Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Juliana Melo de Godoy

Geoquímica orgânica detalhada da Formação Pimenteiras (Devoniano) na área sudoeste da Bacia do Parnaíba

Rio de Janeiro
2023

Juliana Melo de Godoy

Geoquímica orgânica detalhada da Formação Pimenteiras (Devoniano) na área sudoeste da Bacia do Parnaíba

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de bacias.

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Bergamaschi

Rio de Janeiro
2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTCC

G589 Godoy, Juliana Melo de.
Geoquímica orgânica detalhada na Formação Pimenteiras (Devoniano) na área Sudoeste da Bacia do Parnaíba / Juliana Melo de Godoy. – 2023.
75 f.: il.

Orientador: René Rodrigues.
Coorientador: Sergio Bergamaschi.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Hidrocarbonetos – Parnaíba, Bacia do - Teses. 2. Biomarcadores - Teses. 3. Estratigrafia química – Teses. I. Rodrigues, René. II. Bergamaschi, Sergio. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.

CDU 552.54(813.8)

Bibliotecária responsável: Ingrid Pinheiro / CRB-7: 7048

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

_____ _____

Assinatura Data

Juliana Melo de Godoy

Geoquímica orgânica detalhada da Formação Pimenteiras (Devoniano) na área sudoeste da Bacia do Parnaíba

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de bacias.

Aprovada em 30 de novembro de 2023.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. René Rodrigues (Orientador)

Faculdade de Geologia - UERJ

_____

Prof. Dr. Sergio Bergamaschi (Coorientador)
Faculdade de Geologia - UERJ

_____

Prof.ª Drª. Darlly Erika Silva dos Reis

Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Prof. Dr. Luiz Carlos Veiga de Oliveira

Consultor independente

_____

Prof. Dr. Marco Antonio Ruivo de Castro e Brito

Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro

2023

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Dr. René Rodrigues e Dr. Sergio Bergamaschi, pela oportunidade, pelos conhecimentos compartilhados e por serem sempre solícitos e abertos a discussões.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP- Finep 28.1) pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGG) da UERJ por todo o suporte durante o mestrado.

Aos profissionais do Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da UERJ pelo auxílio durante a realização das análises geoquímicas.

Aos membros das bancas por fornecerem sugestões e indicarem pontos para o aprimoramento e evolução da dissertação.

Aos meus pais por todo apoio e suporte ao longo desta trajetória.

Aos amigos da Sala do Petróleo por todos os momentos compartilhados e por deixarem o dia a dia mais leve.

RESUMO

GODOY, Juliana Melo de. **Geoquímica orgânica detalhada da Formação Pimenteiras (Devoniano) na área sudoeste da Bacia do Parnaíba**. 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A Formação Pimenteiras (Devoniano) constitui a principal rocha geradora da Bacia do Parnaíba, sendo composta por intervalos de folhelhos radioativos ricos em matéria orgânica. A borda sudoeste da bacia ainda possui poucos trabalhos de geoquímica orgânica na formação de interesse. A região apresenta escassez de poços perfurados e os estudos anteriores foram realizados em amostras de afloramentos, as quais não apresentam elevado grau de preservação. Este trabalho diferencia-se dos demais por utilizar amostras coletadas em dois poços com testemunhagem contínua, GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO, perfurados no Estado de Tocantins. Ambos compreendem a seção da Formação Pimenteiras, possibilitando a caracterização geoquímica detalhada de toda a formação. Os novos dados foram obtidos através das análises de carbono orgânico total (COT), pirólise *Rock-Eval* e biomarcadores. Foram identificados os intervalos de folhelhos radioativos e definidas seis unidades quimioestratigráficas na Formação Pimenteiras. A Unidade 3 (folhelhos radioativos B), com cerca de 20 m de espessura, destaca-se por apresentar teores máximos de 3,0% de COT (GASBRAS-1-RS-TO) e 3,69% de COT (GASBRAS-2-RS-TO). Apresenta moderado a bom potencial para geração de gás e condensado. A Unidade 5 (folhelhos radioativos C), com cerca de 40 m de espessura, possui teores máximos de 7,67% de COT (GASBRAS-1-RS-TO) e 3,95% de COT (GASBRAS-2-RS-TO). Possui moderado a bom potencial para geração de gás. A Unidade 5 representa o máximo transgressivo de 2ª ordem, sendo associado ao evento anóxico global do Frasniano (Devoniano Superior). No diagrama tipo van Krevelen as amostras das seis unidades se comportam como tipo II, tipo III e tipo IV, com valores baixos de IH (< 300 mg HC/g COT). Os biomarcadores saturados também indicaram mistura de matéria orgânica de origem marinha e terrestre. As amostras analisadas são imaturas, não atingiram a temperatura necessária para a maturação da matéria orgânica e para a geração de grandes volumes de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: folhelhos radioativos; hidrocarbonetos; potencial gerador; biomarcadores saturados; estratigrafia química.

ABSTRACT

GODOY, Juliana Melo de. **Detailed organic geochemistry of Pimenteiras Formation (Devonian) in the southwestern area of Parnaíba Basin, Brazil**. 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Pimenteiras Formation (Devonian) is the main hydrocarbons source rock of Parnaíba Basin and is composed of intervals of radioactive shales rich in organic matter. The southwestern edge of the basin still presents few studies of organic geochemistry in the formation of interest. The region has a lack of drilled wells and previous studies used samples from outcrops, which are not highly preserved. This work differs from the others by using samples from two wells with continuous coring GASBRAS-1-RS-TO and GASBRAS-2-RS-TO drilled in the State of Tocantins. Both comprise the section of Pimenteiras Formation allowing detailed geochemical characterization of the entire formation. The new data was obtained by analysis of Total Organic Carbon (TOC), Rock-Eval Pyrolysis and Biomarkers. Radioactive shales were identified and six chemostratigraphic units were defined in the Pimenteiras Formation. Unit 3 (radioactive shales B) is around 20 m thick and is characterized by maximum values of 3.0% TOC (GASBRAS-1-RS-TO) and 3.69% TOC (GASBRAS-2-RS-TO). It has moderate to good potential for gas and condensate generation. Unit 5 (radioactive shales C) is around 40 m thick and has maximum values of 7.67% TOC (GASBRAS-1-RS-TO) and 3.95% TOC (GASBRAS-2-RS-TO). It has moderate to good potential for gas generation. Unit 5 represents the 2nd order transgressive maximum and is associated with the global anoxic event of the Frasnian (Upper Devonian). In the van Krevelen type diagram the samples from the six units behave as type II, type III and type IV, with low HI values (< 300 mg HC/g TOC). The saturated biomarkers also indicated a mixture of organic matter of marine and terrestrial origin. The samples analyzed are immature and have not reached the temperature required for the maturation of organic matter and the generation of large volumes of hydrocarbons.

Keywords: radioactive shales; hydrocarbons; source potential; saturated biomarkers; chemical stratigraphy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Bacias paleozoicas brasileiras..... 10

Figura 2 – A) Limites geológicos da Bacia do Parnaíba; B) Principais feições estruturais presentes na bacia..... 14

Figura 3 – Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba..... 15

Figura 4 – Principais sistemas petrolíferos atípicos conhecidos da Bacia do Parnaíba: Pimenteiras-Cabeças (!) e Pimenteiras-Poti (!)..... 19

Figura 5 – Seção sísmica interpretada da Bacia do Parnaíba..... 21

Figura 6 – Intervalos de folhelhos radioativos A, B, C identificados na Formação Pimenteiras no poço 9-PAF-7-MA (RODRIGUES, 1995)..... 22

Figura 7 – Componentes orgânicos particulados da Formação Pimenteiras. A) Fitoclasto não opaco bioestruturado; B) Prasinófita (Maranhites); C) Zoomorfo (quitinozoário); D) Esporo; E) Acritarca; F) Matéria Orgânica Amorfa (MOA)..... 25

Figura 8 – Mapa de localização dos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS- TO no Estado do Tocantins e poço 9-PAF-7-MA no Estado do Maranhão..... 30

Figura 9 – Fluxograma com as etapas realizadas..... 32

Figura 10 – Diagrama tipo van Krevelen indicando os tipos de querogênio..... 35

Figura 11 – Dados de COT, S e RI referentes aos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO, com as indicações dos folhelhos radioativos A, B e C na Formação Pimenteiras referentes aos poços A) GASBRAS-1-RS-TO e B) GASBRAS-2-RS-TO..... 38

Figura 12 – Unidades estratigráficas no poço GASBRAS-1-RS-TO..... 40

Figura 13 – Perfil de raios gama de poço 9-PAF-7-MA perfurado no norte da bacia do Parnaíba (MA) e sua correlação com os intervalos com alta concentração de matéria orgânica na área sudoeste (poço GASBRAS-1-RS-TO)..... 41

Figura 14 – Correlação entre os intervalos potencialmente geradores de GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO. Identificação dos folhelhos radioativos A, B e C..... 42

Figura 15 – Intervalo representativo dos folhelhos radioativos no poço GASBRAS-1-RS-TO. a) Folhelho A em 230,8 m; b) Folhelho B em 164,7 m; e c) Folhelho C em 106,5 m..... 43

Figura 16 – Intervalo representativo dos folhelhos radioativos no poço GASBRAS-

2-RS-TO. a) Folhelho A em 203,8 m; b) Folhelho B em 127,8 m; e c) Folhelho C em 67,8 m..... 43
Figura 17 – Unidades quimioestratigráficas definidas na Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO..... 48
Figura 18 – Unidades quimioestratigráficas definidas na Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-2-RS-TO..... 49
Figura 19 – Relação COT x S2 das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras, nos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO.... 50
Figura 20 – Relação COT x IH das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras, nos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO.... 51
Figura 21 – Diagrama tipo van Krevelen indicando os tipos de querogênio para as unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras, nos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO..... 52
Figura 22 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 2 (amostra 177,80 m)... 54
Figura 23 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 3 (amostra 171,80 m)... 55
Figura 24 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 4 (amostra 116,8 m).... 56
Figura 25 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 5 (amostra 92,80 m)..... 57
Figura 26 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 6 (amostra 50,80 m)..... 58
Figura 27 – Dados de COT e razões Hopano/Esterano, C_{30}R poliprenoide tetracíclico/C_{27} βαS diasterano (TPP/DIA), C_{27}Tm/C_{30}αβ hopanos, C_{29}αβ/C_{30}αβ hopanos, C_{30}βα/C_{30}αβ hopanos, C_{27}ααα R/C_{29}ααα R esteranos das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO..... 63
Figura 28 – Relação Hop/Est x TPP/DIA das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO..... 64
Figura 29 – Razão Hop/Est x IH indicando quatro grupos distintos de matéria orgânica na Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO..... 65
Figura 30 – Dados de COT e razões n-C_{17}/n-C_{25}, P/n-C_{17} e F/n-C_{18} das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO..... 67
Figura 31 – Relação P/n-C_{17} x F/n-C_{18} indicando o tipo de matéria orgânica e condições de oxirredução do ambiente deposicional para as amostras da Formação Pimenteiras do poço GASBRAS-1-RS-TO..... 67

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1– Fácies sedimentares definidas para GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO..... 28

Tabela 1 – Número de amostras analisadas para cada método geoquímico..... 32

Tabela 2 – Relação entre os valores do pico S2 e o potencial de geração de hidrocarbonetos..... 34

Tabela 3 – Relação entre os valores de IH e os tipos de hidrocarbonetos gerados... 34

Tabela 4 – Relação entre Tmax e grau de evolução térmica..... 34

Tabela 5 – Razões dos biomarcadores saturados (poço GASBRAS-1-RS-TO)..... 60

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 10

1 **OBJETIVO** 12

2 **CONTEXTO REGIONAL** 13

2.1 **Estratigrafia** 14

3 **SISTEMAS PETROLÍFEROS** 18

3.1 **Rochas geradoras, reservatórios e selantes** 19

3.2 **Magmatismo** 20

4 **FORMAÇÃO PIMENTEIRAS** 22

5 **MATERIAIS E MÉTODOS** 30

5.1 **Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI)** 33

5.2 **Pirólise *Rock-Eval*** 33

5.3 **Biomarcadores** 35

6 **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 37

6.1 **Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI)** 37

6.2 **Sequências estratigráficas e eventos anóxicos** 39

6.3 **Correlação dos folhelhos radioativos** 40

6.3.1 Correlação poço 9-PAF-7-MA x poço GASBRAS-1-RS-TO 41

6.3.2 Correlação poço GASBRAS-1-RS-TO x poço GASBRAS-2-RS-TO 42

6.4 **Unidades quimioestratigráficas e avaliação da qualidade da matéria orgânica** 44

6.5 **Maturação térmica** 53

6.6 **Biomarcadores** 59

6.6.1 Razões Hop/Est e TPP/DIA 62

6.6.2 Razões C_{27} Tm/C_{30}αβ hopanos, C_{29} αβ/C_{30}αβ hopanos, C_{30}βα/C_{30}αβ hopanos 65

6.6.3 C_{27}, C_{28} e C_{29} esteranos 66

6.6.4 Razões n-C_{17}/n-C_{25}, P/n-C_{17} e F/n-C_{18} 66

CONSIDERAÇÕES FINAIS 68

REFERÊNCIAS 70

INTRODUÇÃO

A Bacia do Parnaíba (Figura 1), localizada nas regiões norte e nordeste do Brasil, é uma bacia paleozoica intracratônica e apresenta uma das principais produções de gás *onshore* do país (ANP, 2022). Assim como outras bacias paleozoicas brasileiras (Solimões, Amazonas, e Paraná), apresenta um modelo de geração de hidrocarbonetos considerado atípico, podendo gerar acumulações de óleo e gás.

Figura 1- Bacias paleozoicas brasileiras.

Fonte: A autora, 2023.

Por ser uma bacia relativamente rasa, a presença de intrusivas próximas aos intervalos geradores pode favorecer a ocorrência de acumulações, principalmente de gás e condensado. Assim, a identificação do potencial de geração de hidrocarbonetos torna-se de grande interesse por toda a bacia, e na área sudoeste, especificamente, há uma deficiência na caracterização geoquímica detalhada, devido à escassez de poços com testemunhagem.

A unidade de estudo corresponde à Formação Pimenteiras, sendo esta composta por intercalações de folhelhos radioativos, que constituem os principais horizontes com concentração de matéria orgânica da bacia (RODRIGUES, 1995). Os novos dados foram obtidos através de análises geoquímicas (carbono orgânico total, pirólise *Rock-Eval* e biomarcadores) realizadas em amostras de testemunhos oriundos de dois poços realizados no estado de Tocantins, Brasil. Diferentemente dos demais trabalhos realizados na região que utilizam amostras de afloramentos, este trabalho utiliza dois testemunhos recuperados a partir de poços que perfuraram a Formação Pimenteiras. Os resultados são relevantes, pois contribuem com a diminuição das incertezas exploratórias na bacia, utilizando amostras de testemunhos e diferentes métodos geoquímicos que possibilitaram a caracterização geoquímica de toda a formação.

1 **OBJETIVO**

O objetivo consiste na definição do potencial de geração para hidrocarbonetos dos intervalos da Formação Pimenteiras na borda sudoeste da Bacia do Parnaíba. Através dos dados gerados pelas análises geoquímicas foram obtidas informações sobre a concentração, tipo, origem e evolução térmica da matéria orgânica. Além disso, buscou-se a identificação de superfícies chaves devonianas que possam ser rastreadas por toda a bacia. Dentre os objetivos destacam-se:

a) definição das heterogeneidades dos intervalos potencialmente geradores;

b) as condições de oxirredução do ambiente de deposição;

c) identificação e correlação dos eventos anóxicos globais e regionais;

d) identificação de novos parâmetros, através dos biomarcadores, que permitam a caracterização dos intervalos potencialmente geradores.

2 **CONTEXTO REGIONAL**

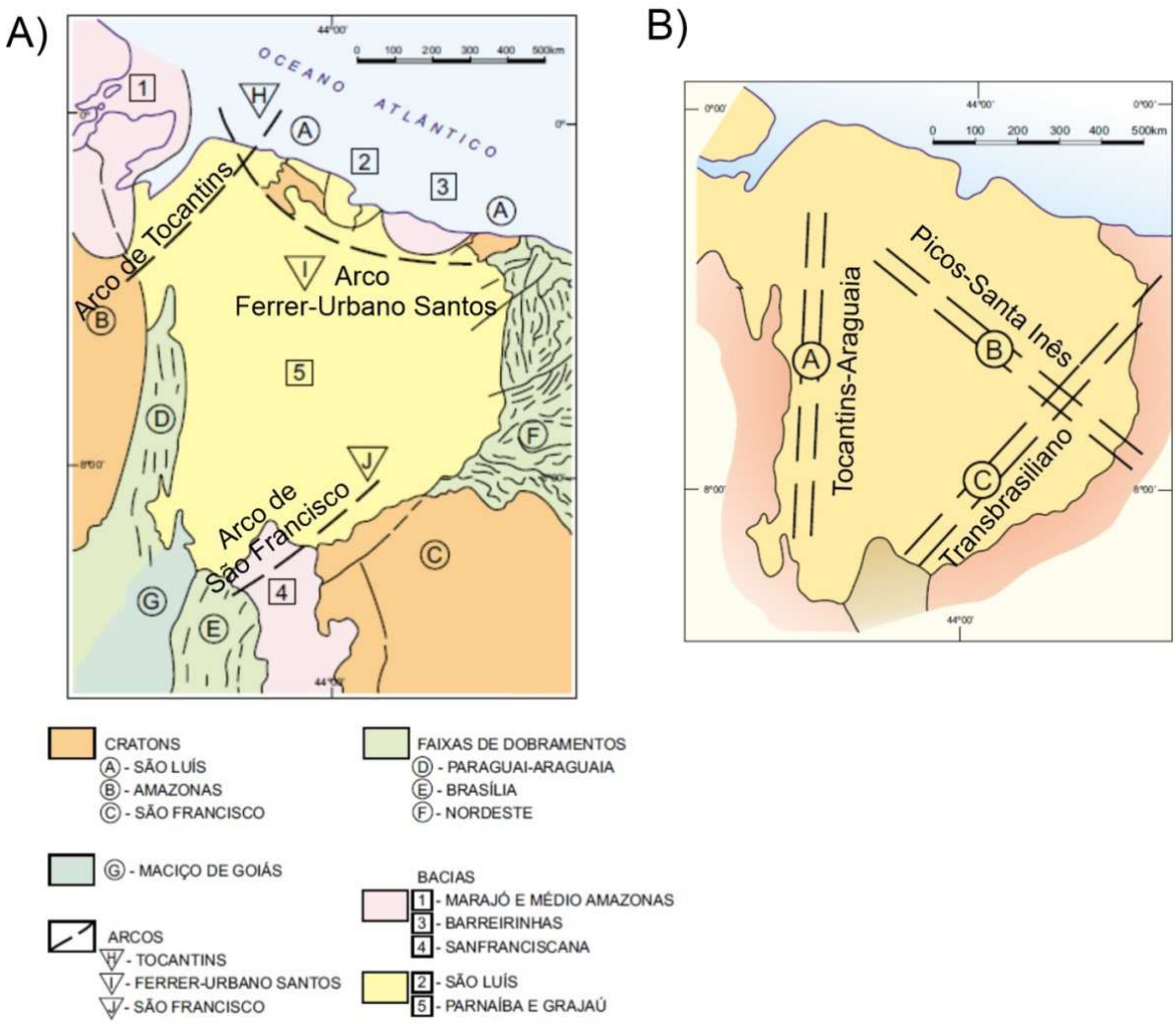
A Bacia do Parnaíba é uma bacia intracratônica, abrangendo partes dos estados do Pará, Maranhão, Piauí, Tocantins, Ceará e Bahia. Apresenta forma elíptica, aproximadamente 600.000 km^2 de área e cerca de 3500 m de espessura em seu depocentro (VAZ *et al*., 2007). Sua formação está relacionada ao estágio de estabilização da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA *et al*., 2000), momento no qual as grandes sinéclises paleozoicas brasileiras foram formadas e passaram a sofrer grandes transgressões e regressões marinhas (ZALÁN, 2004).

