .....	14
4.2. Estimativa do potencial de produção de CH <sub>4</sub> biogênico .....	17
4.3. Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....	18
<b>5. RESULTADOS OBTIDOS .....</b>	<b>18</b>
5.1. Análise de fluxo de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> para a atmosfera .....	18
5.2. Análises Isotópicas de δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> e δ <sup>13</sup> C-CO <sub>2</sub> .....	22
5.3. Análises de produção de CH <sub>4</sub> biogênico.....	23
5.4. Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....	25
<b>6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>26</b>
6.1. Fluxo de CH <sub>4</sub> e de CO <sub>2</sub> para atmosfera.....	26
6.2. Produção de CH <sub>4</sub> biogênico.....	26
6.3. Modelo de Produção, Migração, Consumo e Fluxo na Bacia de Taubaté.....	26
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>27</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>28</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a descoberta e o desenvolvimento de novas reservas de gás natural têm proporcionado maior suficiência energética para o Brasil e menor dependência de importação (ANP, 2014). Desta forma, a matriz energética brasileira tem apresentado um incremento na utilização do gás natural. Entretanto, algumas dessas reservas situam-se em regiões longínquas em relação aos centros consumidores, o que dificulta o aproveitamento das reservas a curto e médio prazos, visto a necessidade de construção de infraestrutura de gasodutos para o transporte de gás natural, principalmente metano ( $\text{CH}_4$ ).

A exploração e produção de reservas não-convenionais de gás natural têm despertado interesse no Brasil. As reservas de gás de folhelho são essencialmente acumulações de gás biogênico (predominantemente), termogênico ou combinações entre biogênico e termogênico (Curtis, 2002). Essas acumulações são armazenadas em fraturas naturais e em poros intergranulares do folhelho. As reservas ocorrem em profundidades rasas e com rotas de migração relativamente pequenas (Shurr e Ridgley, 2002). A produção de gás natural a partir deste tipo de reserva baseia-se em métodos de fraturamento hidráulico (*fracking*) e perfuração horizontal. Atualmente, o país com maior avanço neste método de produção de gás de reservas não-convenionais é os Estados Unidos. O aumento da produção de gás não-convencional tem reduzido o preço do gás natural norte americano. No território brasileiro, as reservas não convencionais de gás natural já mapeadas são consideradas apreciáveis (BNDES, 2013), estimulando o aumento da parcela do gás natural na matriz energética brasileira. Entretanto, há riscos ambientais a serem considerados em relação ao método de fraturamento hidráulico, tais como: contaminação de aquíferos; abalos sísmicos induzidos; contaminação de grandes volumes de água e emissão de  $\text{CH}_4$  para a atmosfera (Vidic *et al.*, 2013).

A Bacia de Taubaté é um *rift* continental cenozoico do sudeste brasileiro, localizado no eixo entre as capitais paulista e fluminense e representa alvo potencial para exploração de gás não-convencional biogênico. Isto é justificado tanto pelo ponto de vista logístico-econômico quanto do geológico, pois está numa ótima localização em relação a centros consumidores e apresenta elementos e estruturas favoráveis para a acumulação de gás biogênico. O gás biogênico é produto da biodegradação da matéria orgânica em profundidades rasas, realizada por microorganismos anaeróbicos e metanogênicos do Domínio Archaea (Head *et al.*, 2003). O gás biogênico de folhelho é uma nova fronteira exploratória e pode se tornar um importante recurso energético no futuro, como é o caso do Folhelho de Antrim, nos Estados Unidos, visto que ocorre em grandes quantidades e em profundidades rasas (Martini, 1996; Curtis, 2002; Shurr e Ridgley, 2002).

A prospecção geoquímica superficial é um método alternativo de baixo custo relativo, rápido e eficiente que tem como finalidade detectar, registrar e analisar concentrações ínfimas (ppm) de hidrocarbonetos em amostras gasosas extraídas de solos acima de formações rasas com ocorrência de folhelhos que indicam prováveis acumulações de hidrocarbonetos em maiores profundidades (Sechman *et al.*, 2015). A avaliação do potencial de produção biogênica de CH<sub>4</sub> pelos folhelhos da Formação Tremembé (Riccomini, 1989) associada a medidas de fluxo de CH<sub>4</sub> do solo acima desta formação para a atmosfera podem fornecer importantes informações sobre a viabilidade da geoquímica superficial na identificação de anomalias na superfície que possam refletir acumulações de hidrocarbonetos em maiores profundidades. Ao mesmo tempo, essas medidas gerar uma linha de base para avaliar o impacto de futuras produções e explorações através do fraturamento hidráulico nas emissões de gases estufas provenientes dos folhelhos para a atmosfera. Além disso, a taxa de produção de CH<sub>4</sub> biogênico para amostras de folhelho de diferentes localidades com diferentes características possibilitará avaliar localidades com maior potencial de produção de CH<sub>4</sub> biogênico na Formação Tremembé.

## 2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O objetivo principal deste estudo foi compreender os controles sobre a taxa de produção de CH<sub>4</sub> a partir de folhelhos da Formação Tremembé e sobre o fluxo de CH<sub>4</sub> biogênico para a atmosfera a partir dessa unidade. Para isso, foram realizados experimentos de incubação para quantificar o potencial de produção de CH<sub>4</sub> biogênico nos folhelhos dessa unidade e, adicionalmente, foram realizadas medidas do fluxo de CH<sub>4</sub> do solo para a atmosfera, ao longo de toda a bacia.

Os experimentos de incubação de CH<sub>4</sub> possibilitaram a compreensão da taxa de produção de CH<sub>4</sub> ao longo do tempo para amostras de folhelho de diferentes localidades da bacia e dos processos biogeoquímicos atuantes na geração de gás biogênico. Os resultados possibilitaram indicar localidades com maior potencial de produção de metano biogênico na Formação Tremembé.

A caracterização do fluxo de CH<sub>4</sub> para atmosfera envolveu a realização de transectos ao longo da bacia para a coleta de amostras de gases com o intuito de apontar anomalias geoquímicas que sugeriram acumulações significativas de hidrocarbonetos na Formação Tremembé. Estas amostras foram utilizadas para caracterização geoquímica de hidrocarbonetos (identificação e concentração de CH<sub>4</sub> biogênico e determinação de isótopos estáveis de carbono em CH<sub>4</sub>) e cálculo do fluxo de gases (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) para a atmosfera. Os resultados foram submetidos a tratamento estatístico (estatísticas descritivas, testes de correlação) para comparação e integrados com o mapa geológico da bacia para a correlação entre os dados geoquímicos de superfície e o arcabouço geológico da bacia.

Através da correlação de todos os dados gerados neste trabalho, foi proposto um modelo para formação do sistema não convencional na Bacia de Taubaté. Dessa forma, espera-se contribuir para a avaliação da Bacia de Taubaté em conter acumulações apreciáveis de gás biogênico não-convencional.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Gás de folhelho

O gás natural de folhelho, assim como o gás natural de reservatórios convencionais, pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos leves (C1 a C4), que em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), permanece no estado gasoso (Santos *et al.*, 2002). Na maior parte das reservas conhecidas, admite-se que o gás de folhelho é de origem predominantemente termogênica (Krüger *et al.*, 2014), ou seja, gerado pelo aquecimento de matéria orgânica. Na natureza, pode ser encontrado em acumulações em rochas porosas no subsolo (terrestre ou marinho), em geral acompanhado de petróleo, ou em sedimentos inconsolidados. Entretanto, em áreas com baixos gradientes térmicos e alvos de exploração rasos, as condições são ideais para biodegradação da matéria orgânica (Head *et al.*, 2003). Neste caso, destacam-se as reservas não-convencionais de gás biogênico (Shurr e Ridgley, 2002). Um exemplo disso é a Bacia de Michigan, nos Estados Unidos, onde há produção significativa de gás biogênico a partir do Folhelho de Antrim (Martini, 1996; Curtis, 2002).

A composição do gás natural varia de acordo com a matéria orgânica que lhe deu origem, aos seus processos naturais geradores e pelo fato de estar associado ou não ao petróleo. O componente fundamental do gás natural é o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o restante de sua composição é representado por moléculas maiores, como etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) e butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Além disso, pode apresentar baixos teores de impurezas, como o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), água e compostos de enxofre (Santos *et al.*, 2002).

O gás natural é uma solução energética a longo prazo e apresenta custo mais baixo que a gasolina, utilizada como combustível para meios de transporte, e menos poluente que o carvão, utilizado para produção de eletricidade. Na realidade brasileira, o aumento da participação do gás natural representaria a possibilidade de conquista de maior racionalidade energética, principalmente no que diz respeito à diversificação da matriz e redução de vulnerabilidade climática da energia hidrelétrica. Adicionalmente, a partir de experiências internacionais, verifica-se que o gás tem frequentemente proporcionado maior diversificação das fontes de suprimento de energia, bem como uma maior integração energética e econômica dos países (Santos *et al.*, 2002). Por outro lado, a produção de gás de folhelho também pode apresentar impactos ambientais significativos, tais como

contaminação de aquíferos, abalos sísmicos induzidos, contaminação de grandes volumes de água e emissão de CH<sub>4</sub> para a atmosfera (Vidic *et al.*, 2013).

### 3.2. Origem do gás de folhelho

O gás de folhelho pode ter duas origens: termogênica ou biogênica (Whiticar, 1999; Curtis, 2002; Jones, 2008; Susiwalati, 2013). O gás termogênico é gerado através do soterramento e aquecimento da matéria orgânica em grandes profundidades ( $T > 150^{\circ}\text{C}$ ) (Selley, 1985). A profundidade máxima atingida pela Formação Tremembé é de aproximadamente 150 m (Riccomini *et al.*, 2004) e não seria suficiente para atingir temperaturas necessárias para a geração de gás termogênico. O gás biogênico é o produto da biodegradação da matéria orgânica, em profundidades mais rasas, realizada por microorganismos anaeróbicos e metanogênicos (Head *et al.*, 2003), conhecidos como *Archaeas*. As condições para a biodegradação ocorrem sob a ausência de oxigênio no sistema subsuperficial, que é consumido pela respiração aeróbica de outros microrganismos. A respiração anaeróbica, realizada pelas *Archaeas*, dá-se pelo consumo de compostos de enxofre e como produto desse processo tem-se o metano (CH<sub>4</sub>), que é o gás biogênico. Os fatores que controlam o nível de produção de metano após o soterramento dos sedimentos são: o ambiente anóxico, teor de sulfatos, temperatura ( $T_{\text{máx}} = 80^{\circ}\text{ C}$ ), disponibilidade e reatividade de matéria orgânica (Head *et al.*, 2003). Estas condições sugerem que a geração de metano biogênico pode ser a principal fonte de gás da Formação Tremembé (Alem *et al.* 2014).