A Bacia do Parnaíba foi classificada por FIGUEIREDO E RAJA GABAGLIA (1986) como poligenética. Iniciou-se no cambro-ordoviciano como fratura interior continental e a partir do Siluriano evoluiu para sinéclise interior continental. Também recebeu a denominação de anfíclise (FORTES, 1978) indicando uma bacia com extenso vulcanismo.

Desenvolveu-se sobre o embasamento continental composto por rochas metamórficas, ígneas e sedimentares formadas predominantemente no final do Proterozoico ao início do Paleozoico, o qual representa o momento de consolidação da plataforma. Quanto à origem da bacia, provavelmente está relacionada às deformações e eventos térmicos fini- e pós-orogênicos do Ciclo Brasiliano. Já o depocentro inicial possivelmente foi controlado por estruturas grabenformes presentes no substrato da bacia (VAZ *et al*., 2007). Apresentou lento processo de subsidência evidenciado pela pequena espessura e grande distribuição dos sedimentos (CUNHA, 1986).

Encontra-se limitada a norte pelo Arco Ferrer-Urbano Santos, a sul pelo Arco de São Francisco, a leste e a oeste pelo Escudo Brasileiro e a noroeste pelo arco de Tocantins (RODRIGUES, 1995; SANTOS E CARVALHO, 2004) (Figura 2). Segundo GÓES *et al.* (1990), a bacia apresenta três principais feições morfoestruturais (Figura 2): Lineamento Tocantins-Araguaia (N-S); Lineamento Picos-Santa Inês (NO-SE) e o Lineamento Transbrasiliano (NE-SO). Tais feições apresentaram grande relevância na fase inicial e durante a evolução da bacia, controlando as direções dos eixos deposicionais (VAZ *et al*., 2007).

Figura 2- A) Limites geológicos da Bacia do Parnaíba; B) Principais feições estruturais presentes na bacia.

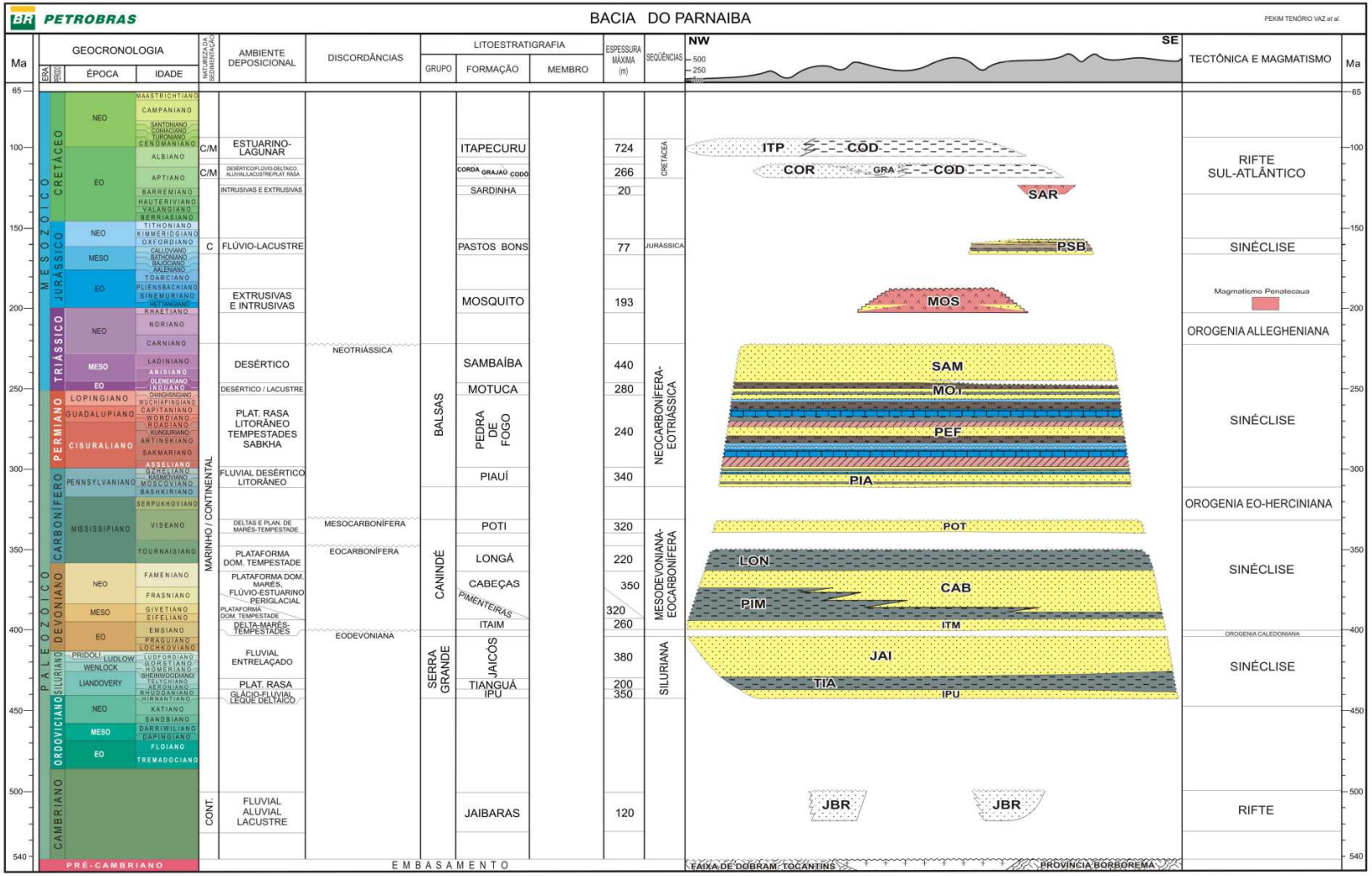


Fonte: modificado de SANTOS E CARVALHO, 2004.

2.1 **Estratigrafia**

Segundo VAZ *et al*. (2007) o arcabouço estratigráfico pode ser dividido em cinco supersequências (Figura 3): Siluriana, Mesodevoniana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea, sendo estas delimitadas por discordâncias. Além disso, a bacia apresenta dois grandes eventos magmáticos mesozoicos (Jurássico e Cretáceo).

Figura 3 – Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba.



Fonte: VAZ *et al.*, 2007.

A Sequência Siluriana representa o primeiro ciclo transgressivo-regressivo completo, sendo correspondente ao Grupo Serra Grande. A Formação Ipu é a unidade mais antiga. É sobreposta pelos folhelhos da Formação Tianguá e pelos arenitos da Formação Jaicós. A superfície de inundação máxima é representada pela Formação Tianguá e o intervalo regressivo da sequência é representado pela Formação Jaicós (GÓES E FEIJÓ, 1994; MILANI E ZALÁN, 1999; VAZ *et al.*, 2007).

A Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera é formada pelo Grupo Canindé, que se subdivide nas seguintes formações, segundo a ordem de deposição: Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti. A Formação Itaim consiste em arenitos depositados em ambientes deltaicos e plataformais, dominados por correntes de maré e tempestade (GÓES E FEIJÓ, 1994). Já a Formação Pimenteiras, alvo deste estudo, é composta por folhelhos escuros ricos em matéria orgânica, com intercalações de siltitos e arenitos e sedimentação associada a plataforma rasa dominada por tempestades (DELLA FÁVERA, 1990). Apresenta níveis de folhelhos radioativos, associados a momentos de ingressão marinha na bacia. Constituem os principais intervalos geradores da bacia (RODRIGUES, 1995). Na transição para a Formação Cabeças apresenta mudança de tendência transgressiva para regressiva (DELLA FÁVERA, 1990). A Formação Cabeças consiste predominantemente em arenitos com intercalações delgadas de siltitos e folhelhos, com ocorrência de diamictitos na porção superior (VAZ *et al*., 2007). Está associada a ambiente plataformal sob influência de marés (GÓES E FEIJÓ, 1994). A unidade seguinte corresponde aos folhelhos da Formação Longá com deposição em plataformas dominadas por tempestades (GÓES E FEIJÓ, 1994). Por fim, a Formação Poti é composta por arenitos e lâminas de siltitos e folhelhos podendo apresentar níveis de carvão na porção superior. O ambiente deposicional corresponde a deltas e planícies de maré e pode sofrer influência de tempestades (GÓES E FEIJÓ, 1994). O contato com a Formação Poti (Sequência Neocarbonífera-Eotriássica) é discordante erosivo.

A Sequência Neocarbonífera-Eotriássica é representada pelo Grupo Balsas, compreendendo as formações Piauí, Pedra de Fogo, Motuca e Sambaíba. A Formação Piauí é constituída por arenitos com intercalações de folhelhos, podendo apresentar calcários e camadas de sílex na porção superior. Corresponde a um ambiente fluvial com contribuição eólica, com períodos de incursão marinha, em clima árido a desértico (LIMA E LEITE, 1978). A Formação Pedra de Fogo apresenta grande variedade litológica: sílex, calcários, estromatólito, arenitos, folhelhos, siltitos, anidrita, dolomito. Sua deposição está associada a ambientes marinhos rasos a litorâneos com planície de *sabkha*, com tempestades ocasionalmente (GÓES E FEIJÓ, 1994). A Formação Motuca apresenta siltitos e arenitos, e

subordinadamente folhelhos, anidrita e calcários. Os sedimentos foram depositados em ambiente desértico, com lagos associados (GÓES E FEIJÓ, 1994). A Formação Sambaíba é composta por arenitos caracterizando deposição em ambiente desértico com contribuição fluvial (LIMA E LEITE, 1978).

A Sequência Jurássica apresenta apenas a Formação Pastos Bons. É composta predominantemente por arenitos, com ocorrências de siltitos e folhelhos depositados em ambiente flúvio-lacustre (VAZ *et al.*, 2007).

A Sequência Cretácea compreende as formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru. A Formação Corda é constituída por arenitos vermelhos, depositados em ambiente desértico. A Formação Grajaú é composta por arenitos podendo apresentar níveis conglomeráticos e eventuais camadas de pelito, depositados em ambiente flúvio-deltaico. A Formação Codó apresenta distintas litologias: folhelhos, calcários, gipsita/anidrita e arenito, com frequentes níveis de sílex e estromatolito. Sedimentos depositados em ambiente lacustre e de plataforma rasa. A Formação Itapecuru é composta por arenitos e pelitos com deposição em um ambiente estuarino-lagunar (VAZ *et al.*, 2007).

Os dois pulsos de eventos magmáticos mesozoicos correspondem à Formação Mosquito (Eojurássico) e Formação Sardinha (Eocretáceo), relacionados à abertura do Atlântico Central e Sul, respectivamente. Alguns autores (MILANI E ZALÁN, 1999; MIZUSAKI E THOMAZ FILHO, 2004) defendem que a Formação Mosquito correlaciona-se com as soleiras de diabásio do magmatismo Penatecaua, presentes nas bacias Solimões e Amazonas, enquanto a Formação Sardinha seria correspondente ao magmatismo Serra Geral, na Bacia do Paraná.

O valor médio das idades destas formações obtidos através de datação (K-Ar, Ar-Ar) foi 178 Ma para o primeiro evento (Formação Mosquito) e 124 Ma para o segundo evento magmático (Formação Sardinha). Além da distinção quanto à idade, a Formação Mosquito ocorre de forma mais frequente na porção oeste da Bacia do Parnaíba, com predomínio de grandes diques e pequenas soleiras. Por outro lado, a Formação Sardinha predomina na porção leste, sendo caracterizada por grandes derrames e soleiras. As intrusões ígneas ocorrem principalmente na Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera, sendo menos expressivas na Sequência Siluriana e raras na Sequência Neocarbonífera-Eotriássica (VAZ *et al*., 2007).

3 **SISTEMAS PETROLÍFEROS**

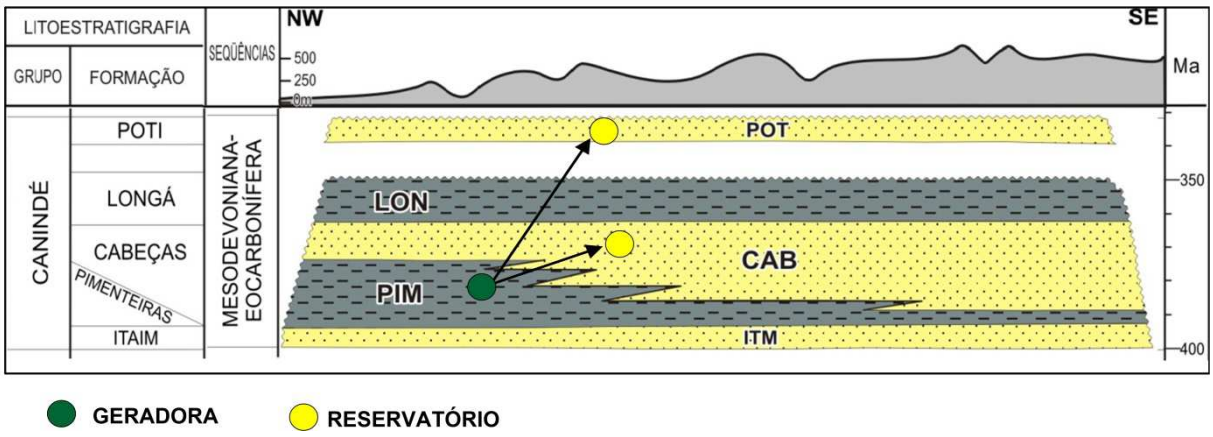
O termo sistema petrolífero foi introduzido por PERRODON (1983). Posteriormente, MAGOON E DOW (1994) aperfeiçoaram a definição de sistema petrolífero descrevendo como um sistema natural que compreende todos os elementos e processos essenciais para a acumulação de hidrocarbonetos. Os elementos essenciais para a formação de um sistema petrolífero envolvem rocha geradora, rocha reservatório, rocha selante e soterramento. Os processos fundamentais incluem a formação de trapas e a migração dos hidrocarbonetos. Para haver uma acumulação de petróleo é necessário que tais elementos e processos coexistam no espaço e tempo.

Os sistemas petrolíferos podem ser classificados de acordo com o grau de certeza entre a rocha geradora e os hidrocarbonetos identificados em conhecido (!), hipotético (.) e especulativo (?). Nos sistemas petrolíferos conhecidos há uma alta correlação geoquímica entre a geradora e acumulação de hidrocarbonetos. Nos sistemas hipotéticos há a confirmação da rocha geradora por dados geoquímicos, porém sem a correlação comprovada do reservatório. Já nos sistemas especulativos há evidências geoquímicas ou geofísicas de possíveis rochas geradoras ou reservatórios (MAGOON E DOW, 1994).

A Bacia do Parnaíba apresenta geração atípica de hidrocarbonetos (RODRIGUES, 1995). Neste modelo de geração, os intervalos potencialmente geradores podem sofrer influências térmicas de intrusões ígneas podendo gerar hidrocarbonetos. Já no modelo de geração convencional, esta maturidade se dá através do soterramento progressivo dos horizontes geradores atingindo a temperatura necessária para a maturação da matéria orgânica (MAGOON E DOW, 1994). Portanto, nota-se que a temperatura exerce um papel fundamental no processo de geração, seja pelo soterramento ou devido à proximidade de intrusões ígneas dos intervalos geradores.

Os principais sistemas petrolíferos atípicos da Bacia do Parnaíba são os sistemas Pimenteiras-Cabeças (!) e Pimenteiras-Poti (!) (Figura 4), sendo a rocha geradora constituída pelos folhelhos marinhos radioativos da Formação Pimenteiras e os reservatórios pelos arenitos deltaicos da Formação Cabeças e arenitos parálicos da Formação Poti (ARAGÃO, 2020).

Figura 4 - Principais sistemas petrolíferos atípicos conhecidos da Bacia do Parnaíba: Pimenteiras-Cabeças (!) e Pimenteiras-Poti (!).



Fonte: modificado de VAZ *et al*., 2007.

3.1 **Rochas geradoras, reservatórios e selantes**

A Formação Pimenteiras (Devoniano) apresenta os principais intervalos geradores da bacia (RODRIGUES, 1995; MIRANDA *et al*. ,2018). Além da principal rocha geradora, a bacia apresenta geradoras potenciais secundárias compreendendo as formações Tianguá (Siluriano) e Longá (Devoniano) (ARAÚJO, 2017). Já a Formação Codó (Cretáceo) apresenta elevados teores de COT com matéria orgânica de melhor qualidade em relação às unidades do Devoniano, porém encontra-se imatura, sem possibilidade para geração de hidrocarbonetos (RODRIGUES, 1995). Como a deposição da Formação Codó ocorreu posteriormente aos eventos magmáticos, esta formação não sofreu influência térmica das intrusivas (ARAÚJO, 2017).

Os arenitos da Formação Poti (Mesocarbonífero) e da Formação Cabeças (Devoniano) constituem os principais reservatórios da bacia (ARAGÃO, 2020). Nas áreas de produção de gás a Formação Poti apresenta 18% de porosidade e 240mD de permeabilidade, enquanto a Formação Cabeças apresenta em média 13% de porosidade e permeabilidade de 36mD (MIRANDA *et al*., 2018). A principal área de produção é conhecida como Parque dos Gaviões, localizada no centro-norte da bacia, com exploração de gás pela empresa ENEVA. Além disso, são considerados potenciais reservatórios: arenitos da Formação Itaim (Devoniano), arenitos da Formação Ipu (Siluriano), diabásios intrusivos fraturados e lentes de arenitos presentes na Formação Pimenteiras (ARAÚJO, 2017).

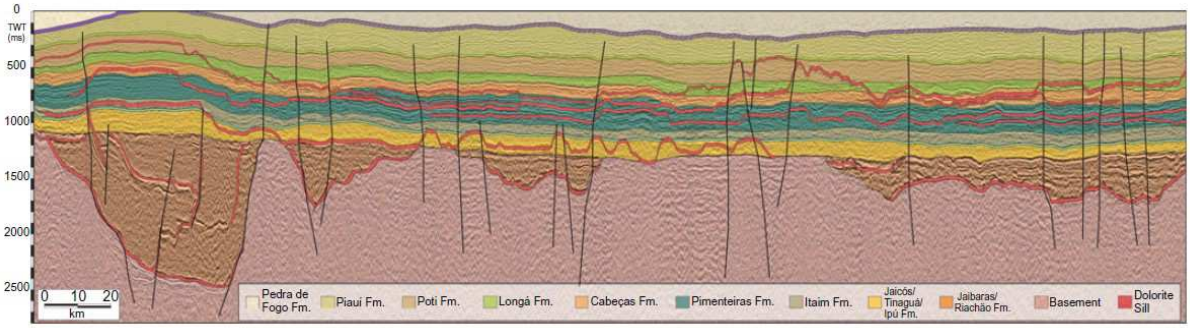
A Formação Longá constitui o selo dos reservatórios da Formação Cabeças. Possíveis reservatórios nas formações Ipu, Itaim e Piauí podem apresentar como selos, respectivamente, os folhelhos da Formação Tianguá, folhelhos da Formação Pimenteiras e evaporitos da Formação Pedra de Fogo (ARAÚJO, 2017). Além de catalisar a maturação das rochas geradoras da bacia, as intrusões ígneas também podem atuar como selantes. Fatores como a densidade de faturamento, extensão das fraturas, espessura e continuidade das soleiras são importantes para caracterização da capacidade selante das intrusivas (MIRANDA *et al.*, 2018)

As trapas presentes na bacia são variáveis, uma vez que a bacia pode ser subdivida em três domínios: setentrional, central, meridional. O domínio setentrional apresenta arcos regionais e falhas normais possivelmente relacionadas à tectônica da abertura do Atlântico Equatorial. No domínio central são encontradas estruturas relacionadas às intrusões de diabásios. Já no domínio meridional as feições estruturais estão relacionadas à tectônica transcorrente (ARAÚJO, 2017).

3.2 **Magmatismo**

As rochas intrusivas são responsáveis não só pela maturação térmica e geração de hidrocarbonetos, mas também pela formação de trapas e selos para as principais acumulações (ARAGÃO, 2020). MIRANDA *et al.* (2018) analisaram as intrusivas com base em dados de sísmica e dados de poços na porção central da bacia. Há um grupo de soleiras com espessura variando de 30 a 50 m na Formação Pimenteiras, que foi definido como o grupo responsável pela maturação térmica dos intervalos geradores. Já o segundo grupo de soleiras apresenta em torno de 150 m de espessura e ocorre em níveis mais rasos, em diferentes níveis estratigráficos. Encontra-se nas formações Poti, Longá e Cabeças, atuando como selantes e na formação de trapas (Figura 5).

Figura 5- Seção sísmica interpretada da Bacia do Parnaíba.



Nota: Soleiras (vermelho) e Formação Pimenteiras (verde escuro).

Fonte: MIRANDA *et al*., 2018.

Por meio de modelagens 1D, ARAGÃO (2020) avaliou os efeitos térmicos do magmatismo na maturação dos intervalos geradores da Formação Pimenteiras e suas implicações na geração e migração de hidrocarbonetos. As modelagens indicaram maior proporção de gás em zonas mais próximas às soleiras e maior proporção de óleo em zonas mais distantes. Em zonas com múltiplas soleiras espera-se grande volume de gás gerado pelo craqueamento secundário do óleo. Além disso, espera-se que os intervalos geradores com maior influência térmica apresentem maiores volumes de gás gerados e expelidos da formação.

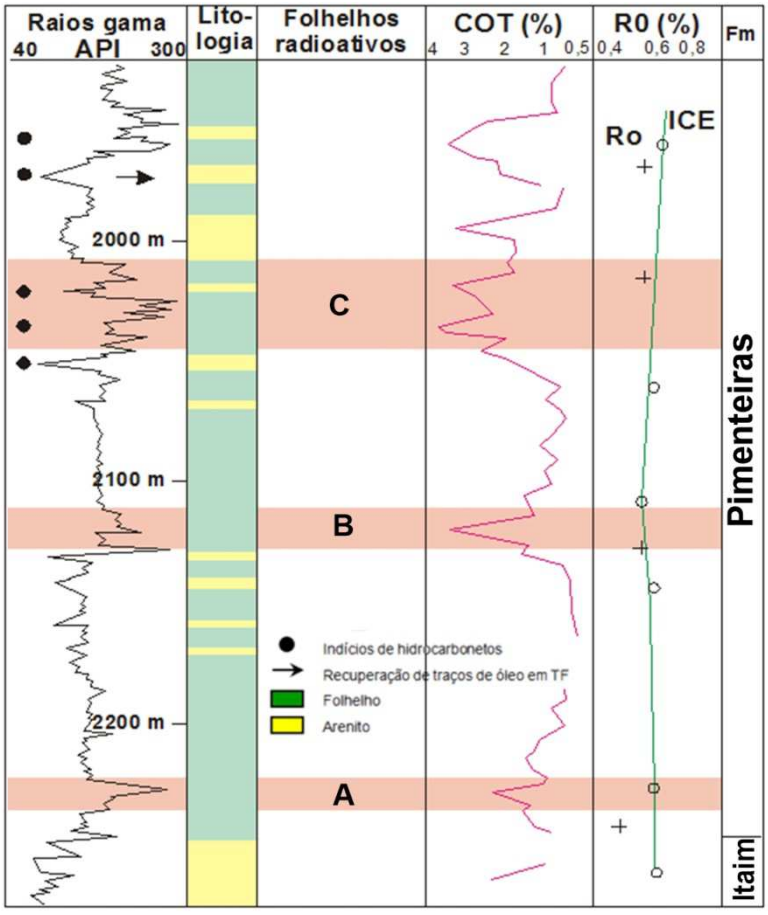
Portanto, as intrusivas apresentam grande relevância para a Bacia do Parnaíba, influenciando diversos aspectos do sistema petrolífero atípico (geração, trapa, selo, migração). Atualmente a bacia apresenta grande sucesso exploratório, com descobertas relacionadas ao sistema petrolífero atípico e representa a segunda maior produtora de gás *onshore* do país, com produção de 6.557 Mm^3/dia de gás natural, atrás apenas da Bacia de Solimões, com produção de 13.316 Mm^3/dia (ANP, 2022).

4 FORMAÇÃO PIMENTEIRAS

A Formação Pimenteiras, cuja deposição ocorreu no Devoniano, é composta por folhelhos escuros ricos em matéria orgânica, com intercalações de siltitos e arenitos (DELLA FÁVERA, 1990), depositados em plataformas dominadas por tempestades (Della Fávera, 1990; BIZZI *et al*., 2003; VAZ *et al*., 2007).

RODRIGUES (1995) identificou na Formação Pimenteiras três intervalos de folhelhos escuros, com elevada concentração de matéria orgânica, alta radioatividade, alta resistividade e baixa densidade. O autor denominou estes intervalos de "folhelhos radioativos A, B e C" (Figura 6), os quais representam os intervalos geradores de interesse neste estudo.

Figura 6 - Intervalos de folhelhos radioativos A, B, C identificados na Formação Pimenteiras no poço 9-PAF-7-MA (RODRIGUES, 1995).



Fonte: modificado de ARAÚJO, 2017.

Os folhelhos radioativos A (limite Eifeliano-Givetiano) são folhelhos cinza escuros a pretos e laminados. Encontram-se em grande parte da bacia próximo ao contato das formações Itaim e Pimenteiras. Apresentam espessura máxima em torno de 20 metros, teores de Carbono Orgânico Total (COT) variando de 1 a 3%. A matéria orgânica foi analisada por petrografia orgânica e classificada como heterogênea, constituída por uma mistura de matéria orgânica do tipo II e matéria orgânica retrabalhada e oxidada. As amostras apresentam baixos valores de índice de hidrogênio (< 400 mg HC/g COT) e no diagrama tipo van Krevelen se comportam como tipo III. São amostras termicamente pouco evoluídas. Sem considerar o efeito térmico das intrusões ígneas, este intervalo alcançou a fase inicial de geração de hidrocarbonetos, porém não foi suficiente para propiciar a geração substancial de óleo e gás (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos radioativos B (Givetiano médio) encontram-se bem definidos na parte central e norte da bacia, com espessura máxima de 20 metros na porção norte da bacia. Correspondem ao primeiro nível importante de afogamento do trato de sistema transgressivo. Depositados em condições mais profundas e distais, em relação aos folhelhos radioativos A, apresentam maior concentração e preservação da matéria orgânica. Possuem teores de COT variando de 1 a 3,5 %, com valores mais elevados na base do intervalo. No diagrama tipo van Krevelen, a matéria orgânica se comporta como tipo II e tipo III. Considerando apenas a subsidência da bacia, este intervalo possui baixo potencial para geração de hidrocarbonetos. Entretanto, ao avaliar o efeito térmico produzido pelas intrusões ígneas, apresenta possibilidades de geração. Encontra-se senil no centro da bacia, gradando para matura e imatura em direção às bordas da bacia (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos radioativos C (Frasniano) compreendem o intervalo com maior espessura (em torno de 40 metros) e com maior distribuição geográfica na bacia (RODRIGUES, 1995). Os teores de COT são mais elevados em relação aos demais intervalos, variando de 1 a 5%. Possui matéria orgânica de melhor qualidade constituída por uma mistura do tipo II e matéria orgânica retrabalhada. Este intervalo não atingiu a evolução térmica necessária para a intensa geração de hidrocarbonetos, considerando apenas a subsidência da bacia. Já pelo modelo de geração atípico, o qual considera o efeito térmico das intrusões de diabásio, foi possível identificar a região senil na porção central da bacia, gradando para matura e imatura e direção às bordas da bacia, assim como observado nos folhelhos radioativos B (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos radioativos C são correlacionáveis aos folhelhos geradores devonianos das bacias Solimões (Formação Jandiatuba) e Amazonas (Formação Barreirinha) (RODRIGUES, 1995). Representam o momento de inundação marinha máxima do

Devoniano, sendo associados ao evento anóxico global do Frasniano (RODRIGUES, 1995; RODRIGUES *et al*., 1995; STEMMANS *et al*., 2021). Neste intervalo há o predomínio dos alcanos de baixo peso molecular, aumento do índice de hidrogênio e aumento da proporção relativa de C_{27} esteranos, os quais são indicativos de predominância de algas na composição da matéria orgânica. Além disso, há maior ocorrência de matéria orgânica amorfa e dominância de microplâncton marinho em relação aos esporos. O enriquecimento em Mo, Cu, V, Pb e U e baixa abundância de Mn e Ba sugerem deposição em ambientes anóxicos (RODRIGUES *et al.,* 1995).

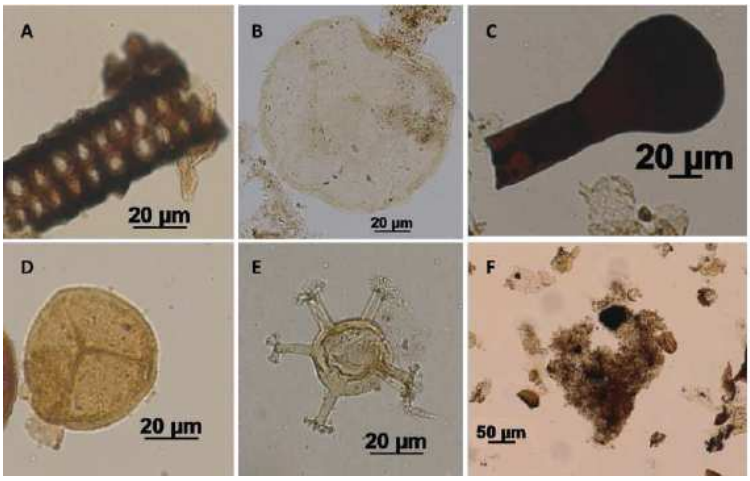
A Formação Pimenteiras representa, portanto, a principal rocha para geração de hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba, com diversos estudos relacionados à mesma. No entanto, a área sudoeste da bacia ainda apresenta escassez de poços perfurados e os trabalhos de geoquímica orgânica utilizam principalmente amostras de afloramento.

TRINDADE *et al.* (2015) realizaram o estudo de Palinofácies compreendendo as formações Itaim, Pimenteiras e Cabeças. Foi realizada a seção composta através de três poços perfurados no Estado do Tocantins, os quais atravessaram diferentes intervalos da seção Devoniana. Foram identificadas 5 associações de palinofácies, as quais refletem um aporte terrestre contínuo em sucessão marinha. No Givetiano há tendência de aumento de elementos marinhos (acritarcos, prasinófitas), sugerindo aumento progressivo do nível do mar. Além disso, há baixas razões de componentes continentais/marinhos. A maior abundância de microplâncton marinho é registrada no Frasniano, no qual sugere-se a superfície de inundação máxima com o bloom de algas *Maranhites*, indicando o aumento do nível do mar e condições anóxicas.

ZAMBRANO *et al.* (2017) avaliaram a caracterização geoquímica e paleoambiental das rochas geradoras na borda sudoeste da bacia. Foram analisadas 27 amostras da Formação Pimenteiras coletadas em dois afloramentos no estado do Tocantins. As amostras com os maiores teores de COT, no geral, estão relacionadas aos maiores teores de enxofre, situados no terço superior dos afloramentos. Apresentaram bom potencial para geração, com predominância do querogênio tipo III e secundariamente querogênios tipos II e III, indicando mistura entre matéria orgânica terrestre e marinha. A temperatura máxima obtida durante a pirólise indicou imaturidade termal das amostras. As oscilações dos conteúdos de hidrogênio, oxigênio e COT para os dois afloramentos representam diferenças nas condições paleoambientais, com as amostras do terço superior correspondendo à superfície de inundação máxima.

Por meio da geoquímica orgânica e palinofácies, ABREU *et al.* (2020) realizaram a caracterização do ambiente deposicional da Formação Pimenteiras na borda sudoeste (estado de Tocantins). Foram coletadas 21 amostras de folhelhos em afloramentos, as quais apresentaram COT variando de 0,21 % a 2,43 %. Apresentaram pobre a médio (0,41 - 6,13 mg HC/g rocha) potencial para geração de hidrocarbonetos. No diagrama tipo van Krevelen as amostras se comportaram como tipos II e III, indicando matéria orgânica de origem marinha e continental. A temperatura máxima de geração obtida na pirólise (Tmax) indicou baixa evolução térmica. A matéria orgânica predominante foi do grupo palinomorfos (35 a 70%), com grande variedade de esporos e microplânctons marinhos (acritarcos e prasinófitas) (Figura 7). O segundo grupo mais abundante foi dos fitoclastos (23 a 50%), predominantemente não opacos. A matéria orgânica amorfa ocorreu em menor proporção e em sua maioria não apresentou fluorescência. Foi observada relação inversa entre a abundância de microplâncton marinho e de esporomorfos. O predomínio de componentes orgânicos terrestres relaciona-se a regressões marinhas, enquanto o aumento de prasinófitas e acritarcos sugerem transgressões marinhas. A análise de biomarcadores saturados também indicou alternância de matéria orgânica terrestre e marinha, caracterizando um ambiente de deposição transicional.

Figura 7- Componentes orgânicos particulados da Formação Pimenteiras. A) Fitoclasto não opaco bioestruturado; B) Prasinófita (*Maranhites*); C) Zoomorfo (quitinozoário); D) Esporo; E) Acritarca; F) Matéria Orgânica Amorfa (MOA).



Fonte: ABREU *et al.*, 2020.

MARTINS *et al*. (2022) avaliaram a Formação Pimenteiras utilizando poços localizados na borda leste (estado do Piauí) e um afloramento localizado na borda sudoeste da

bacia (estado de Tocantins). A análise estratigráfica, com base nos perfis de raios gama, permitiu a identificação de duas superfícies de inundação principais de 3ª ordem, A e B, as quais correspondem respectivamente às idades Eifeliano/Givetiano e Givetiano tardio. Dentro da sequência AB foram identificadas superfícies de inundação de menor amplitude (A1 e A2). Com isso, as superfícies A, A1, A2 e B representam o limite de três sequências genéticas de 4ª ordem. Além disso, foram identificadas sequências com maiores frequências (5ª ordem). Com base nos dados de geoquímicos e de palinofácies foram identificadas na Formação Pimenteiras 4 unidades quimioestratigráficas na borda leste e 3 unidades na borda sudoeste. Foram identificadas contribuições variáveis de matéria orgânica amorfa, prasinófitas, acritarcas e esporomorfos. A associação de valores $\delta^{13}C$ mais negativos, com maior proporção de parasinófitas e acritarcos, altas razões C_{19}/C_{25} n-alcanos, C_{27}/C_{29} ααα esteranos e baixas razões hopanos/esteranos, $C_{30}R$ TPP/$C_{27}\beta\alpha S$ diasterano, indicaram maior contribuição de matéria orgânica marinha. Por outro lado, valores de $\delta^{13}C$ menos negativos, predomínio de cutículas e esporos, altas razões hopanos/esteranos, $C_{27}Tm/C_{30}$ αβ hopanos, C_{29}/C_{30} αβ hopanos e $C_{30}R$ TPP/$C_{27}\beta\alpha S$ diasterano e baixas razões C_{19}/C_{25} n-alcanos, C_{27}/C_{29} ααα esteranos indicaram maior contribuição de matéria orgânica derivada de vegetais terrestres.