O gás termogênico e o gás biogênico podem ser diferenciados através de isótopos de carbono e hidrogênio. O CH<sub>4</sub> termogênico é geralmente enriquecido em <sup>13</sup>C em relação ao CH<sub>4</sub> biogênico. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  e de  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  do gás termogênico variam, aproximadamente, de – 50 ‰ até – 20 ‰ e – 275 ‰ até – 100 ‰, respectivamente. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  e de  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  do gás biogênico variam, aproximadamente, de – 110 ‰ até – 50 ‰ e – 400 ‰ até – 150 ‰, respectivamente (Whiticar, 1999). Apesar dos limites propostos anteriormente, esses valores podem variar em função da oxidação. Essa diferenciação é importante, visto que, desta forma, é possível quantificar a relação entre gases de origem termogênica e biogênica nos reservatórios.

### 3.3. A Bacia de Taubaté e a Formação Tremembé

A Bacia de Taubaté está instalada no domínio do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB) (Riccomini, 1989), feição tectônica de idade paleógena. Segundo Riccomini (1989), o RCSB pode ser dividido em três segmentos: ocidental (Bacia de Curitiba e grabéns de Guaraqueçaba, Cananéia e Sete Barras), central (Bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda) e oriental (Bacias de Macacu, Itaboraí e o Gráben de Barra de São João).

A Bacia de Taubaté, objeto deste estudo, encontra-se no segmento central e representa a maior depressão tectônica do RSCB com espessura máxima de sedimentos de aproximadamente 850 m. A Bacia de Taubaté possui 170 km de comprimento, 20 km de largura máxima e cobre uma área de, aproximadamente, 3200 km<sup>2</sup> (Figura 1).

A bacia possui dois altos estruturais internos, o de Caçapava e o de Pindamonhangaba, que separam três depocentros (Hasui e Ponçano 1978, Riccomini 1989, Marques 1990, Fernandes e Chang, 2001). Os altos internos da bacia são considerados zonas de transferência que subdividem a bacia em três compartimentos denominados de São José dos Campos, Taubaté e Aparecida (Fernandes e Chang, 2001; 2003).

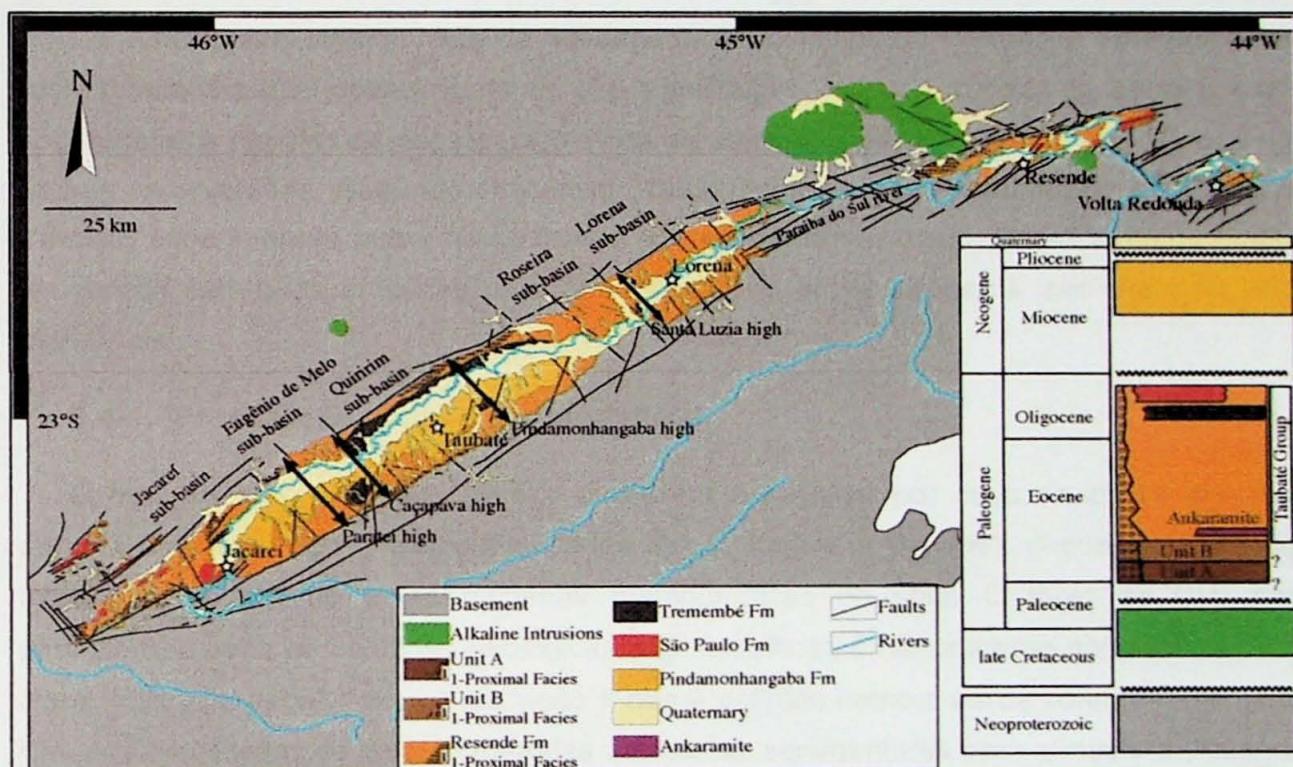


Figura 1 – Mapa geológico e coluna estratigráfica das bacias cenozóicas de Taubaté, Resende e Volta Redonda. Na Bacia de Taubaté, os altos estruturais subdividem a bacia em sub-bacias (Jacareí, Eugênio de Melo, Quiririm, Roseira e Lorena). As principais falhas (traços pretos) foram formadas pela reativação das zonas de cisalhamento, do embasamento Pré-Cambriano. O Rio Paraíba do Sul drena todas as bacias de SW para NE. As unidades A e B não afloram, mas foram identificadas em perfis sísmicos. Fonte: Cogné et al. (2013), modificado de Riccomini et al. (2004).

A principal fase de desenvolvimento do RSCB ocorreu durante o eoceno-oligoceno e foi caracterizada pela formação de um hemi-gráben com direção geral ENE contínuo no segmento central do *rift*, onde estão localizadas as bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda (Riccomini, 1989). O preenchimento sedimentar sintectônico paleogênico dessa fase consolidou o Grupo Taubaté (Riccomini, 1989; Figura 1).

O Grupo Taubaté representa as formações São Paulo, Resende, Tremembé e derrames de ankaramito. A Formação Tremembé, objeto deste estudo, representa sedimentação em sistema lacustre do tipo *playa-lake* de idade oligocênica e está presente na porção central

da Bacia de Taubaté e, em menor quantidade, na parte centro-norte da Bacia de São Paulo (Riccomini e Coimbra, 1992). A partir de descrições de afloramentos e sondagens, foi possível reconhecer diversas litofácies na Formação Tremembé, segundo (Riccomini, 1989). A litofácie de interesse para este trabalho é aquela que compreende ritmitos de folhelho, que são caracterizados pela alternância de lâminas ou camadas centimétricas de folhelhos ou margas. Os folhelhos são de cor castanha a cinza escuro, localmente papiráceos e fossilíferos e, às vezes, pirobetuminosos (Suguiio, 1969). Esta litofácie apresenta significativa ocorrência na porção central da Bacia de Taubaté. Os pacotes de folhelho apresentam altos teores de carbono orgânico e, devido a isso, podem ter importância econômica energética.

De acordo com testemunhos de sondagem, os folhelhos da Formação Tremembé são rochas selantes que cobrem uma porção significativa da parte central da bacia e estão sobrepostas a pacotes de espessura métrica de arenitos grossos de origem fluvial, que são rochas reservatórios. Segundo Riccomini (1989), todo o pacote sedimentar da Bacia de Taubaté experimentou pelo menos quatro eventos deformacionais. Esses eventos podem ter gerado estruturas propícias para acumulação de hidrocarbonetos, por exemplo, altos estruturais.

### 3.4. Prospecção geoquímica superficial

O fluxo de CH<sub>4</sub> biogênico para a atmosfera é possível por meio de zonas de maior permeabilidade devido à descontinuidades físicas (falhas e fraturas), desde que não seja totalmente consumido pelas bactérias metanotróficas no solo. O fluxo de CH<sub>4</sub> para atmosfera, a partir de unidades geológicas (e.g. folhelhos), é um processo natural conhecido como "*microseepage*" ("*microexsudação*"), que é definido como a perda contínua e lenta de CH<sub>4</sub> e alcanos leves de zonas profundas das bacias sedimentares para atmosfera (Klusman et al., 2000). Tanto hidrocarbonetos gerados por degradação térmica quanto por biodegradação da matéria orgânica podem formar *microseepages*. Os fatores controladores do transporte de gases para atmosfera são a espessura e a permeabilidade das camadas sobrepostas à camada geradora de gases e o consumo por organismos metanotróficos durante o caminho até a atmosfera. As diferenças entre densidades de gases e líquidos nos poros de rochas faz com que haja tendência de migração vertical ascendente através dos poros do material sedimentar sobreposto (Klusman et al., 2000).

A prospecção geoquímica superficial analisa as concentrações ínfimas de metano e alcanos leves (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) nas amostras gasosas coletadas no solo. Isto visa a busca de anomalias geoquímicas na superfície indicadoras de acumulações e rotas de migração em subsuperfície. Com exceção da contaminação ambiental, a presença de concentrações anômalas de hidrocarbonetos (alcanos) nos poros do solo pode indicar prováveis

acumulações de hidrocarbonetos em subsuperfície. Além de alcanos leves, os alcenos (e.g. eteno, propeno) também podem ser identificados nas amostras de gases do solo e também podem ser importantes para a identificação de anomalias.