SILVA SOUZA *et al.* (2022) buscaram variações no paleoambiente deposicional e na matéria orgânica da Formação Pimenteiras. As amostras foram coletadas em 16 afloramentos na borda sudoeste da Bacia do Parnaíba (estado de Tocantins). Em 24 amostras os teores de COT foram superiores a 0,5%, com máximo de 4,1%. No diagrama tipo van Krevelen a matéria orgânica se comportou predominantemente como querogênio tipo III (IH = 50 a 200 mg HC/g COT) e em menor parte como tipos II e III (IH = 200 a 300 mg HC/g COT). Através da razão C_{30}TPP/(C_{30} TPP+ C_{27} diasteranos) foram definidos dois grupos. Um grupo com COT >2,5% e razão TPP<0,5 indicando matéria orgânica de origem marinha e o segundo grupo com teores de COT <2,5% e razão TPP>0,5 indicando matéria orgânica de água doce a salobra. No diagrama ternário dos esteranos regulares C_{27}, C_{28} e C_{29} as amostras analisadas apresentaram mistura de matéria orgânica, com maior proporção do C_{29}, sugerindo maior aporte de matéria orgânica de origem terrestre.

LESSA (2021) identificou os limites das formações e definiu 12 fácies sedimentares (Quadro 1) nos testemunhos de sondagens GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO, os mesmos utilizados nesta pesquisa. Na Formação Pimenteiras predominam sete fácies sedimentares compostas por folhelhos (F1 e F2), siltitos com intercalações de arenito com variada proporção de silte e areia (AH1, AH2 e AH3) e fácies de arenitos (A1 e A2). No GASBRAS-2-RS-TO foram realizadas análises de COT em 299 amostras. Os arenitos

apresentaram 0,16 a 0,98% de COT e os intervalos referentes aos folhelhos/siltitos apresentaram valores mais elevados, com teores variando de 1,00% a 3,65%. A análise de pirólise *Rock-Eval* foi realizada apenas na porção inferior do GASBRAS-2-RS-TO, compreendendo o topo da Formação Jaicós e a Formação Itaim por completo.

A integração dos dados de COT e faciológicos (GASBRAS-2-RS-TO) permitiu a identificação de 3 ciclos deposicionais progradantes na Formação Pimenteiras (PIM-1, PIM-2 e PIM-3), sendo limitados na base por inundação marinha e apresentando anomalias nos teores de COT. Considerando os três ciclos em conjunto foi observado uma tendência retrogradante da base em direção ao topo da formação (LESSA *et al.*, 2022).

Quadro 1- Fácies sedimentares definidas para GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO.

FÁCIES	ASPECTOS DESCRITIVOS	INTERPRETAÇÃO
F1	Folhelho e siltito laminado, com intercalações eventuais de delgados níveis (milimétricos) de siltito ou arenito muito fino. Predomínio de tons cinza escuro e preto. Bioturbação ausente ou fraca.	Predomínio de decantação nas porções mais distais da plataforma (*offshore*), abaixo do NBOT, com rara e eventual ação de correntes de fundo. Condições de fundo redutoras.
F2	Folhelho e siltito laminados a maciços, de coloração cinza claro a cinza médio, intercalados com lâminas milimétricas e centimétricas de arenito muito fino, branco, laminado a maciço. Apresenta-se, em geral, moderadamente bioturbado.	Predomínio de decantação na transição entre o *shoreface* e o *offshore*, abaixo do NBON. Condições de fundo predominantemente oxidantes, com ocasionais variações para condições redutoras.
F3	Siltitos, em geral cinza-claros, maciços ou incipientemente laminados, moderada a intensamente bioturbados, com intercalações de níveis centimétricos a decimétricos de arenito muito fino a fino, laminado, maciço ou, eventualmente, apresentando HCS.	Predomínio de decantação, com registro de ação de eventos de mais alta energia (ondas e/ou correntes), na transição entre o *shoreface* e o *offshore*, entre o NBON e o NBOT. Condições de fundo predominantemente oxidantes, com ocasionais variações para condições redutoras.
AH1	Folhelho e/ou siltito laminados, com coloração cinza escura, intercalados com siltito e/ou arenito muito finos a fino de coloração cinza claro a branco, formando acamamento heterolítico lenticular. Razão Finos: Areia variando de 3:1 a 5:1. Os níveis arenosos apresentam laminações cruzadas por onda e plano-paralelas. Níveis avermelhados estão presentes. Fracamente bioturbado.	Decantação associada a processos trativos (ondas e correntes) nas porções mais distais da plataforma (*offshore*), próximo ao NBOT
AH2	Folhelho e ou/siltito fracamente laminados, com coloração cinza escura, intercalados com siltito e/ou arenito muito fino a fino de coloração cinza claro a branca, formando acamamento heterolítico lenticular a pouco ondulado. Razão Finos: Areia variando de 2:1 a 1:2. Os níveis arenosos apresentam laminações cruzadas por onda e plano-paralelas. Níveis avermelhados estão presentes. Moderadamente bioturbado.	Decantação associada a processos trativos (ondas e correntes) na transição entre o *shoreface* e o *offshore*, entre o NBON e o NBOT

AH3	Siltito fracamente laminado, com coloração cinza clara a cinza médio, intercalados com arenito muito fino a fino de coloração cinza claro a branca, formando acamamento heterolítico fláser. Razão Finos: Areia variando de 1:3 a 1:5. Os níveis arenosos apresentam Laminações cruzadas por onda e plano-paralelas. Níveis avermelhados estão presentes. Moderada a intensamente bioturbado.	Processos trativos (ondas e correntes) associados a decantação na transição entre o *shoreface* e o *offshore*, próximo ao NBON.
A1	Arenito e arenito argiloso muito fino a fino com laminações cruzadas por onda (WCL), laminações plano-paralelas e estratificação cruzada *hummocky* (HCS). Predomínio de coloração cinza claro a branco. Em geral, apresenta-se fracamente bioturbado.	Processos trativos (ondas e correntes) no *shoreface*, acima do NBON. Condições de fundo, predominantemente, oxidantes
A2	Arenito e arenito argiloso muito fino a médio, em geral, maciços/mosqueados. Predomínio de coloração cinza claro a branca, com níveis e nódulos de coloração avermelhada. Intensamente bioturbado.	Processos trativos (ondas e correntes), associados à sedimentação no *shoreface*, acima do NBON. Condições de fundo, predominantemente, oxidantes
AI1	Arenito médio a grosso, cinza, em geral, maciço e apresentando intercalações de arenito médio e siltito preto, intensamente bioturbado.	Processos trativos ocorrentes na parte *shoreface*, próximo ao NBON. Condições de fundo, predominantemente, oxidantes.
AI2	Arenito médio a grosso, acinzentado, bem selecionado, em geral, maciço, fracamente bioturbado e apresentando intercalações de arenito médio estratificado e siltito preto.	Processos trativos relacionado a sedimentação na parte *foreshore*, próximo ao NBON. Condições de fundo, predominantemente, oxidantes.
C	Conglomerado matriz suportada formado por arcabouço composto por grânulos de quartzo, em geral, subangulosos, brancos, oligomítico e uma matriz arenosa formada por areia média a grossa, acinzentada a cinza, maciça.	Processos trativos na porção distal na parte *shoreface*, acima do NBOT. Condições turbulentas de fundo.
T	Ciclos *finning up* com arenito fino a muito fino, branco, com estratificação plano-paralela na base e intercalações de arenito fino e siltito preto, intensamente bioturbado no topo.	Ocorre na transição com a *shoreface*, em uma plataforma dominada por tempestades, acima do NBOT

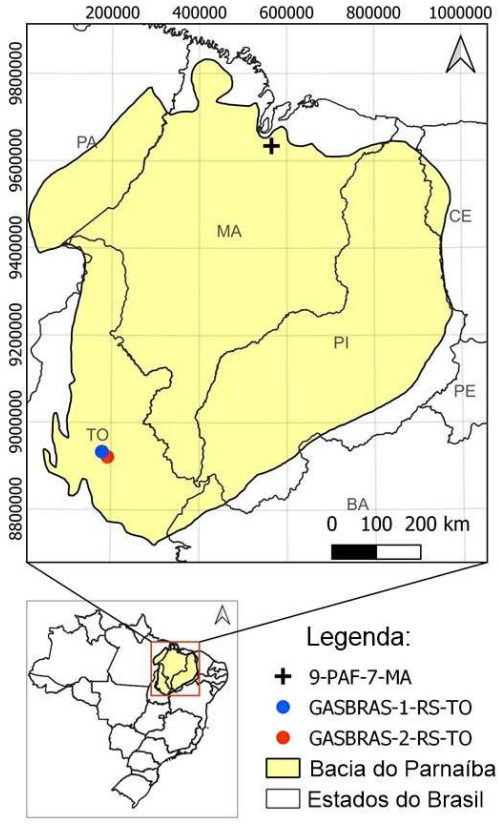
Legenda: Nível de base de ondas de tempestade (NBOT), Nível de base de ondas normais (NBON).

Fonte: LESSA, 2021.

5 **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram utilizadas amostras de dois poços com testemunhagem contínua perfurados pelo projeto GASBRAS (projeto multidisciplinar com recursos da FINEP, envolvendo diversas instituições de ensino e pesquisas nacionais, coordenado pela USP-SP). O poço GASBRAS-1-RS-TO apresenta coordenadas UTM 190614mE, 8929341mS, Zona 23L e o poço GASBRAS-2-RS-TO 191967mE, 8921176mS, Zona 23L (Figura 8), apresentando cerca de 8km entre as perfurações. Ambos estão localizados no município Rio Sono, estado do Tocantins (Brasil), na borda sudoeste da Bacia do Parnaíba. Além disso, foi utilizado o perfil de raios gama do poço 9-PAF-7-MA, perfurado pela Petrobras no estado do Maranhão, norte da Bacia do Parnaíba.

Figura 8 - Mapa de localização dos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO no estado de Tocantins e do poço 9-PAF-7-MA no estado do Maranhão.



Fonte: A autora, 2023.

O poço GASBRAS-1-RS-TO atingiu 283,8 m de profundidade, tendo perfurado a seção superior da Formação Itaim, toda a Formação Pimenteiras e a base da Formação

Cabeças. Já o poço GASBRAS-2-RS-TO atingiu 334,8 m, perfurando a porção superior da Formação Jaicós, a Formação Itaim por completo e grande parte da seção da Formação Pimenteiras. Os limites das formações foram identificados através da descrição dos testemunhos por LESSA *et al*. (2022), com correção no testemunho GASBRAS-1-RS-TO do limite da Formação Itaim e Pimenteiras de 231,0 para 230,8 m:

a) GASBRAS-1-RS-TO: Formação Itaim (283,3 a 230,8 m); Formação Pimenteiras (230,8 a 8,5 m); Formação Cabeças (8,5 a 3,5 m).
b) GASBRAS-2-RS-TO: Formação Jaicós (334,8 a 324,5 m); Formação Itaim (324,5 a 207,5 m); Formação Pimenteiras (207,5 a 15,5 m).

A coleta das amostras foi realizada a cada 50 cm nos intervalos com folhelhos escuros finamente laminados e com espaçamento de 1 a 2 m nos intervalos com coloração mais clara e bioturbados. No total, foram coletadas 184 amostras no GASBRAS-1-RS-TO e 299 amostras no GASBRAS-2-RS-TO.

As análises geoquímicas de carbono orgânico total, pirólise *Rock-Eval* e Biomarcadores foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia da UERJ. Todos os dados geoquímicos do poço GASBRAS-1-RS-TO foram gerados neste estudo. LESSA *et al*. (2022) realizaram a análise de COT para todas as amostras coletadas do GASBRAS-2-RS-TO e obteve os dados de pirólise *Rock-Eval* referente às formação Itaim e Jaicós (334,8 a 222,8 m de profundidade). Foram utilizados os dados de COT obtidos por LESSA *et al*. (2022), cujas análises também foram realizadas no LGQM. Neste estudo foram gerados os dados de pirólise referentes à Formação Pimenteiras (207,5 a 15,5 m) no poço GASBRAS-2-RS-TO, complementando o trabalho de LESSA *et al*. (2022).

Para a realização das análises geoquímicas o procedimento inicial consiste em pulverizar e peneirar as amostras em malha de 80 *mesh* (0,177 mm, fração areia fina) a fim de aumentar a superfície de contato do material a ser analisado.

Todas as amostras coletadas foram submetidas à análise de COT, o que permitiu a construção de um perfil detalhado com os dados obtidos. Este parâmetro é importante, pois serviu como referência para as demais análises geoquímicas. Para análise de pirólise foram selecionadas preferencialmente amostras com teores de COT próximos a 1% COT ou ≥1 %, uma vez que baixas concentrações de matéria orgânica não são favoráveis à geração de óleo e gás. A seleção das amostras para biomarcadores foi realizada com base nos dados de COT e de pirólise (S1 e S2). As análises de biomarcadores foram realizadas apenas no GASBRAS-1-RS-TO, devido à proximidade entre os poços. A quantidade de amostras analisadas em cada

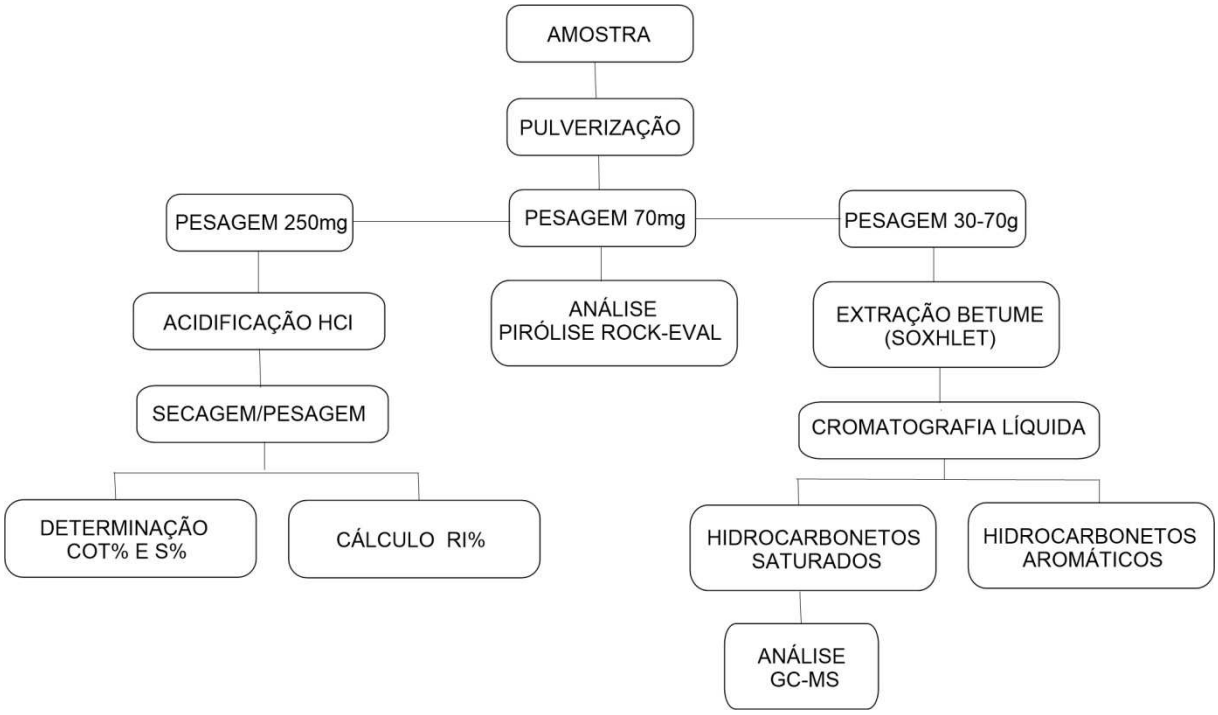
método geoquímico está indicada na Tabela 1 e as etapas realizadas estão representadas no fluxograma (Figura 9).

Tabela 1 – Número de amostras analisadas para cada método geoquímico.

Poço	Profundidade	COT	Pirólise	Biomarcadores
GASBRAS-1-RS-TO	283,8 a 11,2 m	184	110	37
GASBRAS-2-RS-TO	216,8 a 16,7 m	161	113	x

Fonte: A autora, 2023.

Figura 9 – Fluxograma com as etapas realizadas.



Fonte: A autora, 2023.

5.1 **Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI)**

A análise de carbono orgânico total permite quantificar o teor de carbono orgânico presente na rocha sedimentar. Cerca de 250 mg de sedimento pulverizado foi colocado em cadinho de cerâmica poroso e acidificado com ácido clorídrico (HCl) a 50%, por cerca de 24h, para a eliminação do carbono inorgânico. Após a eliminação da fração carbonática realizou-se a lavagem do sedimento com água destilada para retirada dos cloretos formados e para neutralizar a amostra. As amostras foram levadas a banho de luz para secagem e posteriormente foram pesadas. O resíduo insolúvel obtido após a acidificação foi submetido à combustão no analisador elementar LECO SC-632. A calibração do equipamento foi realizada utilizando um padrão certificado. Para verificar a qualidade dos dados obtidos, a cada dez amostras foi repetida a décima e a cada 20 amostras foi utilizado um padrão certificado, como forma de controle. Os valores de carbono orgânico total e enxofre total obtidos são proporcionais à quantidade de CO_2 e SO_2 liberados durante a combustão. Os resultados são expressos em porcentagens de peso em relação à amostra original.