#### 4. MÉTODOS

##### 4.1. Amostragem de gases em campo e determinação do fluxo de CH<sub>4</sub> para a atmosfera

As coletas de amostras para a quantificação do fluxo de CH<sub>4</sub> para a atmosfera foram realizadas em duas etapas de campo na Bacia de Taubaté, nas cidades de Caçapava, Taubaté, Tremembé, Pindamonhangaba e Guaratinguetá, no Estado de São Paulo, durante os dias 21 e 22 de Agosto de 2014 e entre os dias 13 e 16 de Julho de 2015. Ao todo foram amostrados nove diferentes pontos (Tabela 1) ao longo de transectos transversais (perfis A-A' e B-B') e paralelo ao eixo maior (perfil C-C') na Bacia de Taubaté (Figura 2).

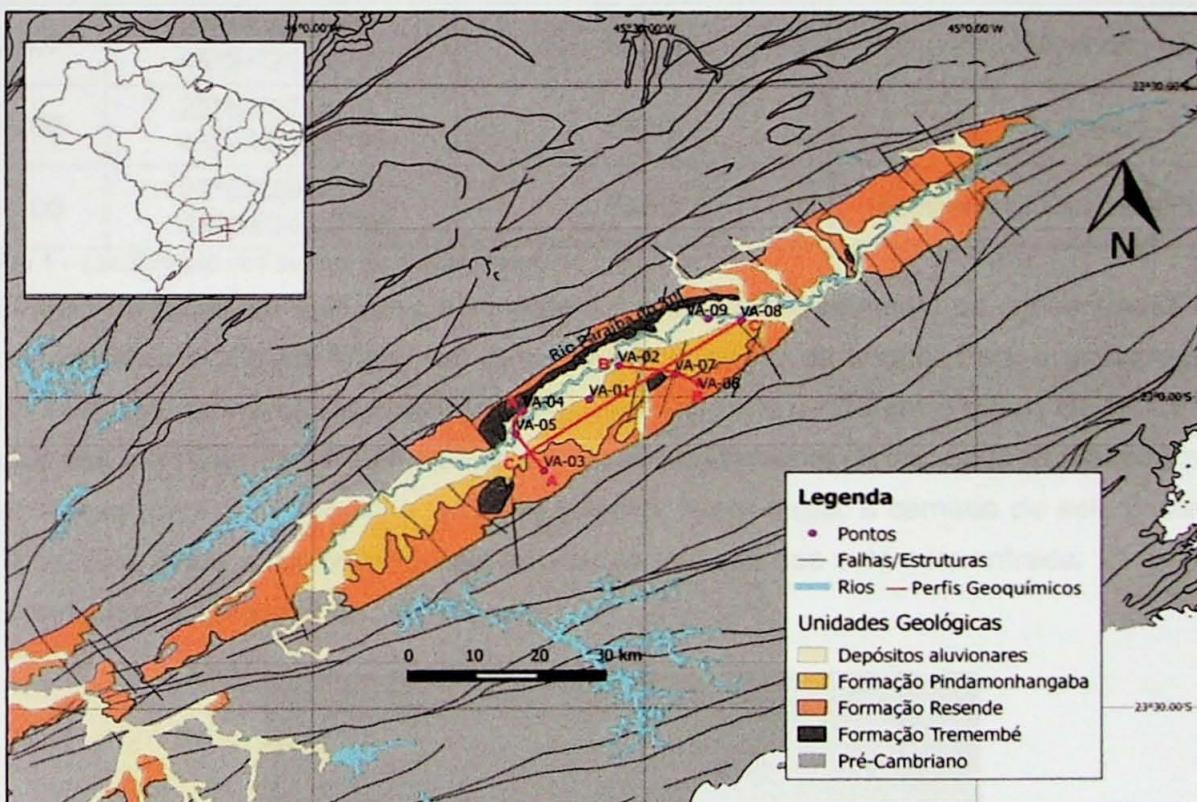


Figura 2 – Mapa geológico da Bacia de Taubaté com a localização dos pontos de medidas de fluxo (Fonte: Geobank, CPRM).

A escolha dos pontos foi baseada em fatores geológicos e geográficos, tais como: falhas, dobras, altos e baixos estruturais e proximidade a rios (Rio Paraíba do Sul). Falhas e fraturas contribuem no transporte do gás da subsuperfície para atmosfera. Dobras antiformes podem armazenar acumulações de hidrocarbonetos. Nos altos estruturais, as camadas tendem a ser menos espessas e podem influenciar no fluxo de gases. A presença de rios pode influenciar na emissão de metano para atmosfera, já que isso é um processo

natural, devido à degradação de matéria orgânica submersa no rio, além da possível comunicação entre os rios e aquíferos portadores de hidrocarbonetos.

Ponto	Localização	Tipo de amostragem	Unidade Litoestratigráfica
VA-01	23°00'14.59"S; 45°35'04.92"W	Fluxo, Produção e COT	Fm. Tremembé
VA-02	22°57'00.89"S; 45°32'26.15"W	Fluxo, Produção e COT	Fm. Tremembé
VA-03	23°07'06.00"S; 45°39'11.00"W	Fluxo	Fm. Resende
VA-04	23°01'21.00"S; 45°41'04.00"W	Fluxo	Fm. Tremembé
VA-05	23°03'33.00"S; 45°41'45.00"W	Fluxo	Fm. Tremembé
VA-06	22°58'43.00"S; 45°25'11.00"W	Fluxo	Fm. Resende
VA-07	22°57'49.00"S; 45°27'21.00"W	Fluxo	Fm. Resende
VA-08	22°52'37.00"S; 45°21'22.00"W	Fluxo	Fm. Tremembé
VA-09	22°52'29.00"S; 45°24'24.00"W	Fluxo	Sedimentos Quaternários

Tabela 1 – Localização dos pontos de amostragem.

O fluxo de gases do solo para a atmosfera é medido pelo aumento da concentração dos gases na câmara (Figura 3) por um determinado intervalo de tempo. Para a amostragem, foram utilizadas câmaras estáticas de PVC, com diâmetro de 30 cm e altura de 16 cm. As bordas das câmaras foram enterradas em, aproximadamente, 3 cm de profundidade para evitar trocas entre o ar interno e o ar atmosférico. Além disso, a camada de solo orgânico (10 a 20 cm), onde a maior parte das atividades microbianas está concentrada, foi retirada para minimizar o consumo de CH<sub>4</sub> no solo.

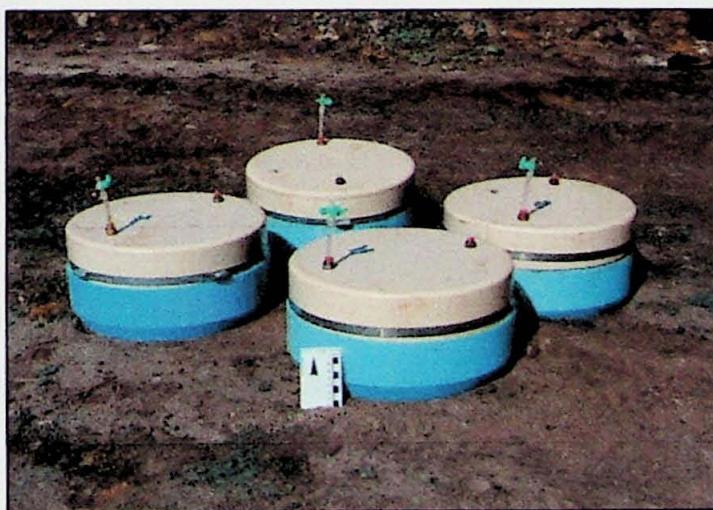


Figura 3 – Câmaras estáticas utilizadas na amostragem de fluxo de gases para atmosfera.

Amostras de ar do interior das câmaras foram retiradas com o uso de seringas e transferidas para frascos de vidro tipo penicilina pré-evacuados fechados com rolhas de borracha butil. Durante a primeira etapa de campo, em cada ponto de amostragem foram utilizadas cinco câmaras que permaneceram em repouso durante algumas horas (de uma até três horas). Durante a segunda etapa de campo, em cada ponto de amostragem foram utilizadas quatro câmaras espaçadas em intervalos de 20 m. As amostras de ar do interior de cada câmara ocorreram em quatro tempos diferentes:  $t_0 = 0$  (início da amostragem e igual ao ar atmosférico),  $t_{10} = 10$  min,  $t_{20} = 20$  min,  $t_{30} = 30$  min. Adicionalmente amostras do ar atmosférico foram coletadas a um metro de altura do chão em triplicatas, para comparação (para ambas as etapas de trabalho de campo). Apesar da alteração do tempo de permanência das câmaras entre a primeira e a segunda etapa de campo, isso não afetará os resultados, uma vez que o cálculo é normalizado para um determinado intervalo de tempo. Optou-se pela diminuição do tempo de permanência das câmaras para realizar mais pontos ao longo da bacia.

Ao total, foram coletadas 151 amostras gasosas de fluxo durante as duas etapas de trabalho de campo que foram armazenadas em frascos de vidro tampados com rolhas de borracha butil. A concentração e razão isotópica do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram analisadas pela técnica de absorbância de laser (*Cavity ring-down spectroscopy – CRDS; G2201-i, Picarro*) no Laboratório de Análise Ambiental e Geoprocessamento do CENA-USP, em Piracicaba, SP.

Os resultados fornecidos pela técnica de absorbância de laser são concentrações gasosas em ppm. Para a obtenção do fluxo, converteu-se a concentração para pressão parcial exercida pelo gás (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) na mistura gasosa. Portanto, realizou-se o produto da concentração do gás pela pressão do local (ex.: P<sub>CH<sub>4</sub></sub> = [CH<sub>4</sub>] \* P<sub>atm</sub>). A partir disso, o cálculo do fluxo ( $\Phi$ ) de gases foi feito através do produto da variação da concentração (ou pressão parcial), do volume da câmara e da massa molar do gás dividido pelo produto da variação do tempo, temperatura do ar, Constante Universal dos Gases Perfeitos (R = 0.082 atm \* L / mol \* K) e pela área da câmara, conforme a seguinte fórmula:

$$\Phi = \frac{\left( \left( \frac{dP}{dt} \right) * V \text{ câmara} * M \right)}{T * R * A \text{ câmara}} \quad [\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}]$$

Onde:

$\left( \frac{dP}{dt} \right)$  – é a variação da pressão parcial de determinado gás na mistura gasosa ao longo do tempo.

V<sub>câmara</sub> – é o volume da câmara utilizada durante as medições de fluxo.

M – é a massa molar do gás

T – é a temperatura do local da medida.