5.2 **Pirólise *Rock-Eval***

Os dados de pirólise fornecem informações sobre a evolução térmica, tipo e qualidade da matéria orgânica presente nas amostras. Portanto, permitem a identificação de rochas geradoras. As amostras foram analisadas pelo equipamento *Rock-Eval* 6 utilizando os procedimentos descritos por ESPITALIÉ *et al.* (1985). Cerca de 70 mg de amostra pulverizada foi submetida ao aquecimento progressivo (300 a 650ºC) em atmosfera inerte, com taxa de aquecimento de 25ºC/min. Os dados obtidos são referentes aos picos S1 (hidrocarbonetos livres presente nos poros da rocha), S2 (hidrocarbonetos gerados durante o craqueamento térmico do querogênio), S3 (CO_2 liberado entre 300 e 390^{o}C durante a pirólise) e Tmax (temperatura máxima, em ^{o}C, obtida durante a pirólise e medida no topo do pico S2).

Os limites relativos utilizados para a definição do potencial gerador (Tabela 2), tipos de hidrocarbonetos gerados (Tabela 3) e grau de evolução térmica da matéria orgânica (Tabela 4) foram estabelecidos por ESPITALIÉ *et al*. (1985):

Tabela 2 - Relação entre os valores do pico S2 e o potencial de geração de hidrocarbonetos.

S2 (mg HC/g Rocha)	Potencial Gerador
< 2	Baixo
2 a 5	Moderado
5 a 10	Bom
> 10	Excelente

Fonte: ESPITALIÉ *et al*., 1985.

Tabela 3 - Relação entre os valores de IH e os tipos de hidrocarbonetos gerados.

IH (mg HC/g COT)	Hidrocarboneto gerado
< 200	Potencial para gás
200 a 300	Potencial para gás e condensado
> 300	Potencial para óleo

Fonte: ESPITALIÉ *et al*., 1985.

Tabela 4 - Relação entre Tmax e grau de evolução térmica.

Tmax	Evolução Térmica
< 440º C	Imaturo
440 a 470º C	Maturo
> 470º C	Senil

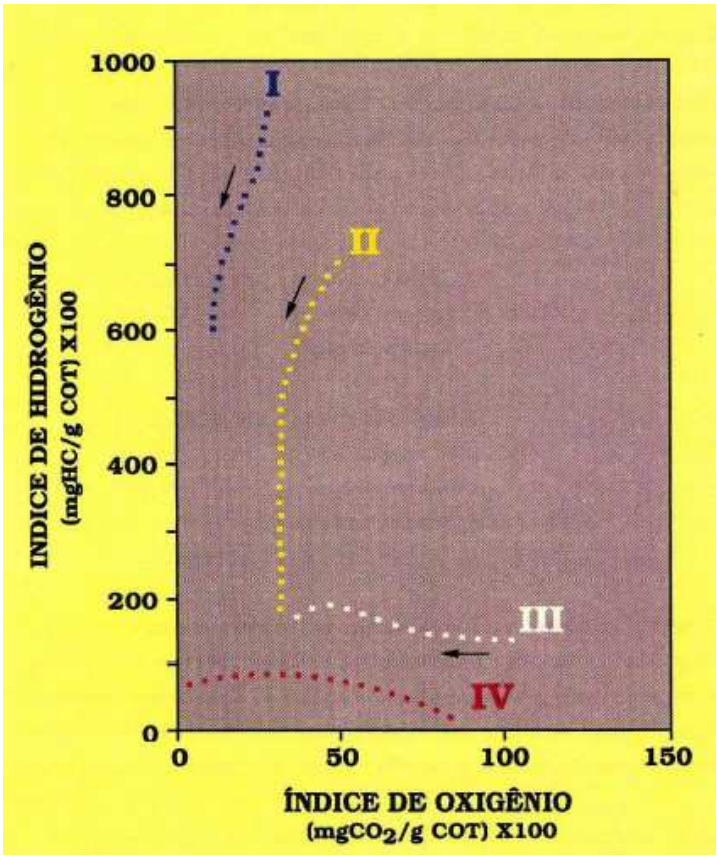
Fonte: ESPITALIÉ *et al*., 1985.

Através dos dados obtidos na pirólise e dados de COT foram calculados: Índice de Hidrogênio (IH = S2/COT x 100, em mg HC/g COT) e Índice de Oxigênio (IO = S3/COT x 100, em mg CO_2/g COT).

O diagrama tipo van Krevelen (Figura 10) permite a avaliação dos índices de hidrogênio e oxigênio, sendo possível diferenciar quatro tipos de querogênio (ESPITALIÉ *et al*., 1977; RODRIGUES, 1995). O querogênio tipo I é rico em hidrogênio (IH > 600 a 700 mg HC/g COT) e pobre em oxigênio (IO < 100 mg CO_2/g COT). É derivado de matéria orgânica algal lacustre e retrabalhada por bactérias. Apresenta elevado potencial para geração de óleo e gás. O querogênio tipo II apresenta alta proporção de hidrogênio (IH= 400 a 700 mg HC/g COT), porém inferior ao querogênio tipo I. É derivado de matéria orgânica marinha e

apresenta alto potencial para produção de hidrocarbonetos. O querogênio tipo III apresenta alta proporção de oxigênio (IO = 100 a 200 mg CO_2/g COT) e baixa proporção de hidrogênio (IH < 300 mg HC/g COT). A matéria orgânica é derivada de vegetais terrestres, sendo mais propícia à geração de gás. Apresenta menor potencial para geração de hidrocarbonetos, em relação ao querogênio tipo I e tipo II. O querogênio tipo IV representa matéria orgânica oxidada. Não apresenta potencial para geração de hidrocarbonetos.

Figura 10 – Diagrama tipo van Krevelen indicando os tipos de querogênio.



Nota: As setas indicam o aumento da maturação térmica em direção ao vértice do diagrama, o que dificulta a identificação do tipo de querogênio.
Fonte: RODRIGUES, 1995.

5.3 **Biomarcadores**

Para a análise de biomarcadores, inicialmente foi realizada a extração do betume (fração solúvel da matéria orgânica) com diclorometano (CH_2Cl_2), por 48h, utilizando o

sistema de extração *Soxhlet*. O betume obtido foi transferido para rotoevaporador e posteriormente fracionado por cromatografia líquida em hidrocarbonetos saturados e aromáticos. O fracionamento foi realizado em coluna de vidro preenchida com sílica gel (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Os hidrocarbonetos saturados foram extraídos com hexano (3,5mL/g de fase sólida) e os hidrocarbonetos aromáticos com uma solução 1:1 de hexano e diclorometano (4mL/g de fase sólida). As frações dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram concentradas por evaporação em temperatura ambiente.

Os hidrocarbonetos saturados foram analisados por cromatógrafo a gás *(Agilent* 6890) acoplado a espectrômetro de massa (*Agilent* 5973). Foi utilizada uma coluna capilar de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme de fase estacionária e hélio como gás de arraste. A análise foi realizada no modo de monitoramento seletivo dos íons (SIM), gerando os cromatogramas de massas referente aos íons m/z 85 (alcanos lineares e ramificados), m/z 191 (terpanos), m/z 217 (esteranos) e m/z 259 (diasteranos e poliprenóides tetracíclicos). Os biomarcadores foram identificados e foram calculadas razões utilizando a altura dos picos. Os hidrocarbonetos aromáticos não foram considerados neste estudo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI)

Nos testemunhos do GASBRAS-1-RS-TO foram analisadas 184 amostras (283,8 a 11,2 m de profundidade) para COT. No GASBRAS-2-RS-TO os resultados são referentes a 161 amostras (216,80 a 16,70 m de profundidade). Em ambos os poços os intervalos analisados compreendem o final da deposição da Formação Itaim e a Formação Pimenteiras.

Os perfis litológicos de ambos os testemunhos apresentam ocorrência de siltitos com proporções variáveis de silte e areia, assim como folhelhos e intercalações de arenitos. Os valores de RI, predominantemente acima de 80%, indicam que as amostras são em geral siliciclásticas. Algumas amostras apresentam dados de RI mais baixos, com valor mínimo em torno de 20% em ambos os poços, sendo indicativos da presença de siderita ($FeCO_3$).

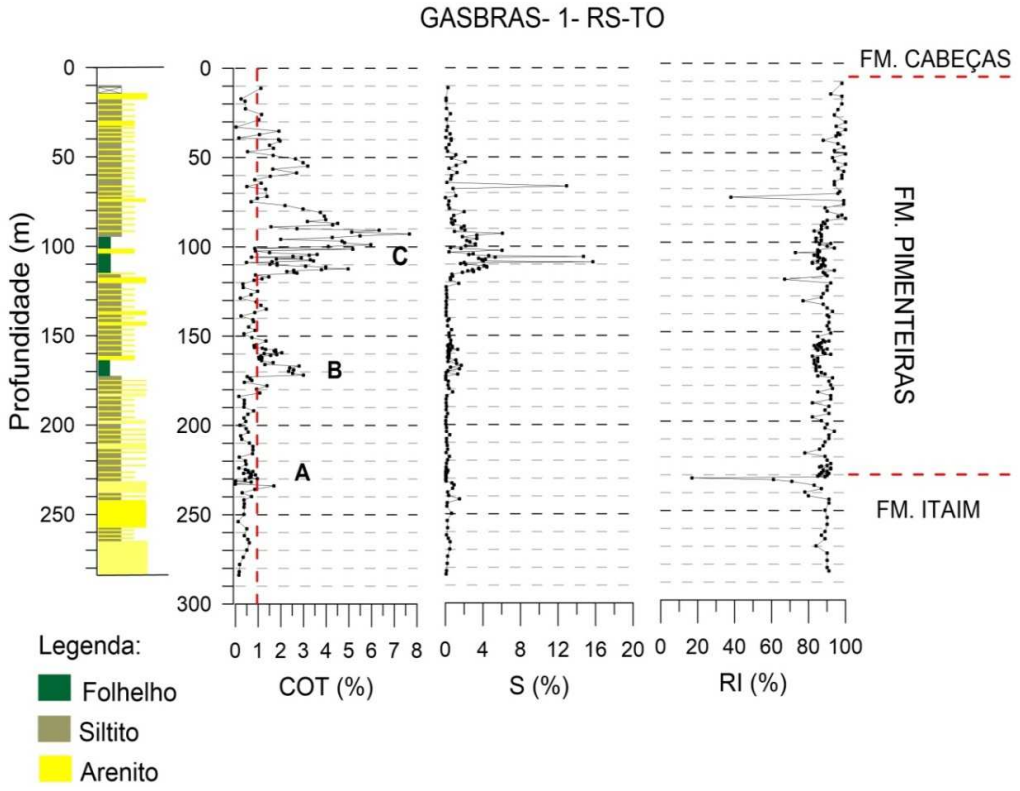
No GASBRAS-1-RS-TO os valores de COT apresentam grande variação com valor mínimo de 0,02%, valor máximo de 7,67% e média de 1,60%. São observados picos de enriquecimento em 171,8 m e 92,8 m (Figura 11), os quais correspondem, respectivamente, aos folhelhos radioativos B e C. No GASBRAS-2-RS-TO os teores de carbono orgânico total variam de 0,15 a 3,95%, com média de 1,33%. São observados níveis de enriquecimento orgânico, porém em profundidades diferentes em relação ao GASBRAS-1-RS-TO. Os folhelhos radioativos B e C correspondem, respectivamente, às anomalias presentes em 125,65 m e 67,65 m (Figura 11).

Diferentemente dos folhelhos radioativos B e C, os folhelhos radioativos A não apresentam grande oscilação nos teores de COT na área estudada. Este intervalo foi identificado logo acima do contato com a Formação Itaim, com o auxílio das descrições litológicas realizadas por LESSA *et al.* 2022.

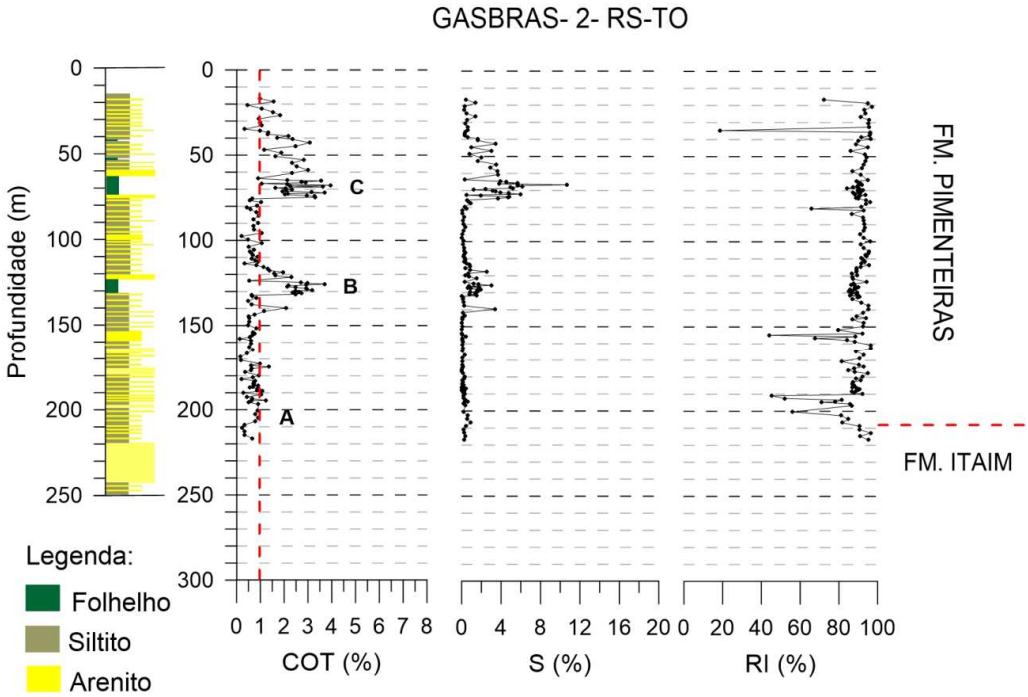
Os teores de S variam de 0,02 a 15,7% no GASBRAS-1-RS-TO e de 0,02 a 10,7% no GASBRAS-2-RS-TO (Figura 11). As anomalias de S encontram-se relacionadas aos intervalos com maior enriquecimento orgânico. São observados teores mais baixos nos folhelhos radioativos A e mais elevados associados aos folhelhos radioativos C, sugerindo condições mais redutoras, ou seja, mais propícias à preservação da matéria orgânica no aumentando dos folhelhos radioativos A para C.

Figura 11- Dados de COT, S e RI com as indicações dos folhelhos radioativos A, B e C na Formação Pimenteiras, referentes aos poços A) GASBRAS-1-RS-TO e B) GASBRAS-2-RS-TO.

A)



B)



Fonte: A autora, 2023.

6.2 **Sequências estratigráficas e eventos anóxicos**

A análise estratigráfica foi realizada segundo o modelo de CATUNEANU (2006). No GASBRAS-1-RS-TO foram observadas tendências nos dados de COT e pirólise, associados aos dados litológicos das formações atravessadas por esta sondagem. Foram identificadas uma sequência de 2ª ordem e quatro sequências de maior frequência (3ª ordem) na Formação Pimenteiras (Figura 12). Estas mesmas sequências estratigráficas também podem ser identificadas no poço GASBRAS-2-RS-TO.

DELLA FÁVERA (1990) sugeriu que a Formação Pimenteiras encontra-se inserida em uma sequência de 2ª ordem, compreendendo as formações Itaim, Pimenteiras e Cabeças. RODRIGUES (1995) identificou nos folhelhos radioativos A, B e C momentos de inundação marinha durante o Devoniano, onde os folhelhos radioativos C estariam associados ao máximo de inundação da sequência de 2ª ordem e ao evento anóxico global que ocorreu no Frasniano (Devoniano Superior).

Há a tendência geral de aumento dos teores de COT dos folhelhos radioativos A até C, sendo este último correspondente ao máximo transgressivo de 2ª ordem (Figura 12). Após este caráter transgressivo, nota-se a tendência de redução desses valores indicando um sistema progradante. Portanto, há a trangressão marinha caracterizando o Trato de Sistema Transgressivo (TST), seguida da superficie de inundação máxima no Folhelho C e posteriormente a regressão marinha com a progradação dos sedimentos no Trato de Sistema de Nível Alto (TSNA).

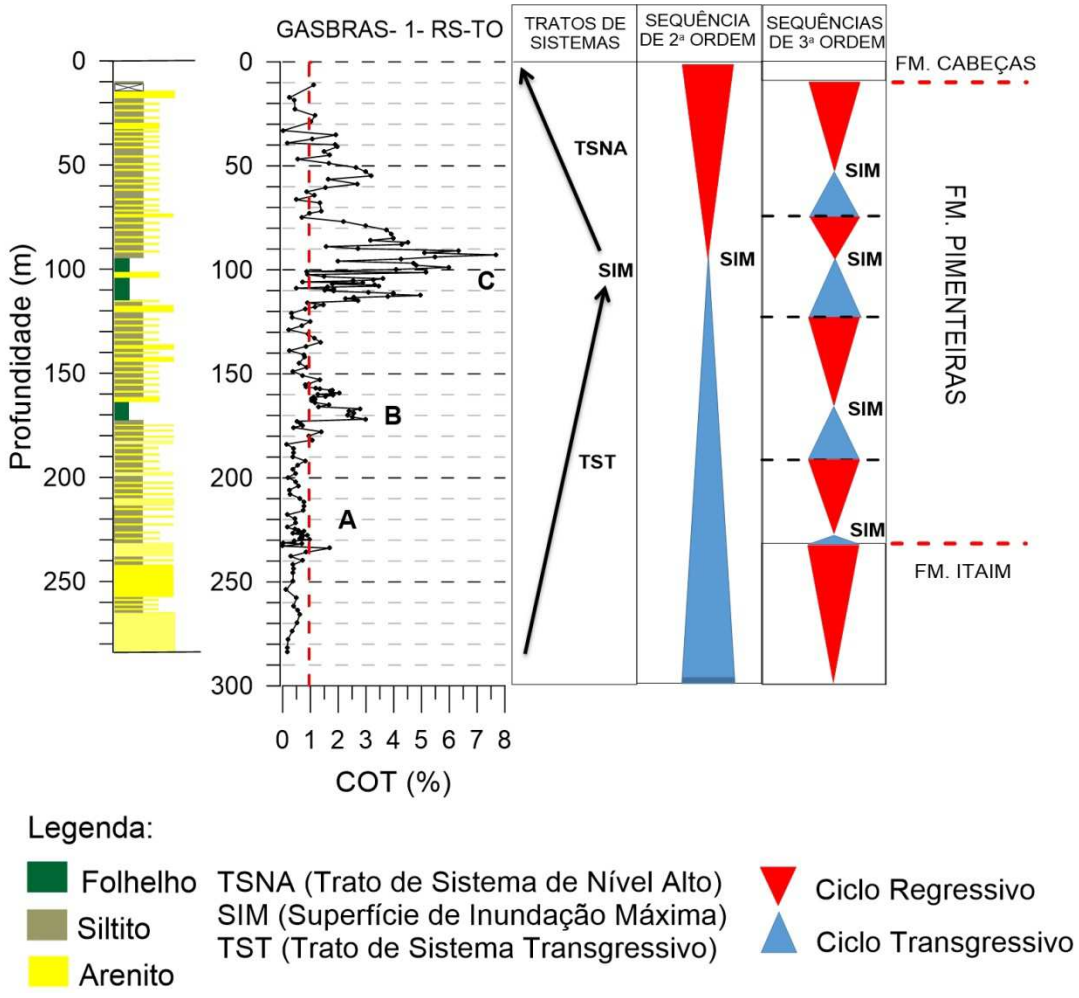
Além disso, foram identificadas sequências deposicionais de 3ª ordem com momentos de inundação marinha nos folhelhos radioativos A, B e C caracterizados pelo aumento dos teores de COT no ciclo transgressivo, atingindo a Superfície de Inundação Máxima (SIM) e com diminuição dos teores de carbono orgânico no ciclo regressivo (Figura 12).