R – é a Constante Universal dos Gases Perfeitos ( $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$ ).

$A_{\text{câmara}}$  – é a área da câmara utilizada durante as medições de fluxo.

#### 4.2. Estimativa do potencial de produção de $\text{CH}_4$ biogênico

Amostras de folhelho da Formação Tremembé foram pulverizadas (para remoção do metano pré-existente), peneiradas para obtenção de grãos na fração menor do que 0.25 mm. Posteriormente, 15 g da amostra foram acondicionados em frascos de vidro tipo penicilina e fechados com rolhas de borracha butil para o experimento de incubação. Esse procedimento foi realizado em triplicatas. Em seguida, o ar no interior dos frascos foi substituído por nitrogênio puro ( $\text{N}_2$ ) para formar um ambiente anaeróbico propício para a produção de  $\text{CH}_4$  (Figura 4).

Amostragens da atmosfera dos frascos foram feitas periodicamente ao longo de 195 dias de experimentos. 5 ml de ar da atmosfera dos *vials* eram amostrados e substituídos por 5 ml de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ , gás inerte) para não alterar a pressão no interior dos frascos. O gás amostrado foi analisado por cromatografia gasosa (GC-FID). Para o cálculo da produção de  $\text{CH}_4$  biogênico, foi necessário realizar um cálculo de diluição, devido à metodologia utilizada, pois, uma vez que se retirava 5 ml do gás produzido, diluía-se a concentração dos gases contidos na mistura injetando 5 ml de  $\text{N}_2$ , propagando-se a diluição ao longo dos dias, por isso, foi necessário corrigir a diluição através da seguinte formula:

$$V_{\text{Corrigido}_{T_n}} = [([CH_4]_{T_n}) + ([CH_4]_{T_{n-1}}) + ([CH_4]_{T_{n-2}}) \dots] \times V_{\text{seringa}}$$

Onde:

$V_{\text{Corrigido}_{T_n}}$  – é o volume corrigido para um tempo  $T = n$ .

$[CH_4]_{T_n}$  – é a concentração de  $\text{CH}_4$  medida pelo GC no tempo  $T = n$ .

$V_{\text{seringa}}$  – é o volume da seringa utilizada para amostrar o gás da atmosfera do *vial*.

A taxa de produção de  $\text{CH}_4$  biogênico é calculada pela diferença de concentração acumulada em um determinado intervalo de tempo ( $T = n$ ) que é igual ao produto da soma das concentrações de  $\text{CH}_4$  medidas no dado intervalo de tempo ( $T = n$ ) e anteriormente ( $T = n-1, T = n-2, \dots$ , se houver) pelo volume da seringa utilizada para realizar a amostragem da atmosfera dos frascos. Os experimentos de incubação foram realizados no Laboratório de Análise Ambiental e Geoprocessamento do CENA-USP, em Piracicaba, SP.



**Figura 4 –** Frascos de vidro (*vials*) com 15 g de folhelho pulverizado em frações menores do que 25 mm ligados a uma bomba de vácuo.

#### **4.3. Análise de Carbono Orgânico Total (COT)**

Amostras de folhelho da Formação Tremembé foram pulverizadas com auxílio de prensa hidráulica e moinho de ágata. Separaram-se 10 g de cada amostra que foram atacadas com 100 ml de HCl 10% por 24h, com o objetivo de eliminar o carbono inorgânico presente nas amostras. Em seguida, as amostras foram filtradas com água destilada e secas em estufa a 60°C por 48h. Por fim, as amostras secas foram moídas no pilão e separou-se 1,5 g dessa mistura final. Esses materiais foram enviados para a Central Analítica do IQ-USP para a análise elementar CHN realizada no equipamento Perkin Elmer – CHN 2400.

### **5. RESULTADOS OBTIDOS**

#### **5.1. Análise de fluxo de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para a atmosfera**

Foram realizados nove pontos na Bacia de Taubaté (Figura 2) para amostragem em superfície do fluxo de gases para a atmosfera. Ao total foram obtidos 302 dados referentes a fluxo de gases (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) para a atmosfera. Os pontos VA-01 e VA-02 foram realizados na primeira etapa de campo e o restante dos pontos (VA-03 a VA-09), na segunda etapa. Os pontos amostrados receberam o código VA-0X, onde X é o número do ponto (Tabela 2). As câmaras de cada ponto receberam o código VA-0X-CY, onde X é o número do ponto e CY indica o número da câmara no ponto (C1, C2, C3, C4 e C5). Nos pontos VA-01, VA-02 e VA-09 foram usadas 5 câmaras para medição de fluxo, ao passo que no restante dos pontos (VA-03 a VA-08) foram usadas 4 câmaras.

Os pontos visitados apresentaram grande diversidade quanto ao substrato sobre o qual foram realizadas as amostragens (Tabela 2 e Figura 5). Foram calculados fluxos médios para cada ponto, tendo em vista o número de câmaras instaladas. O fluxo médio de CH<sub>4</sub> variou de  $-9,6 \times 10^{-1}$  até  $5,9 \times 10^{-1} \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , enquanto que o fluxo médio de CO<sub>2</sub> variou de  $-100,32$  até  $4.228,84 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Ponto	Substrato	Fluxo CH <sub>4</sub> ( $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	SD <sub>CH4</sub>	Fluxo CO <sub>2</sub> ( $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	SD <sub>CO2</sub>
VA-01	Folhelho	$4,1 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	168,96	58,17
VA-02	Folhelho	$5,9 \times 10^{-1}$	$7,9 \times 10^{-1}$	155,76	110,35
VA-03	Arenito + Solo	$-1,0 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-1}$	1659,24	1544,04
VA-04	Folhelho + Solo	$-3,04 \times 10^{-1}$	$9,4 \times 10^{-2}$	2856,48	4573,70
VA-05	Folhelho + Solo	$2,9 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$	671,44	1296,73
VA-06	Arenito + Solo	$-9,6 \times 10^{-1}$	$7,2 \times 10^{-1}$	4228,84	6262,03
VA-07	Arenito	$-5,4 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-2}$	-100,32	917,78
VA-08	Folhelho	$1,6 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$	597,08	927,99
VA-09	Sedimentos de Várzea	4065,89	5704,53	9656,24	5862,10

Tabela 2 – Médias e desvios padrões (SD) dos fluxos de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para a atmosfera na Bacia de Taubaté.

Os pontos VA-01 e VA-02 foram realizados na Mineração ALIGRA e na Mineração Santafé, respectivamente. Ambas são localidades em que a Formação Tremembé aflora com maior expressividade e isso provavelmente resultaria em fluxo mais intenso de CH<sub>4</sub>, visto que não há obstáculos entre a fonte de CH<sub>4</sub> e a superfície. Em adição a isso, o fluxo no ponto VA-02 pode ter sido maior do que no ponto VA-01 devido ao maior conteúdo de carbono orgânico total em seus folhelhos, como será exposto de forma detalhada a seguir. Os pontos VA-03 e VA-06 e VA-07 foram realizados sobre a Formação Resende, depósitos aluviais proximais, a qual poderia ser um obstáculo para a migração do gás ou até mesmo uma área de acumulação. Para esses três pontos, o fluxo foi negativo, o que não descarta a possibilidade de ocorrer migração lateral de gás da Formação Tremembé para a Formação Resende, uma vez que existem falhas normais que colocam ambas as unidades em contato lateral (Cogné *et al.* 2013) e podem ser canais de fluxo para o gás, conforme exposto por Etiope e Klusman (2002).

Os pontos VA-04 e VA-05 foram realizados sobre a Formação Tremembé sobreposta por camadas de solos orgânico e residual de 20 cm e 1,80 m de espessura, respectivamente. Apesar da presença de camadas de solo, houve fluxo positivo no ponto VA-05, porém o fluxo foi negativo no ponto VA-04. Apesar de apresentarem disposições semelhantes, no ponto VA-04, o consumo metanotrófico pode ter sido maior devido à maior população de bactérias no solo ou maior concentração de radicais de hidroxila (OH<sup>-</sup>) livres na superfície.

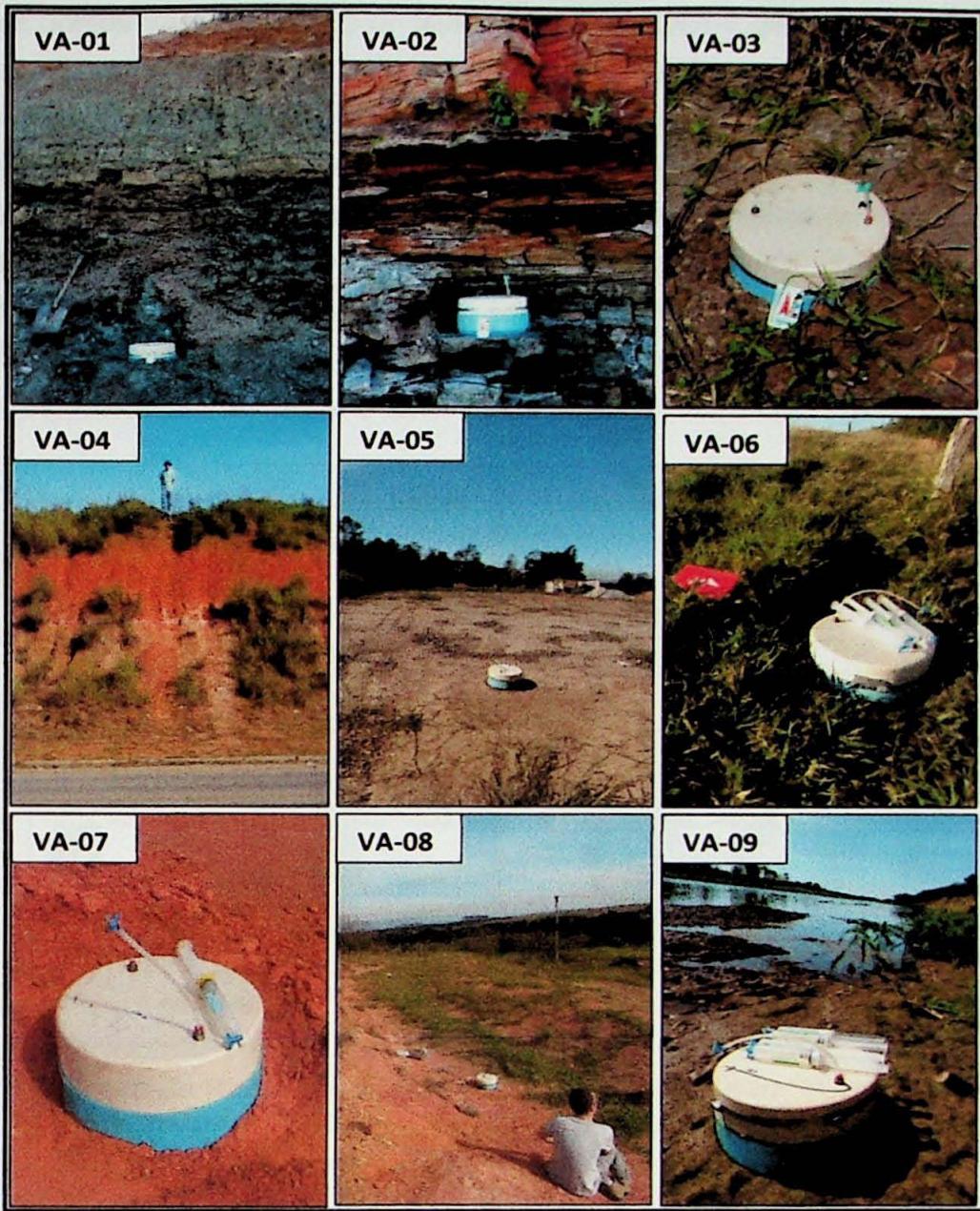


Figura 5 – Pontos amostrados durante as etapas de campo.