MARTINS *et al*. (2022) identificaram duas superfícies de inundações principais de 3ª ordem (A e B), através de perfis de raios gama de poços perfurados na região leste. Estas superfícies correspondem às idades Eifeliano/Givetiano (folhelhos radioativos A) e Givetiano tardio (folhelhos radioativos B). Apesar dos folhelhos radioativos A não apresentarem grandes oscilações dos teores de COT na região sudoeste, este intervalo foi identificado como superfície de inundação de 3ª ordem, apresentando melhor registro em outras regiões da bacia.

Os sedimentos correspondentes à máxima inundação de 2ª ordem depositaram-se no Frasniano, associado a um evento anóxico/disóxico global, o qual favoreceu a preservação da

matéria orgânica. Por estarem relacionados a um evento de ocorrência global, os folhelhos radioativos C da Bacia do Parnaíba podem ser correlacionados a outros folhelhos devonianos marinhos de bacias paleozoicas brasileiras, como a Formação Barreirinha, Membro Abacaxis (Bacia do Amazonas) e Formação Jandiatuba (Bacia do Solimões), as quais são importantes rochas geradoras. Já as sequências de 3ª ordem identificadas, as quais apresentam anomolias na concentração de matéria orgânica e oscilação nos teores de S sugerem períodos disóxicos de caráter regional, os quais propiciaram a preservação da matéria orgânica, podendo indicar intervalos com potencial para geração de hidrocarbonetos.

Figura 12 – Unidades estratigráficas no poço GASBRAS-1-RS-TO.



Fonte: A autora, 2023.

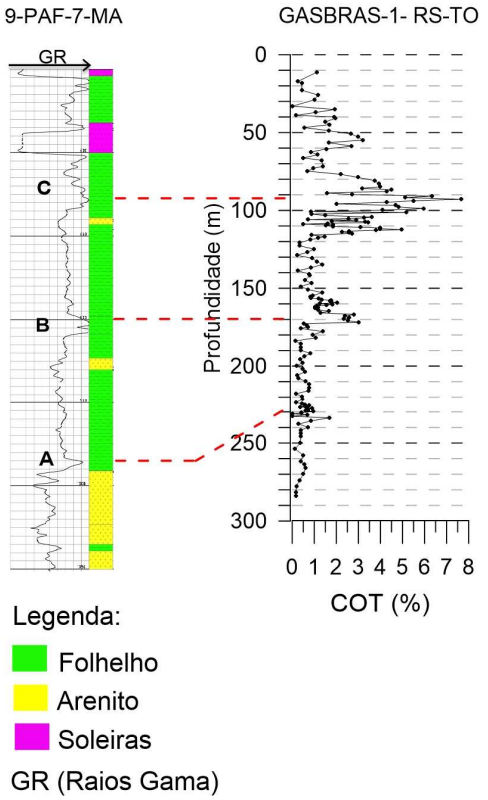
6.3 **Correlação dos folhelhos radioativos**

6.3.1 Correlação poço 9-PAF-7-MA x poço GASBRAS-1-RS-TO

Para exemplificar a correlação dos folhelhos radioativos na Bacia do Parnaiba foram selecionados dois poços: 9-PAF-7-MA na região norte da bacia e o GASBRAS-1-RS-TO na região sudoeste (Figura 8).

No perfil de raios gama do poço 9-PAF-7-MA são observados picos de radioatividade correspondentes aos folhelhos radioativos A, B, C descritos por RODRIGUES (1995) (Figura 13). O perfil de raios gama mede a radioatividade natural das rochas, devido à presença de elementos radioativos como U, K e Th. Os folhelhos radioativos apresentam valores elevados de radioatividade devido ao conteúdo de argila e enriquecimento orgânico. Logo, estes intervalos com picos de radioatividade podem ser correlacionados aos horizontes com teores relativamente elevados de COT no poço GASBRAS-1-RS-TO. Portanto, os folhelhos radioativos identificados na porção norte da Bacia do Parnaíba estendem-se por uma grande área, estando presentes inclusive na porção sudoeste da bacia.

Figura 13 – Perfil de raios gama do poço 9-PAF-7-MA perfurado no norte da bacia do Parnaíba e sua correlação com os intervalos com alta concentração de matéria orgânica na área sudoeste (poço GASBRAS-1-RS-TO).



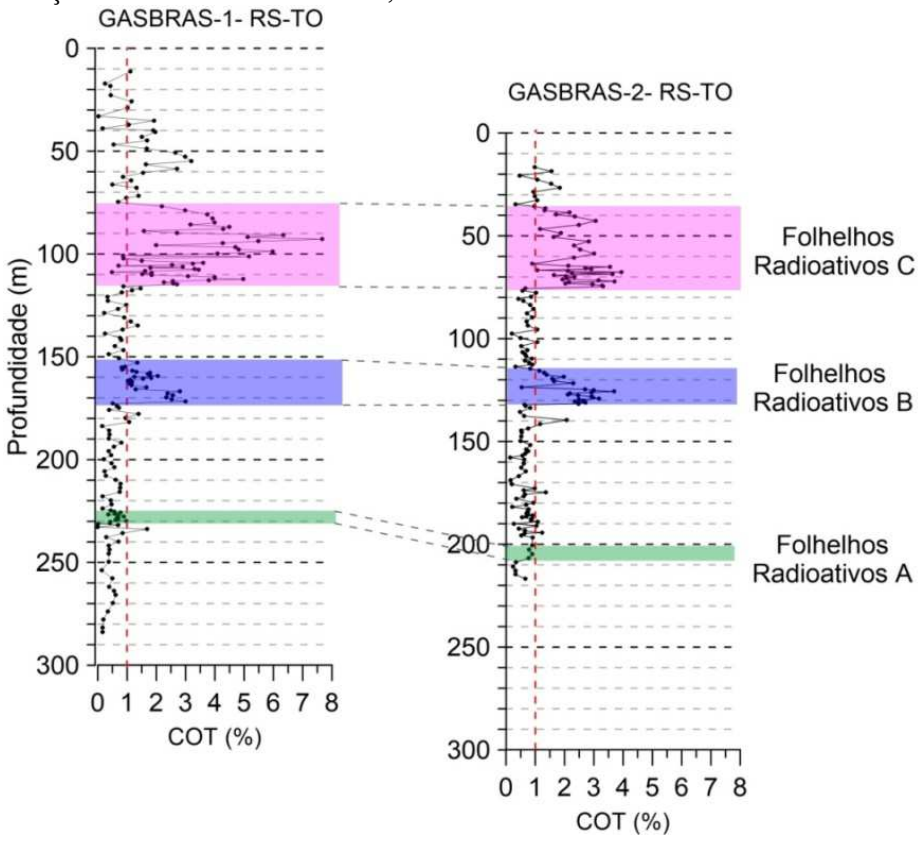
Fonte: A autora, 2023.

6.3.2 Correlação poço GASBRAS-1-RS-TO x poço GASBRAS-2-RS-TO

A identificação dos folhelhos radioativos foi realizada com base nas anomalias dos teores de COT e oscilações dos teores de S. As descrições litológicas dos testemunhos realizadas por LESSA *et al.* (2022) foram utilizadas de forma complementar.

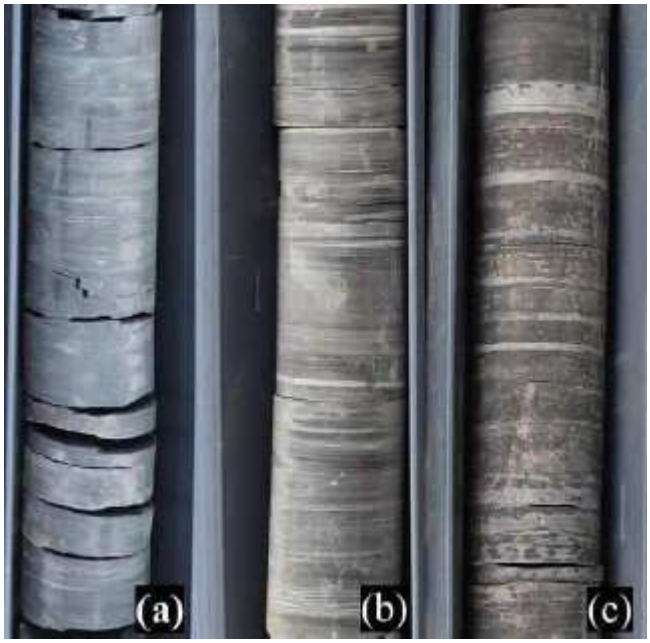
A correlação dos folhelhos radioativos entre os poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO mostra que os folhelhos radioativos A correspondem ao intervalo menos espesso e com menor concentração de matéria orgânica. Os folhelhos radioativos B tendem a apresentar maiores teores na base do intervalo, enquanto os folhelhos radioativos C representam o intervalo mais espesso e com os maiores teores de COT (Figura 14). Os intervalos representativos dos folhelhos radioativos dos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO encontram-se, respectivamente, nas Figuras 15 e 16.

Figura 14 - Correlação entre os intervalos potencialmente geradores de GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO. Identificação dos folhelhos radioativos A, B e C.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 15 – Intervalo representativo dos folhelhos radioativos no poço GASBRAS-1-RS-TO. a) Folhelho A em 230,8 m; b) Folhelho B em 164,7 m; e c) Folhelho C em 106,5 m.



Fonte: LESSA, 2021.

Figura 16 – Intervalo representativo dos folhelhos radioativos no poço GASBRAS-2-RS-TO. a) Folhelho A em 203,8 m; b) Folhelho B em 127,8 m; e c) Folhelho C em 67,8 m.

Fonte: LESSA, 2021.

6.4 **Unidades quimioestratigráficas e avaliação da qualidade da matéria orgânica**

Utilizando os dados de COT e pirólise *Rock-Eval* (S1, S2 e IH) foram definidas seis unidades quimioestratigráficas (Unidades 1 a 6) para a Formação Pimenteiras nos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO (Figuras 17 e 18).

A Unidade 1 se encontra no contato com a Formação Itaim, possui cerca de 5 m de espessura em ambos os poços e corresponde aos folhelhos radioativos A, em contraste com os arenitos do topo da Formação Itaim. É representada por 2 amostras no GASBRAS-1-RS-TO e 3 amostras no GASBRAS-2-RS-TO. Na região sudoeste não representa um intervalo de grande interesse em termos de geração, pois apresenta teores de COT abaixo de 1%, variando de 0,37 a 0,97% no GASBRAS-1-RS-TO e de 0,78% a 0,9% no GASBRAS-2-RS-TO (Figuras 17 e 18). O intervalo apresenta baixo potencial para geração de gás (Figuras 19 e 20). Os dados de S2 variam de 0,58 a 2,13 mg HC/g Rocha (GASBRAS-1-RS-TO) e 0,49 a 1,06 mg HC/g Rocha (GASBRAS-2-RS-TO). O índice de hidrogênio apresenta valores entre 74,4 a 219,6 mg HC/g COT (GASBRAS-1-RS-TO) e 63 a 118 mg HC/g COT (GASBRAS-2-RS-TO) (Figuras 17, 18, 19 e 20).

A Unidade 2 pode ser separada da Unidade 1 pela ausência de folhelhos radioativos e por ser um intervalo mais síltico. É representada por 10 amostras no GASBRAS-1-RS-TO e 25 amostras no GASBRAS-2-RS-TO, com intervalos com cerca de 50 m e 70 m de espessura, respectivamente. Os teores de COT variam de 0,4 a 1,39 % (GASBRAS-1-RS-TO) e de 0,53 a 2,07% (GASBRAS-2-RS-TO), com predomínio dos teores abaixo de 1% em ambos os poços (Figuras 17 e 18). Apresenta predominantemente baixo potencial para geração de gás (Figuras 19 e 20). Os valores de S2 variam de 0,54 a 2,43 mg HC/g Rocha (GASBRAS-1-RS-TO) e 0,49 a 5,52 mg HC/g Rocha (GASBRAS-2-RS-TO). Os valores de IH oscilam de 117,4 a 212,8 mg HC/g COT (GASBRAS-1-RS-TO) e 43 a 406 mg HC/g COT (GASBRAS-2-RS-TO) (Figuras 17, 18, 19 e 20).

A Unidade 3 é constituída por 17 amostras no GASBRAS-1-RS-TO e 23 amostras no GASBRAS-2-RS-TO. Compreende intervalo com cerca de 20 m de espessura em ambos os poços e corresponde aos folhelhos radioativos B. É facilmente distinguida da Unidade 2 por seus valores mais elevados de COT, com teores variando de 0,85 a 3,0% de COT no GASBRAS-1-RS-TO e 0,53 a 3,69% de COT no GASBRAS-2-RS-TO. Os maiores teores encontram-se na base do intervalo, com tendência de diminuição em direção ao topo do

intervalo (Figuras 17 e 18). Apresenta moderado a bom potencial para geração de gás e condensado (Figuras 19 e 20). Os dados de S2 encontram-se entre 0,64 e 7,26 mg HC/g Rocha (GASBRAS-1-RS-TO) e entre 1,11 e 7,83 mg HC/g Rocha (GASBRAS-2-RS-TO). Os dados de IH apresentam variação de 74,8 a 484,5 mg HC/g COT (GASBRAS-1-RS-TO) e IH de 98 a 294 mg HC/g COT (GASBRAS-2-RS-TO) (Figuras 17, 18, 19 e 20).

A Unidade 4 é constituída por 10 amostras no GASBRAS-1-RS-TO e 16 amostras no GASBRAS-2-RS-TO, em intervalo com cerca de 40 m de espessura em ambos os poços. Apresenta variação de 0,87 a 1,47% de COT (GASBRAS-1-RS-TO) e 0,45 a 1,07% de COT (GASBRAS-2-RS-TO), com predomínio de amostras com baixos teores de COT (<1%) (Figuras 17 e 18). Apresenta baixo a moderado potencial para geração de gás e condensado (Figuras 19 e 20). Possui valores de S2 entre 1,01 a 3,54 mg HC/g Rocha (GASBRAS-1-RS-TO) e 0,54 a 3,05 mg HC/g Rocha (GASBRAS-2-RS-TO). Os valores de IH variam de 103,4 a 260,3 mg HC/g COT (GASBRAS-1-RS-TO) e 100 a 285 mg HC/g COT (GASBRAS-2-RS-TO) (Figuras 17, 18, 19 e 20).

A Unidade 5 é representada por 45 amostras no GASBRAS-1-RS-TO e 37 amostras no GASBRAS-2-RS-TO, com cerca de 40 m de espessura, correspondendo aos folhelhos radioativos C. Constitui a unidade mais espessa e com os teores de COT mais elevados e com oscilação ao longo do intervalo. No GASBRAS-1-RS-TO os teores variam de 0,71 a 7,67% de COT e no GASBRAS-2-RS-TO de 0,9 a 3,95% de COT (Figuras 17 e 18). Apresenta moderado a bom potencial para geração de gás (Figuras 19 e 20). Os valores de S2 também apresentam grande oscilação, com valor mínimo de 0,18 e valor máximo de 8,39 mg HC/g Rocha (GASBRAS-1-RS-TO) e variando de 0,68 a 6,67 mg HC/g Rocha (GASBRAS-2-RS-TO). Os valores de IH encontram-se entre 28,4 a 178,9 mg HC/g COT (GASBRAS-1-RS-TO) e 64 a 233 mg HC/g COT (GASBRAS-2-RS-TO) (Figuras 17, 18, 19 e 20).

A Unidade 6 representa a última unidade da Formação Pimenteiras. É sobreposta pela Formação Cabeças no GASBRAS-1-RS-TO e no GASBRAS-2-RS-TO apresenta seção incompleta, uma vez que não apresenta o contato com a formação sobrejacente nos testemunhos e possui intervalo com menor espessura em relação ao poço GASBRAS-1-RS-TO. No GASBRAS-1-RS-TO é composta por 19 amostras em intervalo com cerca de 60 m de espessura e no GASBRAS-2-RS-TO por 8 amostras em intervalo com 20 m de espessura. Apresenta teores entre 0,43 e 3,19% de COT no GASBRAS-1-RS-TO, com tendência de diminuição dos valores em direção ao topo do intervalo. No GASBRAS-2-RS-TO apresenta variação de 0,94 a 1,83% de COT (Figuras 17 e 18). Apresenta baixo potencial para geração

de gás (Figuras 19 e 20). Os valores de S2 variam de 0,16 a 2,84 mg HC/g Rocha (GASBRAS-1-RS-TO) e de 0,94 a 2,93 mg HC/ g Rocha (GASBRAS-2-RS-TO). Os dados de IH apresentam oscilação de 35,2 a 127,1 mg HC/g COT (GASBRAS-1-RS-TO) e de 88 a 188 mg HC/g COT (GASBRAS-2-RS-TO) (Figuras 17, 18, 19 e 20).