O ponto VA-08 foi realizado sobre afloramentos da Formação Tremembé numa região falhada. Apesar de ter apresentado fluxo positivo, a intensidade do fluxo foi menor que os outros pontos realizados sobre a Formação Tremembé que também apresentaram fluxo positivo (VA-01, VA-02 e VA-05). Esperar-se-ia fluxo mais intenso num cenário como esse, visto que as falhas propiciam caminhos de transporte do gás para a superfície. Isso provavelmente não aconteceu devido ao teor de carbono orgânico total (COT) do folhelho dessa região, que possivelmente deve ser menor que aqueles dos pontos anteriormente citados. Neste caso, as falhas podem ter contribuído para oxidação dos folhelhos e perda de carbono orgânico. O ponto VA-09 foi realizado em sedimentos de várzea do Rio Paraíba e apresentou fluxo de  $\text{CH}_4$  intenso para a atmosfera, uma vez que o material em suspensão no rio está em constante biodegradação e, consequentemente, há intensa produção de  $\text{CH}_4$  nessa localidade.

Nos pontos VA-01 e VA-02, as câmaras foram dispostas em dois tipos de substratos diferentes: substratos rochosos e substratos com camada de solo (Figura 6). Dessa forma, foi possível inferir a ação do solo no consumo de CH<sub>4</sub> por bactérias metanotróficas. O fluxo médio de CH<sub>4</sub> para atmosfera a partir do substrato rochoso foi de  $6,1 \times 10^{-1}$  mg/dia x m<sup>2</sup>, ao passo que o fluxo médio de CH<sub>4</sub> para atmosfera a partir de substrato com camadas de solo foi de  $3,9 \times 10^{-1}$  mg/dia x m<sup>2</sup>. Portanto, 36,07 % do fluxo original, provavelmente, foram consumidos por bactérias metanotróficas no solo ou sofreram oxidação na superfície devido aos radicais de hidroxila (OH<sup>-</sup>) livres na atmosfera. Por fim, o grau de faturamento do folhelho provavelmente influenciou o fluxo.

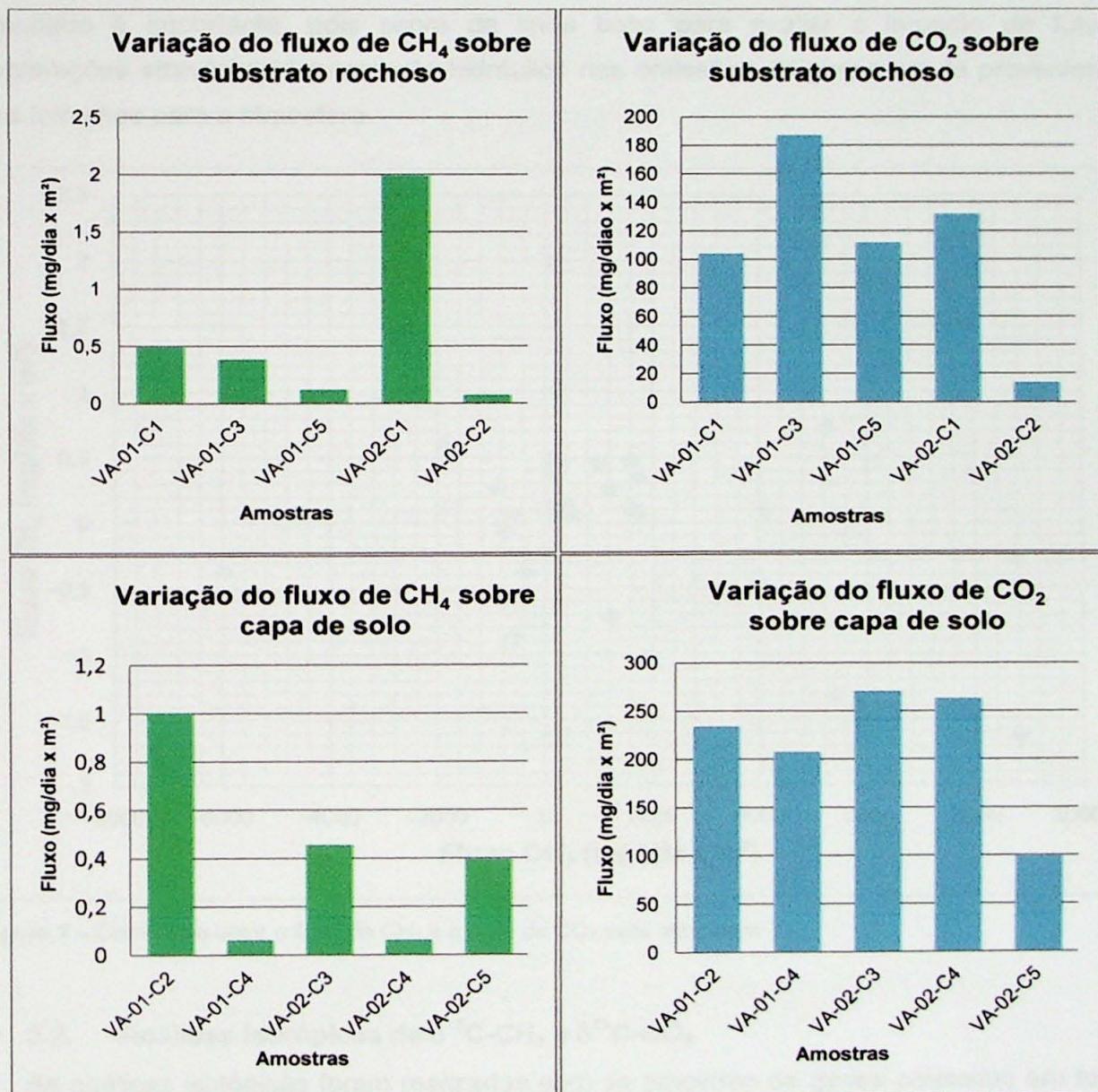
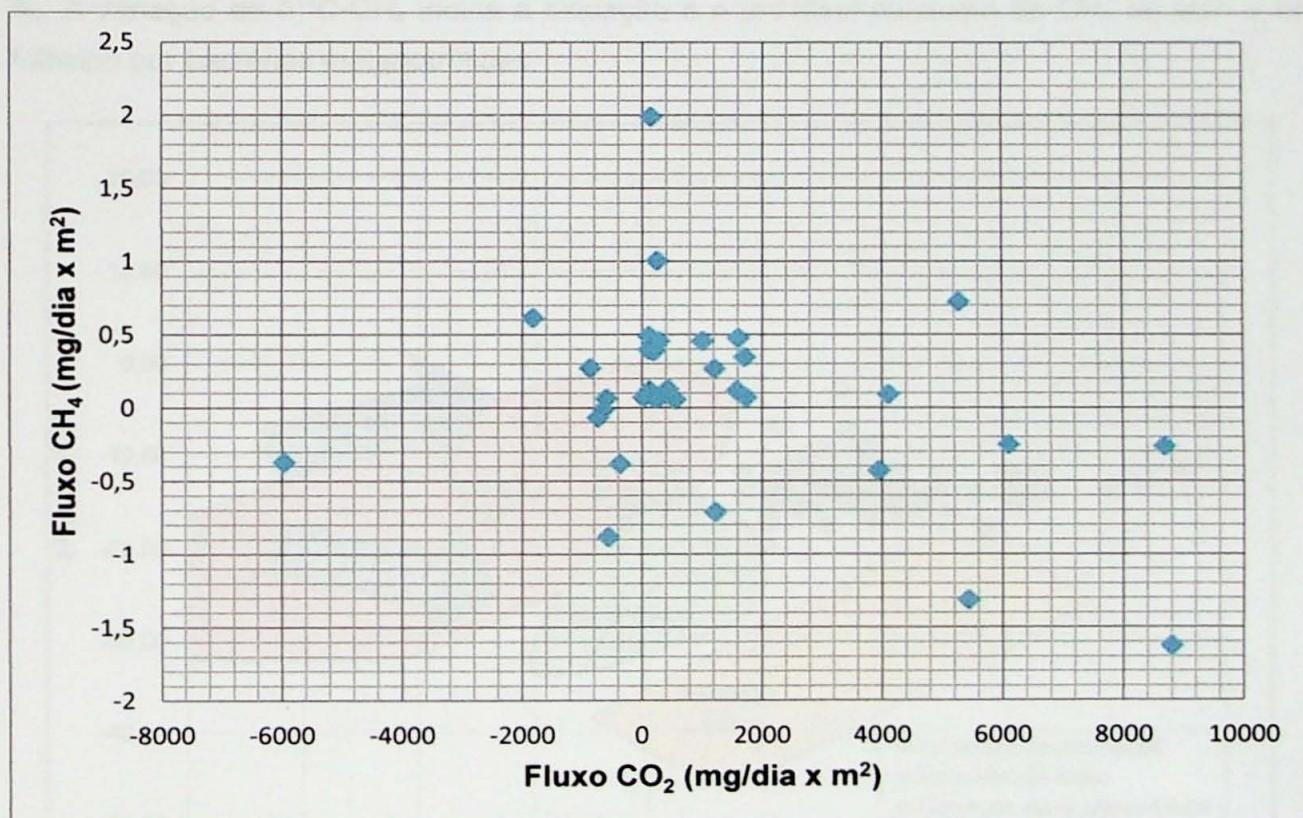


Figura 6 – Fluxos de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em diferentes tipos de substratos.

O fluxo médio de CO<sub>2</sub> para atmosfera a partir do substrato rochoso foi de 109,68 mg/dia x m<sup>2</sup>, ao passo que o fluxo médio de CO<sub>2</sub> para atmosfera a partir de substrato com camadas de solo foi de 214,86 mg/dia x m<sup>2</sup>. Portanto, 48,95 % do fluxo original, provavelmente, foram

gerados por bactérias metanotróficas no solo e pela oxidação do CH<sub>4</sub> na superfície através de radicais de hidroxila (OH<sup>-</sup>) livres na superfície. Dessa forma, é possível inferir que existe uma correlação negativa ( $R^2 = 0,1594$ ) entre os fluxos de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para a atmosfera (Figura 8).

Portanto, é possível perceber que o fluxo para atmosfera de CH<sub>4</sub> foi predominantemente negativo, exceto em cenários atípicos em que o fluxo superou o consumo no solo. Etiope e Klusman (2002) propuseram uma contabilização mundial de emissão de CH<sub>4</sub> para atmosfera a partir de bacias sedimentares. A Bacia de Taubaté não representaria importante contribuição nessa contabilização, uma vez que apresentou, de forma geral, fluxo nulo. Esse resultado é importante, pois serve de linha base para avaliar o impacto de futuras explorações através do faturamento hidráulico nas emissões de gases estufa provenientes dos folhelhos para a atmosfera.



Os valores encontrados de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  variaram entre - 99,00 e - 14,01 ‰ e os valores de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  variaram de - 19,7 e - 2,98 ‰ (Figura 9). Os dados foram divididos em três grupos: amostras da incubação de folhelho, amostras de fluxo *in situ* e amostras de ar atmosférico. As amostras de incubação são medidas referentes à atmosfera dos vials que foram utilizados no experimento de produção de  $\text{CH}_4$  biogênico, ou seja, são as assinaturas isotópicas reais do gás biogênico produzido pelo folhelho. As amostras de fluxo são as medidas referentes às amostras coletadas dentro das câmaras, durante o trabalho de campo e as amostras de ar atmosférico são as medidas referentes ao ar atmosférico do local de cada medida. Esses valores foram plotados no diagrama de assinaturas isotópicas de gás natural proposto por Whiticar (1999). Os resultados das amostras de incubação sugerem origem biogênica a partir da redução de carbonatos, pois os valores de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  variaram entre - 99,00 e - 64,16 ‰ e os valores de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  variaram de - 18,82 e - 11,94 ‰. A variação de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  indica a oxidação e o provável consumo de  $\text{CH}_4$  no solo e no folhelho por bactérias metanotróficas.

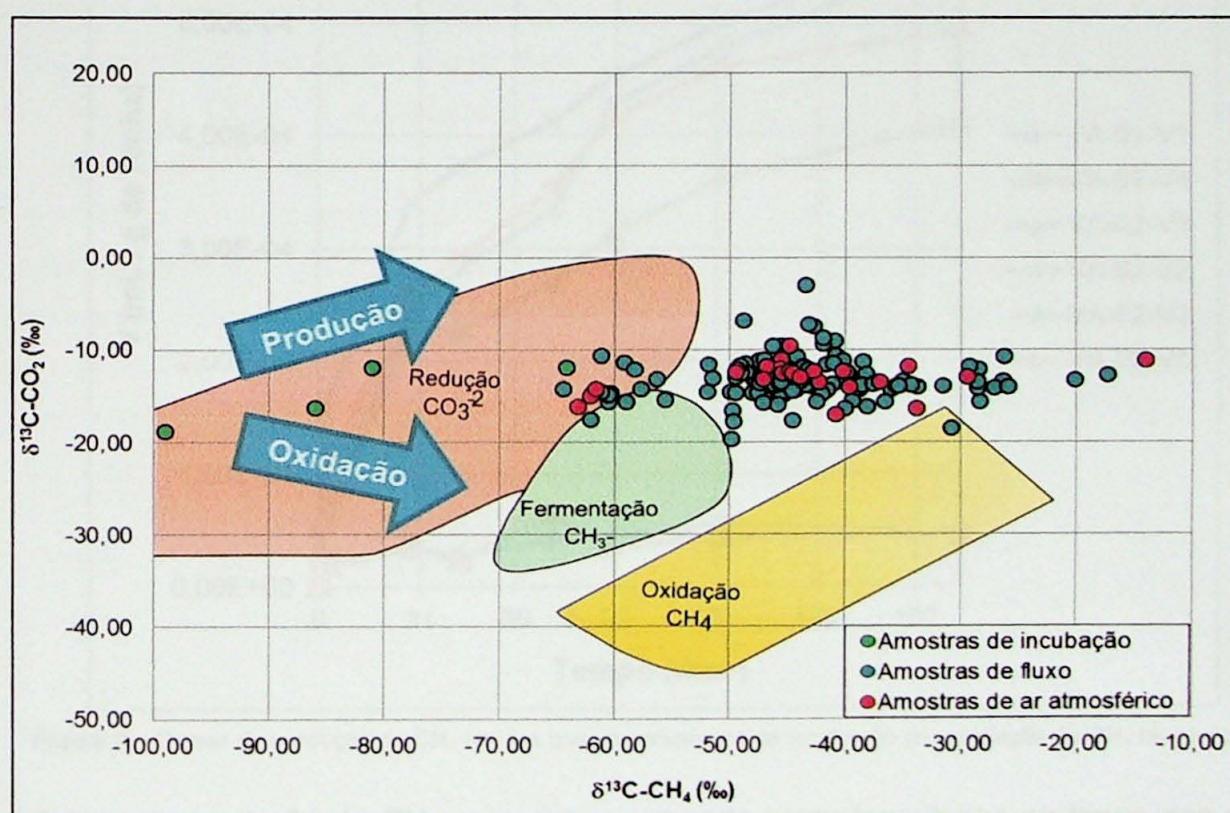


Figura 8 – Classificação Isotópica ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 \times \delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ ), modificado de Whiticar (1999).

### 5.3. Análises de produção de $\text{CH}_4$ biogênico

Nos pontos em que foram coletadas amostras de folhelho, os códigos utilizados para o experimento de incubação e de carbono orgânico total (COT) foram VA-0X-VZ, onde X é o número do ponto e Z é a camada vertical do afloramento. As extrações ALIGRA (VA-01; Taubaté, SP) e Santa Fé (VA-02; Tremembé, SP) foram os pontos visitados para coleta de

amostras de folhelhos da Formação Tremembé para análises de produção de CH<sub>4</sub> biogênico e Carbono Orgânico Total (COT). Para a realização dessas análises, foram selecionadas cinco amostras de folhelhos da Formação Tremembé: duas amostras retiradas da Extração ALIGRA (VA-01-V1 e VA-01-V4) e quatro da extração Santa Fé (VA-02-V1, VA-02-V2, VA-02-V3, VA-02-V5). A produção de CH<sub>4</sub> biogênico, na Formação Tremembé, variou de  $4,55 \times 10^{-5}$  a  $5,60 \times 10^{-4}$  ml g<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> (Figura 8). Além disso, foi possível notar que os folhelhos da Mineração Santa Fé (VA-02) apresentaram maior potencial de produção de CH<sub>4</sub> biogênico, quando comparados aos folhelhos da Mineração ALIGRA (VA-01). Isso possivelmente foi devido à correlação positiva entre a produção de CH<sub>4</sub> biogênico e a quantidade de o carbono orgânico total (COT), uma vez que os folhelhos encontrados na Mineração Santa Fé apresentavam maior COT em relação aos folhelhos encontrados na Mineração ALIGRA.

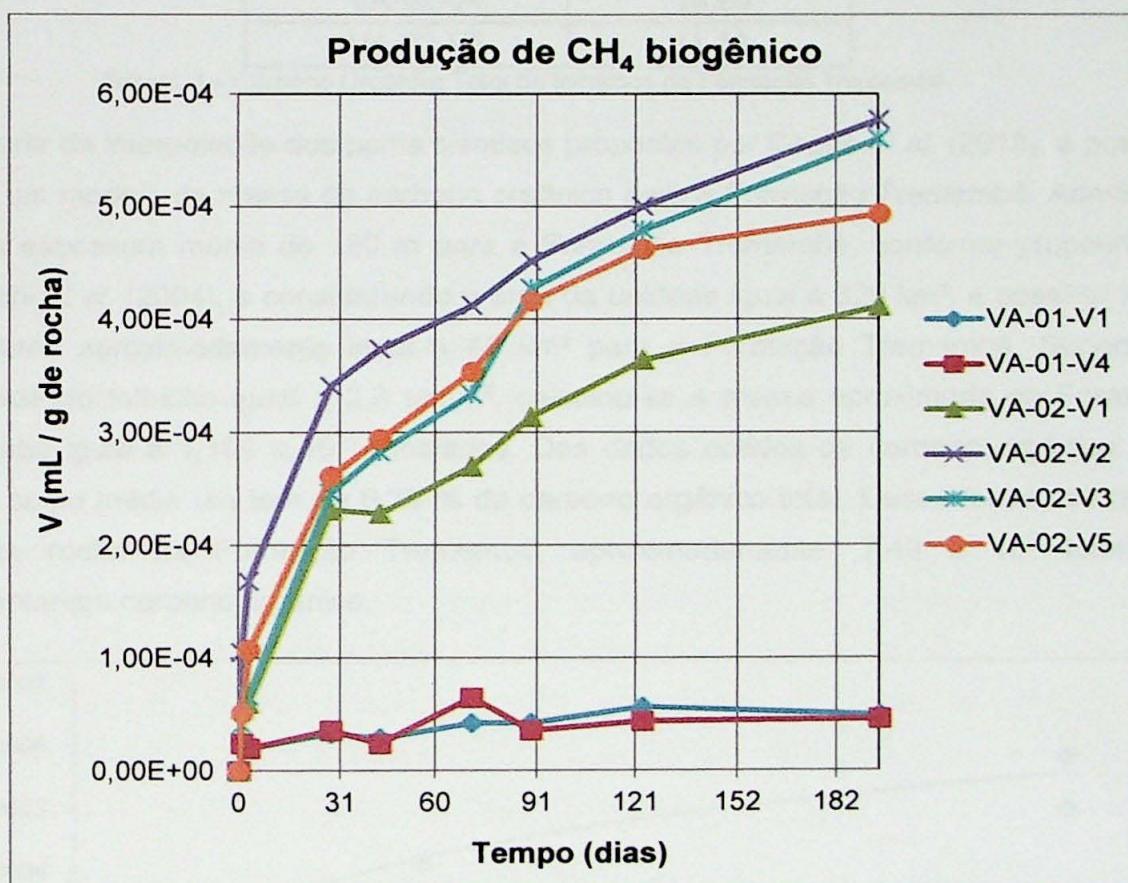


Figura 9 – Curvas de produção de CH<sub>4</sub> obtidas com experimentos de incubação (ou produção de CH<sub>4</sub> biogênico).