O diagrama tipo van Krevelen (Figura 21) indica que as amostras se comportam como tipo II (matéria orgânica marinha), tipo III (matéria orgânica terrestre) e tipo IV (matéria orgânica oxidada), porém com valores de IH relativamente baixos (< 300 mg HC/g COT). ZAMBRANO *et al.* (2017), ABREU *et al.* (2020), ANDRADE *et al*. (2020), SILVA SOUZA *et al.* (2022) também indicaram através dos dados de pirólise, querogênio dos tipos II e III, em amostras de afloramento da Formação Pimenteiras na borda sudoeste.

TRINDADE *et. al* (2015) realizaram a análise de palinofácies da seção devoniana utilizando 3 poços que perfuram seções distintas. Representa o único trabalho, até então, que também utilizou amostras de testemunhos da Formação Pimenteiras na região sudoeste. Com isso, foi possível correlacionar as unidades quimioestratigráficas dos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO com os dados palinofaciológicos obtidos pelos autores. As amostras correspondentes às Unidades 1, 2, 4 e 6 apresentaram predomínio de matéria orgânica terrestre. As amostras correspondentes à Unidade 3 apresentaram mistura de matéria orgânica marinha e terrestre, enquanto as amostras correspondentes à Unidade 5 apresentaram predomínio de matéria orgânica marinha. Isso sugere que os baixos valores de IH nas amostras das Unidades 3 e 5, dos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO, são devido à oxidação da matéria orgânica marinha.

Dentre as seis unidades quimioestratigráficas definidas para o GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO, as Unidades 3 e 5 apresentam anomalias nos teores de carbono orgânico e representam os melhores intervalos em termos de potencial para geração de hidrocarbonetos. A Unidade 3 apresenta moderado a bom potencial para geração de gás e condensado e possui matéria orgânica de qualidade superior (IH < 300 mg HC/g COT) em relação à Unidade 5 (IH < 200 mg HC/g COT), a qual apresenta moderado a bom potencial para geração de gás (Figuras 19 e 20). Essa diferença na qualidade da matéria orgânica possivelmente se deve à maior proporção de matéria orgânica marinha oxidada na Unidade 5.

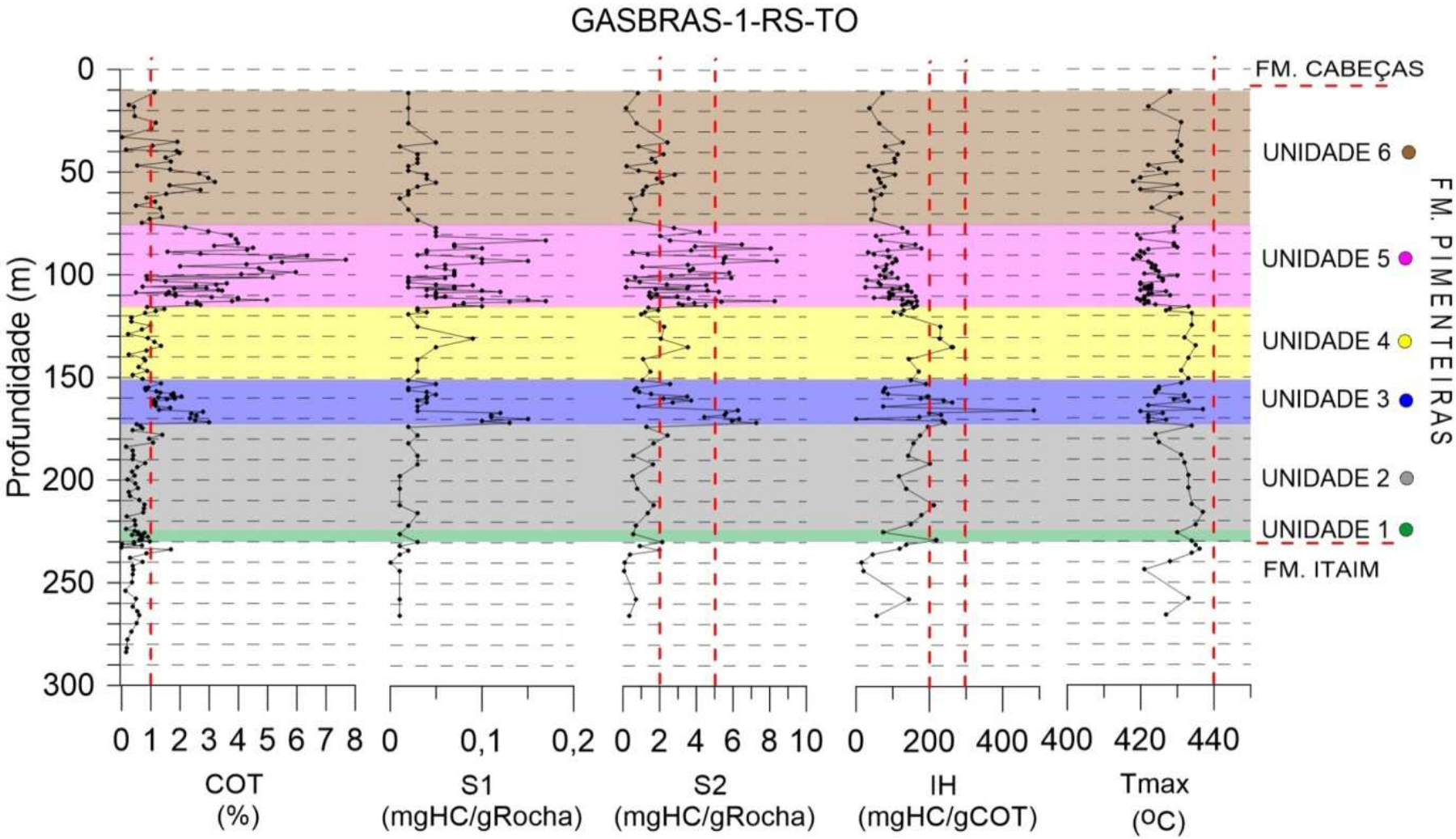
Além disso, na Unidade 5 são observadas duas tendências nas relações COT x S2 e COT x IH, identificadas como X e Y, que sugerem dois grupos distintos de matéria orgânica no poço GASBRAS-1-RS-TO (Figuras 19 e 20). A tendência X é composta em grande parte por amostras entre 104,3 a 87,8 m de profundidade. Apesar de apresentarem os maiores teores

de COT da unidade, essas amostras possuem menores valores de S2 e IH, em relação à tendência Y, indicando matéria orgânica com menor potencial de geração e de qualidade inferior.

Com base na análise faciológica, nota-se que as amostras que compõem as duas tendências são representadas pelas seguintes fácies, em comum: F1, AH1 e AH2 (Quadro 1). A tendência X diferencia-se por apresentar fácies mais arenosas (A2). Com deposição entre pós-praia e face de praia, a fácies A2 representa depósitos de alta energia com retrabalhamento sedimentar devido à ação de ondas e fluxos combinados de tempestades (LESSA, 2021). Por outro lado, a tendência Y não apresenta os níveis de arenitos e as estruturas de marcas de ondas observadas na tendência X, representando fácies relativamente mais distais.

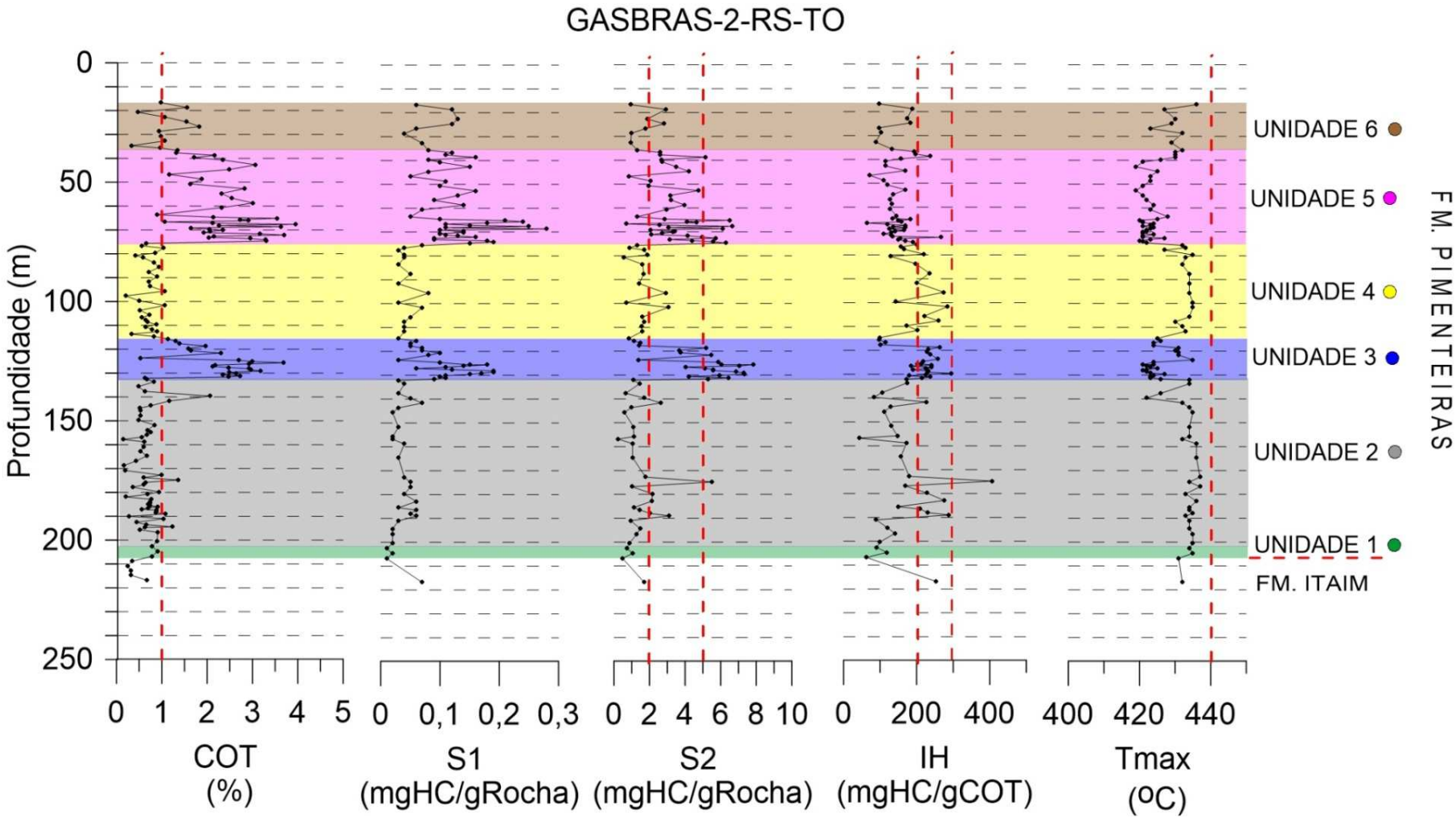
MUSSA *et al*. (2021) analisaram diversos poços distribuídos na bacia e observaram que a região sul apresenta menor potencial de geração de hidrocarbonetos em relação à região norte e central da bacia, as quais apresentam condições mais anóxicas. Na região central da bacia, onde há exploração de gás, o principal intervalo gerador são os folhelhos radioativos C, com maiores teores de carbono orgânico e melhor qualidade da matéria orgânica (RODRIGUES, 1995). Na região sudoeste, onde foram perfurados os poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO, os folhelhos radioativos C (Unidade 5) estão mais próximos da área fonte. Com isso, recebem maior carga sedimentar e matéria orgânica derivada das progradações, diferentemente dos folhelhos radioativos C da porção central da bacia, que foram depositados em condições mais distais e com menor influência da fonte sedimentar. Portanto, neste estudo o intervalo dos folhelhos radioativos B foi considerado o melhor intervalo para geração de hidrocarbonetos na região sudoeste, por apresentar melhor qualidade da matéria orgânica (IH).

Figura 17 - Unidades quimioestratigráficas definidas na Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO.



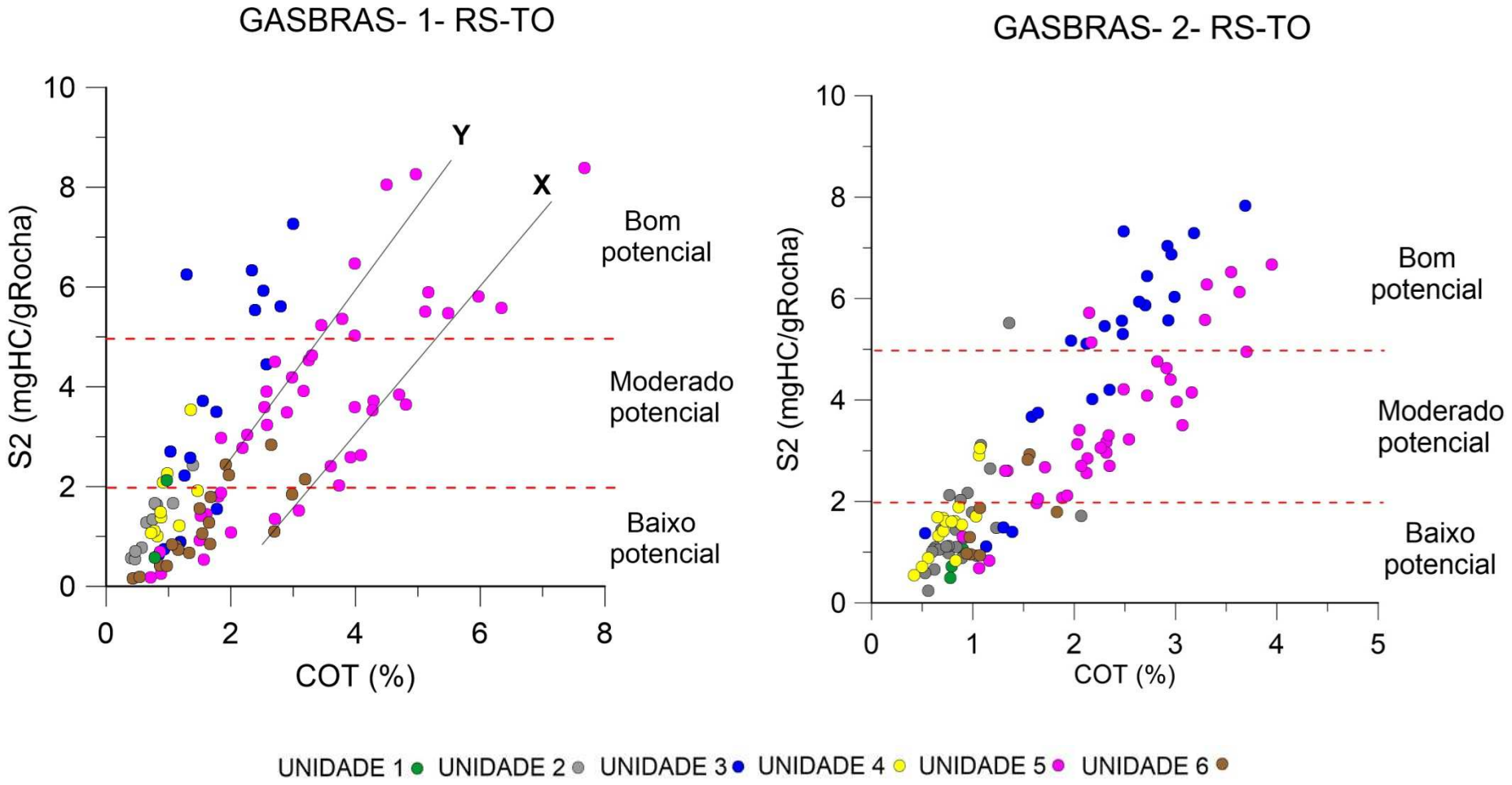
Fonte: A autora, 2023.

Figura 18 - Unidades quimioestratigráficas definidas na Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-2-RS-TO.



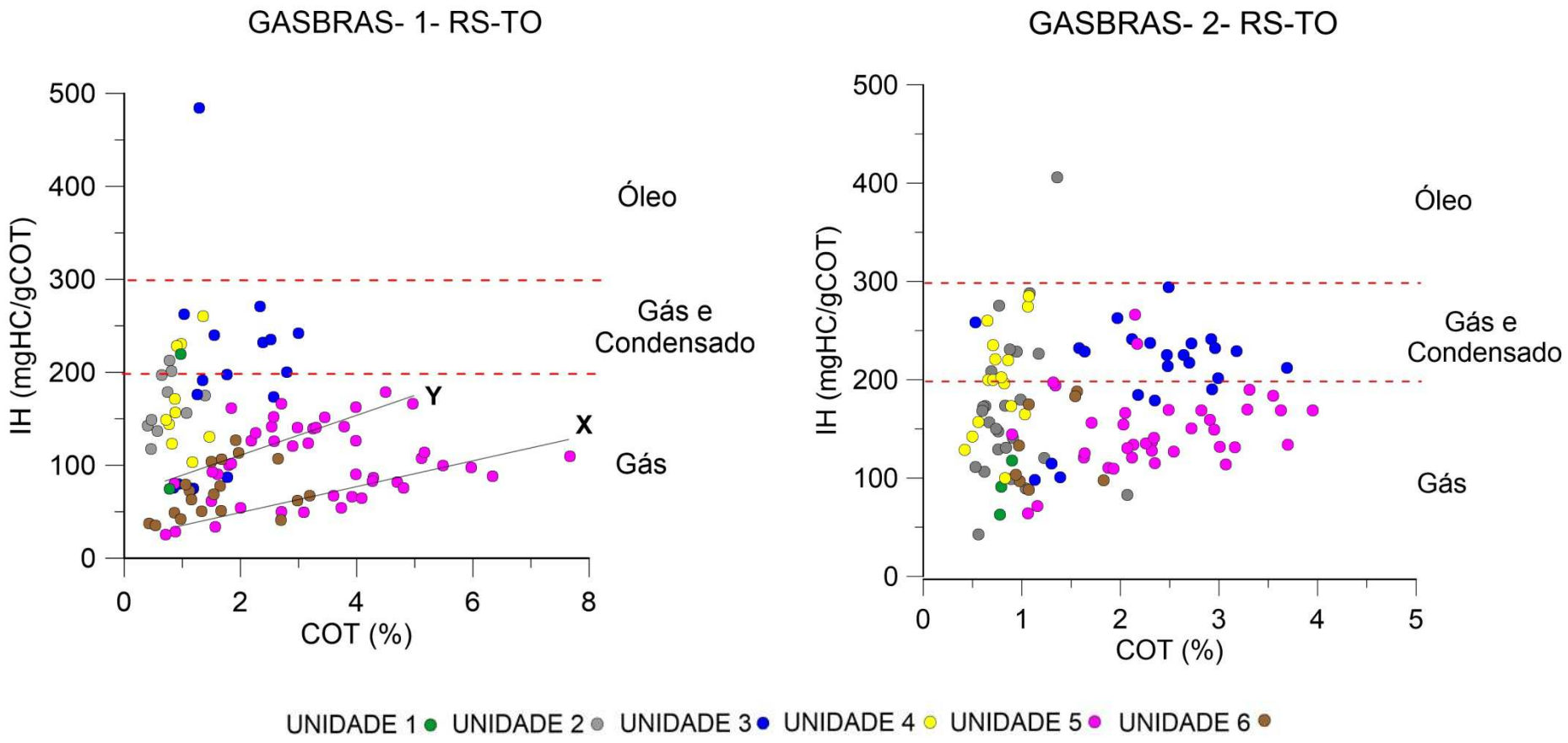
Fonte: A autora, 2023.