A taxa de produção de CH<sub>4</sub> apresentou comportamento logarítmico ao longo dos 195 dias de experimento, porém com tendência a um comportamento linear nos dias finais de experimento. Provavelmente, o “boom” na produção de CH<sub>4</sub> é devido a maior quantidade de carbono existente no sistema rochoso, o que não ocorreu nas amostras VA-01-V1 e VA-01-V4, uma vez que elas apresentam baixos teores de COT, iguais a 0,24 % e 0,18%, respectivamente (Tabela 3). Provavelmente, ao longo do tempo, o substrato de carbono foi se esgotando e, devido a isso, a produção diminuiu.

#### 5.4. Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

Os resultados obtidos de carbono orgânico total (COT) são apresentados na Tabela 3. Foi possível perceber existência de correlação entre a produção de CH<sub>4</sub> biogênico e o COT. Quanto maior o COT; maior é a produção de CH<sub>4</sub> biogênico (Figura 9).

Amostra	COT (%)
VA-01-V1	0,24
VA-01-V2	0,30
VA-01-V4	0,18
VA-02-V1	3,90
VA-02-V2	11,10
VA-02-V3	8,60
VA-02-V4	18,90
VA-02-V5	11,11

Tabela 3 – Carbono Orgânico Total de folhelhos da Formação Tremembé.

A partir da interpolação dos perfis sísmicos propostos por Cogné *et al.* (2013), é possível sugerir um modelo de massa de carbono orgânico para a Formação Tremembé. Admitindo-se uma espessura média de 150 m para a Formação Tremembé, conforme proposto por Riccomini *et al.* (2004), e considerando a área da unidade igual a 320 km<sup>2</sup>, é possível inferir um volume aproximadamente igual a 48 km<sup>3</sup> para a Formação Tremembé. Supondo a densidade do folhelho igual a 2,3 ton/m<sup>3</sup>, calculou-se a massa aproximada da Formação Tremembé igual a 1,104 × 10<sup>11</sup> toneladas. Dos dados obtidos de carbono orgânico total, tem-se como média um teor de 6,79 % de carbono orgânico total. Dessa forma, da massa total de rocha da Formação Tremembé, aproximadamente, 7,49 × 10<sup>9</sup> toneladas representariam carbono orgânico.

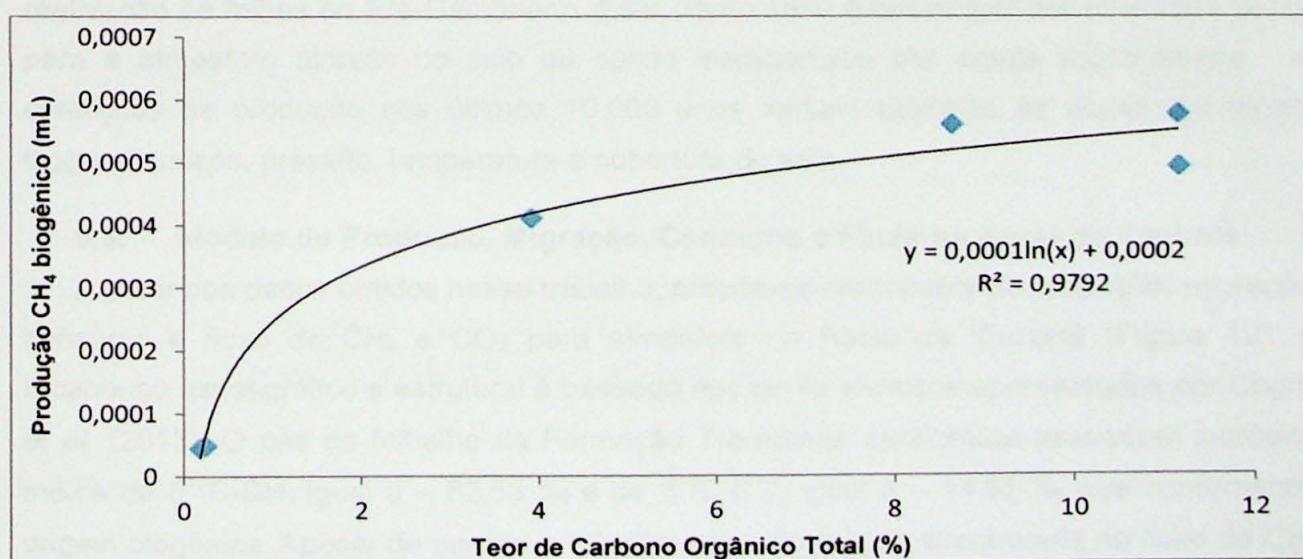


Figura 10 – Variação da produção de CH<sub>4</sub> biogênico em termos do COT. A produção de CH<sub>4</sub> em termos de COT parece ser descrita por uma função logarítmica de saturação. A taxa de produção de CH<sub>4</sub> estabiliza-se para valores de COT acima de aproximadamente 8%.

## 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.1. Fluxo de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> para atmosfera

Os resultados de produção e fluxo de CH<sub>4</sub> obtidos nesse trabalho refletem a imaturidade térmica da Formação Tremembé e sugerem que as estruturas tectônicas da Bacia de Taubaté não afetam significativamente o fluxo de CH<sub>4</sub> para a atmosfera, o qual foi relativamente baixo a nulo (negativo), quando comparado a outras bacias, por exemplo, a Bacia de Denver-Julesburg, nos Estados Unidos, apresentou fluxo variando de – 41 a 43,1 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Klusman *et al.*, 2000). Isto pode estar associado à maior espessura de solo, visto que a bacia está em área tropical a subtropical, sob intemperismo intenso e eficácia de formação de solo. Isto produziria diferenças em relação a bacias de clima temperado por exemplo. Portanto, foi possível perceber que o consumo metanotrófico nos solos e a oxidação natural do CH<sub>4</sub> na atmosfera, devido a radicais de hidroxila (OH<sup>·</sup>) livres na superfície, tiveram um importante papel no ciclo. Se o consumo metanotrófico foi capaz de consumir todo o CH<sub>4</sub> proveniente da *microseepage* ("microexsudação"), o fluxo será negativo. Portanto, as ocorrências de fluxos positivos são pontuais e ocorrem em cenários atípicos, onde o fluxo supera o consumo metanotrófico no solo e a oxidação na superfície.

### 6.2. Produção de CH<sub>4</sub> biogênico

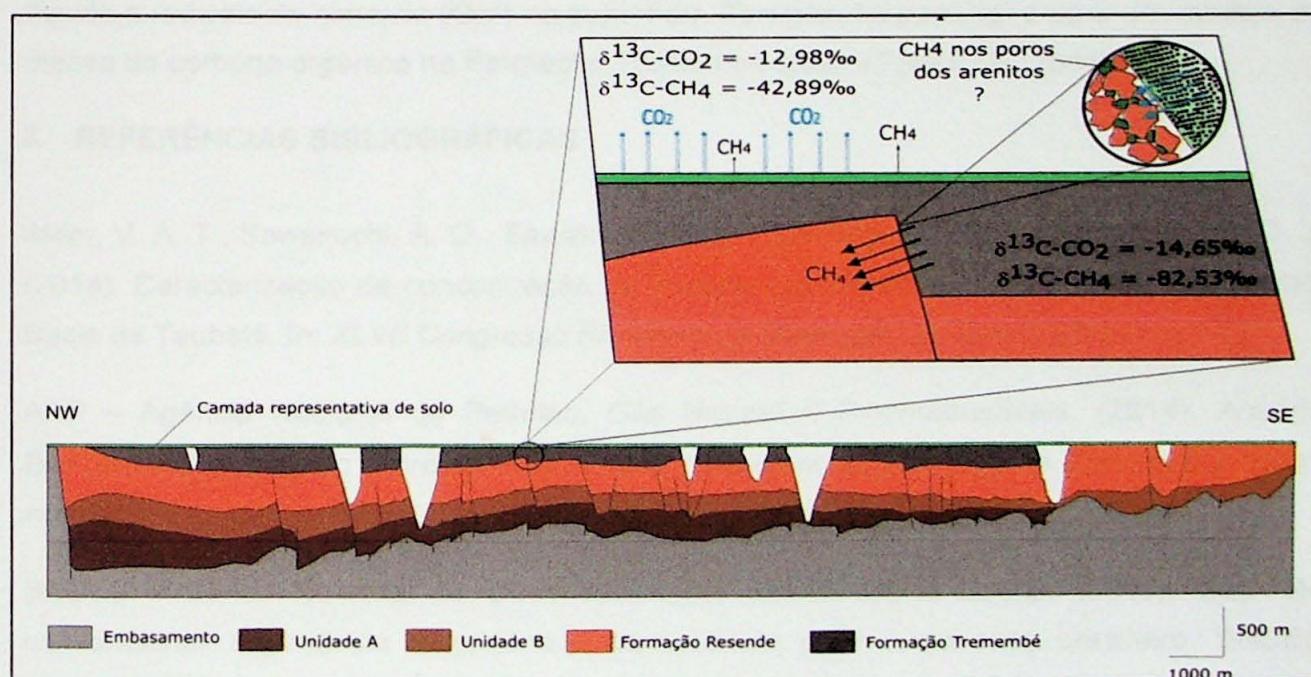
A produção média de CH<sub>4</sub> seria, aproximadamente,  $3,5 \times 10^{-4}$  ml g<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, admitindo-se um sistema fechado em que as condições permaneceram ideais ao longo do tempo. Dessa forma, foi possível calcular um potencial gerador de  $1,41 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup> ano<sup>-1</sup> para a Formação Tremembé. No entanto, é possível que parte deste CH<sub>4</sub> produzido pode ser perdida via oxidação anaeróbica e *microseepage* (*microexsudação*), principalmente durante a reativação de falhas do Pré-Cambriano. Este último seria responsável por emissões diretas para a atmosfera através do solo ou sendo transportado por águas subterrâneas. As condições de produção nos últimos 10.000 anos seriam similares às atuais em termos biogeoquímicos, pressão, temperatura e cobertura de solo.

### 6.3. Modelo de Produção, Migração, Consumo e Fluxo na Bacia de Taubaté

A partir dos dados obtidos nesse trabalho, propõe-se um modelo de produção, migração, consumo e fluxo de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para atmosfera na Bacia de Taubaté (Figura 12). O arcabouço estratigráfico e estrutural é baseado nos perfis sísmicos apresentados por Cogné *et al.* (2013). O gás do folhelho da Formação Tremembé apresentou assinatura isotópica média de δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> igual a – 82,53 ‰ e de δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub> igual a – 14,65 ‰ que confirmaram origem biogênica. Apesar de ocorrer produção, isso não refletiu diretamente no fluxo de CH<sub>4</sub> para a atmosfera. Tendo em vista o baixo grau de fraturamento da Formação Tremembé e a sua imaturidade térmica, de modo geral, grande parte da reserva de CH<sub>4</sub> biogênico está

localizada nos próprios folhelhos da unidade, ou seja, não houve migração. Os fluxos positivos ocorreram com baixa frequência, isso foi provavelmente devido ao consumo por bactérias metanotróficas no solo e/ou oxidação na superfície devido a radicais de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na superfície.

Em áreas com falhas normais, em situações que as unidades, Tremembé e Resende, encontram-se em contato lateral, é possível que haja migração lateral do folhelho para o arenito da Formação Resende. O armazenamento no arenito seria possível, uma vez que a Formação Tremembé atuaria como rocha selante lateral e sobreposta à Formação Resende. Dessa forma, a Formação Tremembé pode ser considerada como uma reserva não convencional de gás biogênico com possíveis migrações laterais, durante a reativação de falhas do Pré-Cambriano, para reservatórios convencionais da Formação Resende. Os dados de fluxo negativo são importantes para ressaltar que provavelmente grande parte da reserva de gás biogênico está aprisionada na Formação Tremembé e que parte do  $\text{CH}_4$  gerado pode ter sido consumida por bactérias metanotróficas.



**Figura 11 –** Modelo para formação de reserva de gás biogênico na Bacia de Taubaté. Estratigrafia baseada na interpretação sísmica proposta por Cogné et al. (2013). Assinaturas isotópicas médias de amostras da incubação de folhelho com  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  igual a  $-82,53\text{\textperthousand}$  e  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  igual a  $-14,65\text{\textperthousand}$  e assinaturas médias de amostras de ar atmosférico com  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  igual a  $-42,89\text{\textperthousand}$  e  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  igual a  $-12,98\text{\textperthousand}$ .

## 7. CONCLUSÕES

Os valores encontrados de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  para o gás do folhelho da Formação Tremembé variaram entre  $-64,16$  e  $-99,00\text{\textperthousand}$  e confirmaram origem biogênica. A variação de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  de  $-14,01$  a  $-99,00\text{\textperthousand}$  indica a oxidação e o provável consumo de  $\text{CH}_4$  no solo e no

folhelho. A partir dos experimentos de incubação, verificou-se que a produção de CH<sub>4</sub> biogênico na Bacia de Taubaté variou de  $4,55 \times 10^{-5}$  a  $5,60 \times 10^{-4}$  ml g<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, com produção média igual a  $3,5 \times 10^{-4}$  ml g<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> e com potencial gerador igual a  $1,41 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup> ano<sup>-1</sup>. Além disso, foi possível notar que os folhelhos da Mineração Santa Fé apresentaram maior potencial de produção de CH<sub>4</sub> biogênico, quando comparados aos folhelhos da Mineração ALIGRA. Isso possivelmente foi devido à correlação positiva entre a produção de CH<sub>4</sub> biogênico e a quantidade de carbono orgânico total (COT), uma vez que os folhelhos encontrados na Mineração Santa Fé apresentavam maior COT em relação aos folhelhos encontrados na Mineração ALIGRA. Apesar de ocorrer produção de CH<sub>4</sub> nos folhelhos da Formação Tremembé, isso não refletiu diretamente no fluxo de CH<sub>4</sub> para a atmosfera, uma vez que este foi baixo a quase nulo, de modo geral, variando de  $-9,6 \times 10^{-1}$  a  $5,9 \times 10^{-1}$  mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Isso provavelmente ocorreu devido à imaturidade térmica e baixa permeabilidade da Formação Tremembé. Falhas e fraturas não estão diretamente relacionadas com o fluxo de CH<sub>4</sub> para atmosfera. Além disso, aproximadamente, 36,07% do fluxo original provavelmente foram consumidos por bactérias metanotróficas no solo e/ou foram oxidados na superfície devido a radicais de hidroxila (OH<sup>-</sup>) na superfície. Também foi possível propor um modelo de massa de carbono orgânico na Formação Tremembé igual a  $7,49 \times 10^{19}$  toneladas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alem, V. A. T., Sawakuchi, A. O., Sawakuchi, H. O., Camargo, M. G. P., Bertassoli Jr., D. J. (2014). Caracterização da concentração de metano em folhelhos da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté. In: *XLVII Congresso Brasileiro de Geologia*. Salvador: SBG.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2014). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, RJ. 252p. Acesso em 22 de março de 2015, <<http://www.anp.gov.br/?pg=71976>>.
- BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. (2013). Gás não convencional: experiência americana e perspectivas para o mercado brasileiro. BNDES Setorial. 37, 55p.
- Cogné, N., Cobbold, P. R., Riccomini, C., Gallagher, K. (2013). Tectonic setting of the Taubaté Basin (Southeastern Brazil): Insights from regional seismic profiles and outcrop data. *Journal of South American Earth Sciences*, 42, 194 – 204.
- Curtis, J. B. (2002). Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 86, 1921 – 1938.
- Fernandes, F. L., Chang, H. K. (2001). Modelagem gravimétrica da Bacia de Taubaté - Vale do Rio Paraíba do Sul, leste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, 19, 131-144.

Fernandes, F. L., Chang, H. K. (2003). Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté - SP. In: *IX Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos*, 367-370. Búzios: SBG-Núcleos Rio de Janeiro/Espírito Santo.

GEOBANK, CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Acesso em 1 de Agosto de 2015, <<http://geobank.cprm.gov.br/>>.

Hasui, Y., Ponçano, W.L. (1978). Organização estrutural e evolução da Bacia de Taubaté. In: *XXX Congresso Brasileiro de Geologia*, v.1, 368-381. Recife: SBG

Head, I. M., Jones, D. M., Larter, S. R. (2003). Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil". *Nature*, 426, 344-352.

Jones, E. J. P., Voytek, M. A., Warnick, P. D., Corum, M. D., Cohn, A., Bunnell, J. E., Clark, A. C., Orem, W. H. (2008). Bioassay for estimating the biogenic methane-generating potential of coal samples. *International Journal of Coal Geology*, 76, 138 – 150.

Klusman, R.W., Leopold M.E., LeRoy, M.P. (2000). Seasonal variation in methane fluxes from sedimentary basins to the atmosphere: results from chamber measurements and modeling of transport from deep sources. *Journal of Geophysical Research*, 105, 24661-24670.

Krüger, M., van Berg, W., Arning, E. T., Jiménez, N., Schovsbo, N. H., Straaten, N., Schulz, H. (2014). The biogenic methane potential of European gas shale analogues: Results from incubation experiments and thermodynamic modelling. *International Journal of Coal Geology*, 136, 59-74.

Marques, A. (1990). Evolução tectono-sedimentar e perspectivas exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil. *Boletim Petrobras*, 4, 221-340.

Martini, A. M., Budai, J. M., Walter, L. M., Schoell, M. (1996). Microbial generation of economic accumulations of methane within a shallow organic-rich shale. *Nature*, 383, 155-158.

Riccomini, C. (1989). *O rift continental do Sudeste do Brasil*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências da Universidade - USP.

Riccomini, C., Coimbra, A.M. (1992). Geologia da Bacia Sedimentar de São Paulo. In: A. Negro Jr, A. A. Ferreira, U. R. Alonso, P. A. C. Luz (Eds.), *Solos da Cidade de São Paulo*. (v.1, 37-94). São Paulo: ABMS/ABEF.

Riccomini, C., Sant'Anna, L. G, Ferrari, A. L. (2004). *Geologia do Continente Sul-americano: Evolução da Obra de Flávio Marques Almeida*. São Paulo: Beca. 383-406.

- Santos, E. M., Zamalloa, G. C., Villanueva, L. D., Fagá, M. T. W. (2002). *Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil*. São Paulo: Annablume.
- Sechman, H., Izydor, G., Guzy, P., Dzieniewicz, M. (2015). Surface geochemical exploration for hydrocarbons in the área of prospective structures of the Lublin Trough (Eastern Poland). *Marine and Petroleum Geology*, 61, 22-38.
- Selley, R. C. (1985). *Elements of petroleum geology*. San Diego: Academic Press.
- Shurr, G. W., Ridgley, J. L. (2002). Unconventional shallow biogenic gas systems. *AAPG Bulletin*, 86, 1939 – 1969.
- Suguio, K. (1969). *Contribuição à geologia da Bacia de Taubaté, Vale do Paraíba, Estado de São Paulo*. Tese (Doutorado). São Paulo: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP.
- Susiwalati, R., Papendick, S. L., Gilcrease, P. C., Esterle, J. S., Golding, S. D., Mares, T. E. (2013). Preliminary investigation of biogenic gas production in Indonesian low rank coals and implications for a renewable energy source. *Journal of Asian Earth Sciences*. 77, 234 – 242.
- Vidic, R. D., Brantley, S. L., Vandenbossche, J. M., Yoxtheimer, Abad, J. D. (2013). Impact of Shale Gas Development on Regional Water Quality. *Science*, 340, 6134.
- Whiticar, M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161, 291-314.