Figura 19- Relação COT x S2 das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras, nos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO.



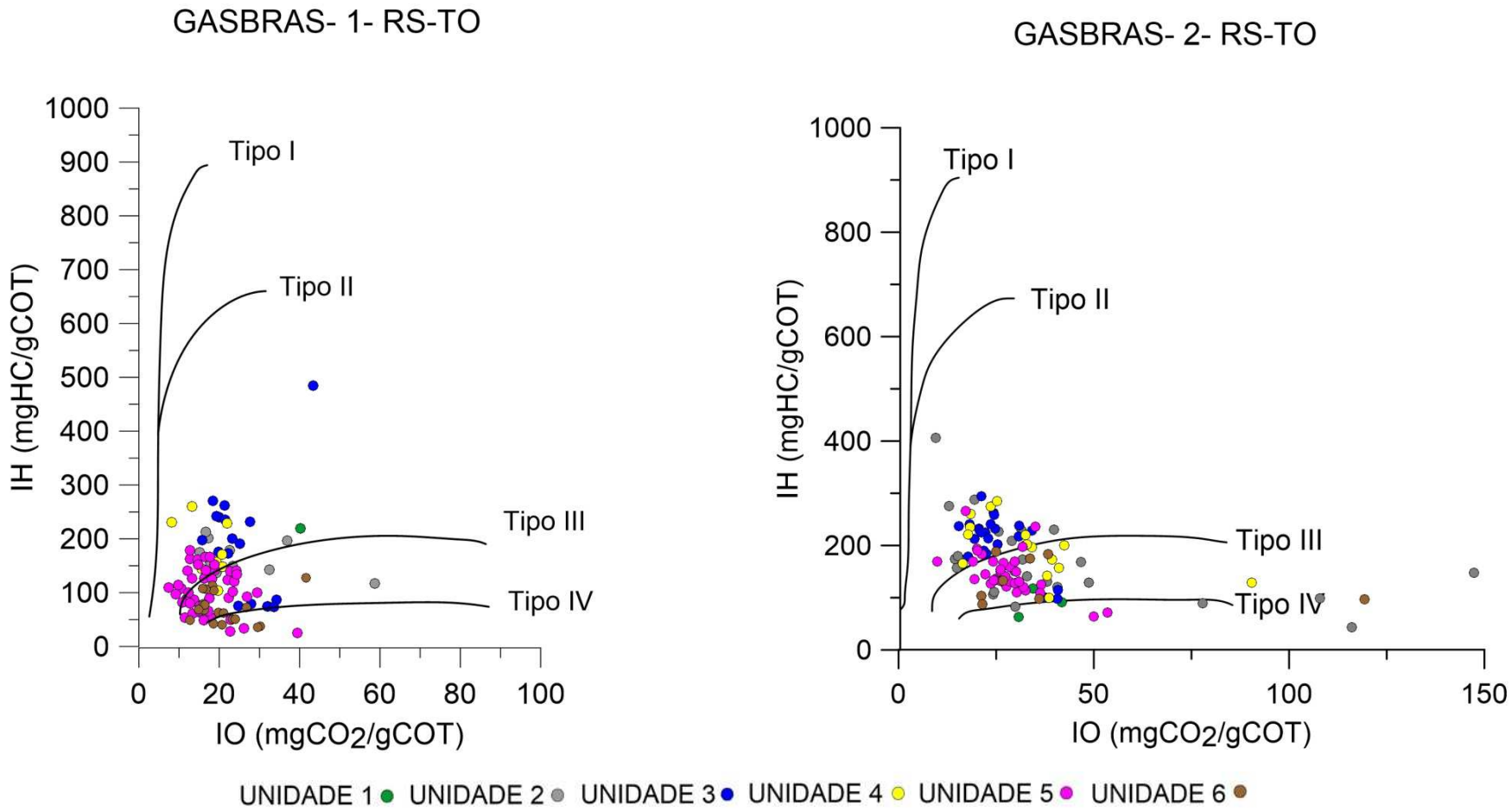
Fonte: A autora, 2023.

Figura 20- Relação COT x IH das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras, nos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 21- Diagrama tipo van Krevelen indicando os tipos de querogênio para as unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras, nos poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO



Fonte: A autora, 2023.

6.5 **Maturação Térmica**

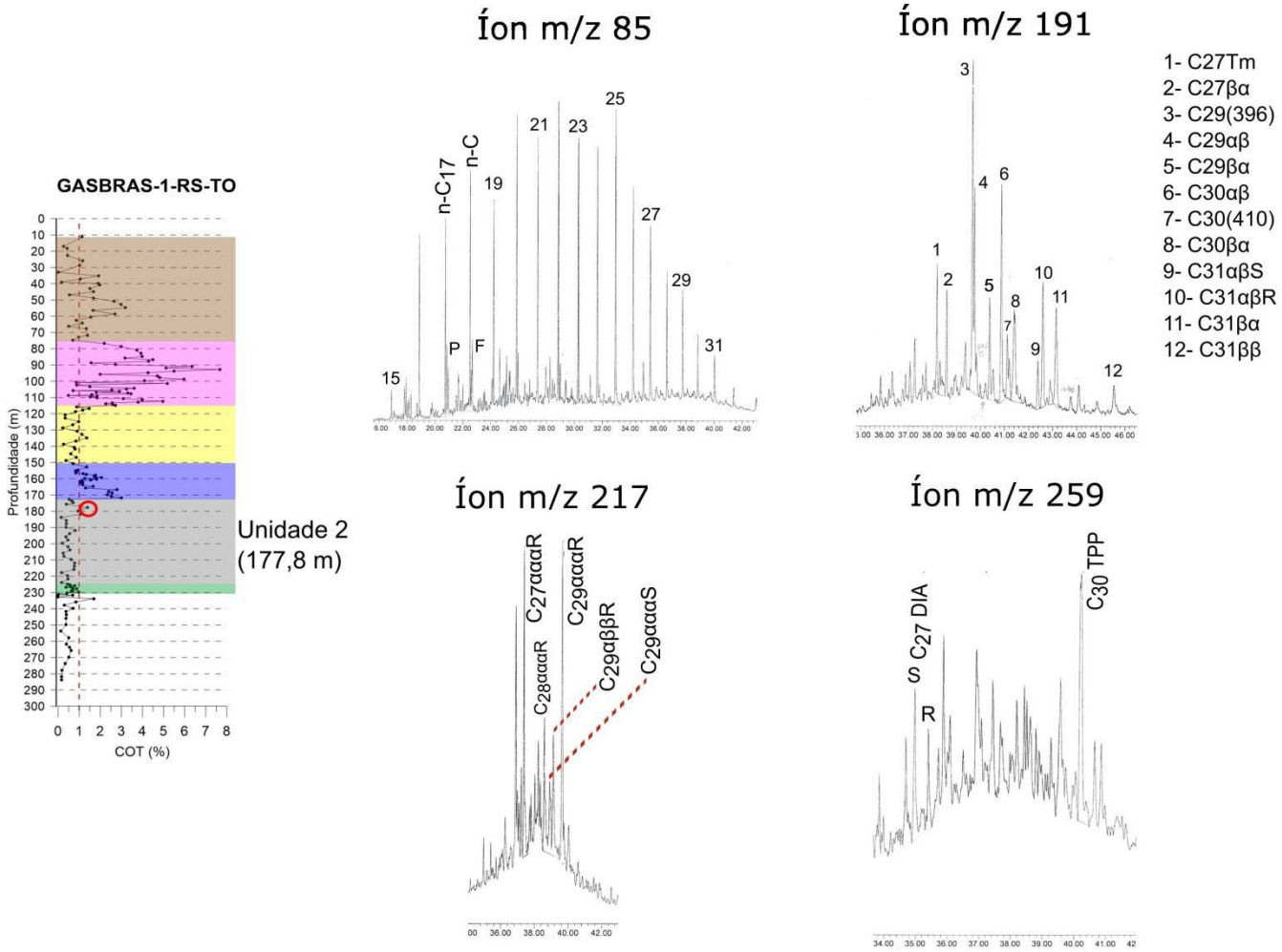
Os dados de temperatura máxima obtidos durante a pirólise (Tmax) e a presença e abundância de determinados biomarcadores fornecem informações sobre a maturação térmica da matéria orgânica.

Em ambos os poços, os valores de Tmax não ultrapassaram 437^{o}C (Figuras 17 e 18), corroborando os dados de ZAMBRANO *et al*. (2017), ANDRADE *et al*. (2020), STEEMANS *et al.* (2021), os quais indicaram imaturidade termal na borda sudoeste.

A razão C_{29} ααα S/(S+R) esteranos, com valores entre 10 e 20% (Tabela 5), indica que as amostras analisadas são termicamente pouco evoluídas. A presença de compostos insaturados nos cromatogramas m/z 191 (terpanos), como C_{29}(396) e C_{30} (410), elevada proporção dos moretanos (C_{27}, C_{29}, C_{30}, C_{31}βα) e elevada proporção do C_{31}αβR em relação aos epímeros C_{31}αβS, são outros indicativos de imaturidade termal. Nos cromatogramas do íon m/z 217 (esteranos) observa-se maior proporção dos compostos αααR, que são mais instáveis termicamente, em relação aos compostos αααS (Figuras 22, 23, 24, 25 e 26). Os compostos citados também foram identificados nos cromatogramas obtidos por MARTINS *et al*. (2022).

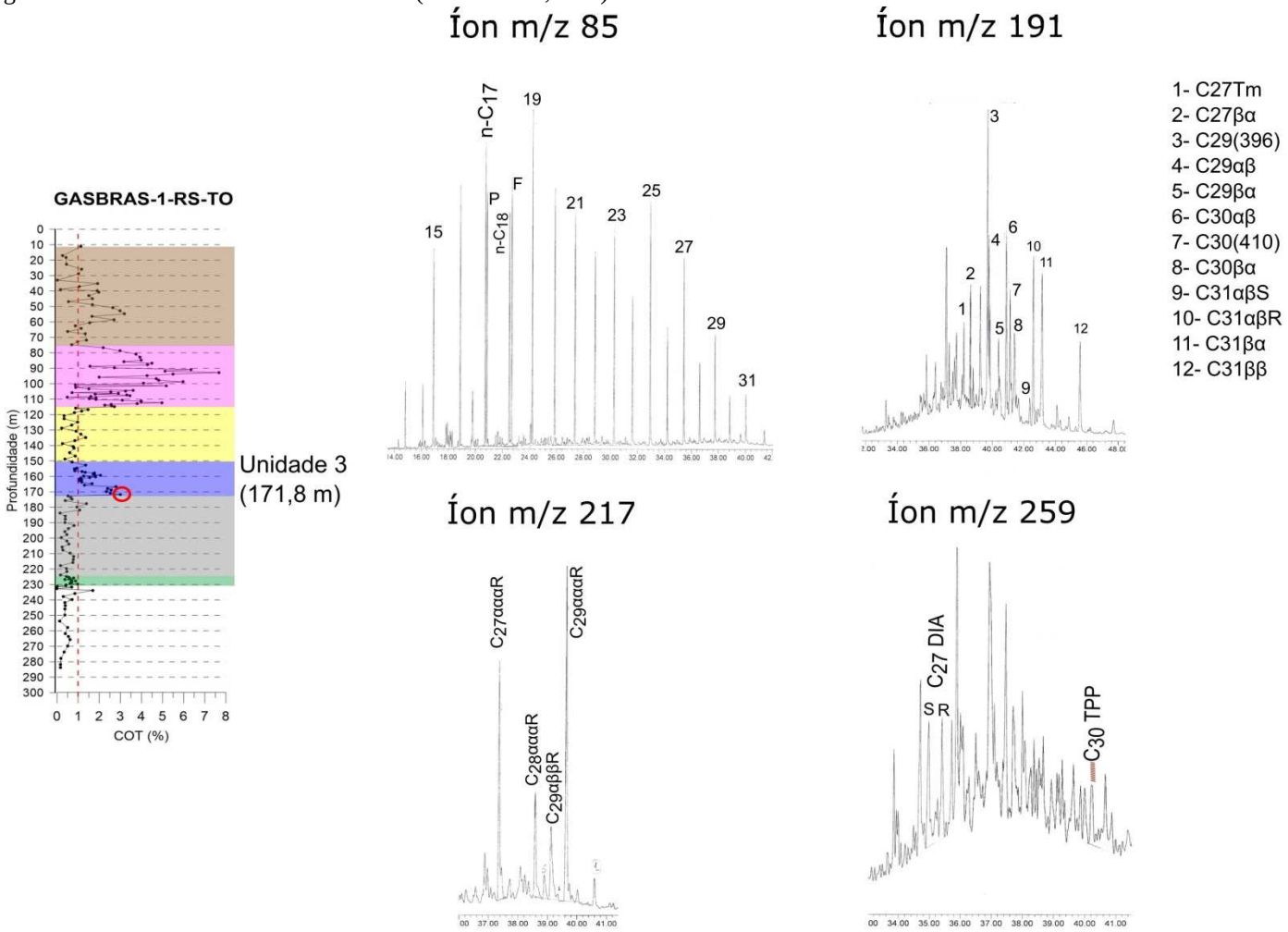
Portanto, as amostras da Formação Pimenteiras não atingiram a temperatura necessária para a maturação da matéria orgânica na borda sudoeste. Ressalta-se que não foram observadas intrusões ígneas nas seções analisadas.

Figura 22 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 2 (amostra 177,80 m).



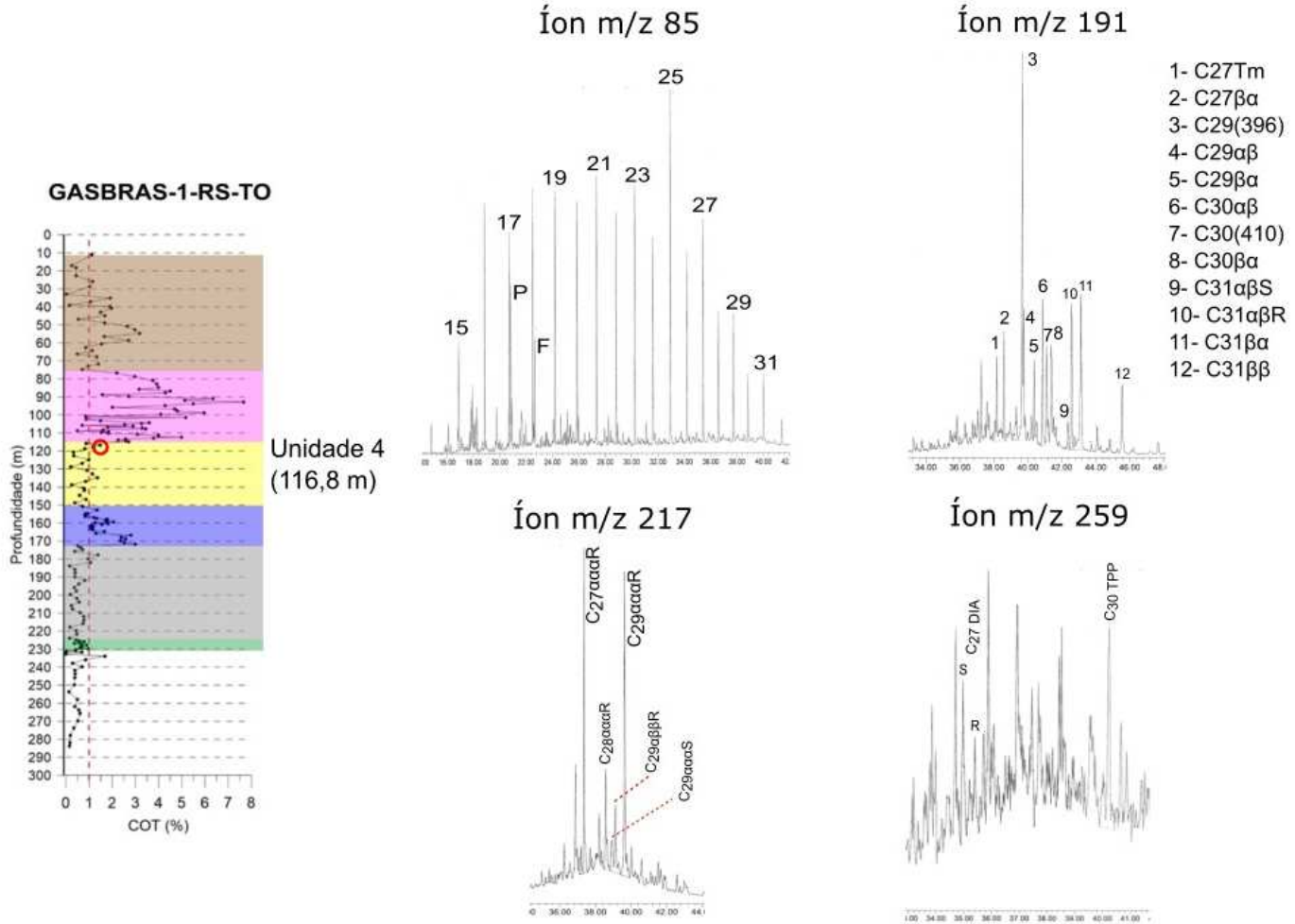
Fonte: A autora, 2023.

Figura 23 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 3 (amostra 171,80 m).



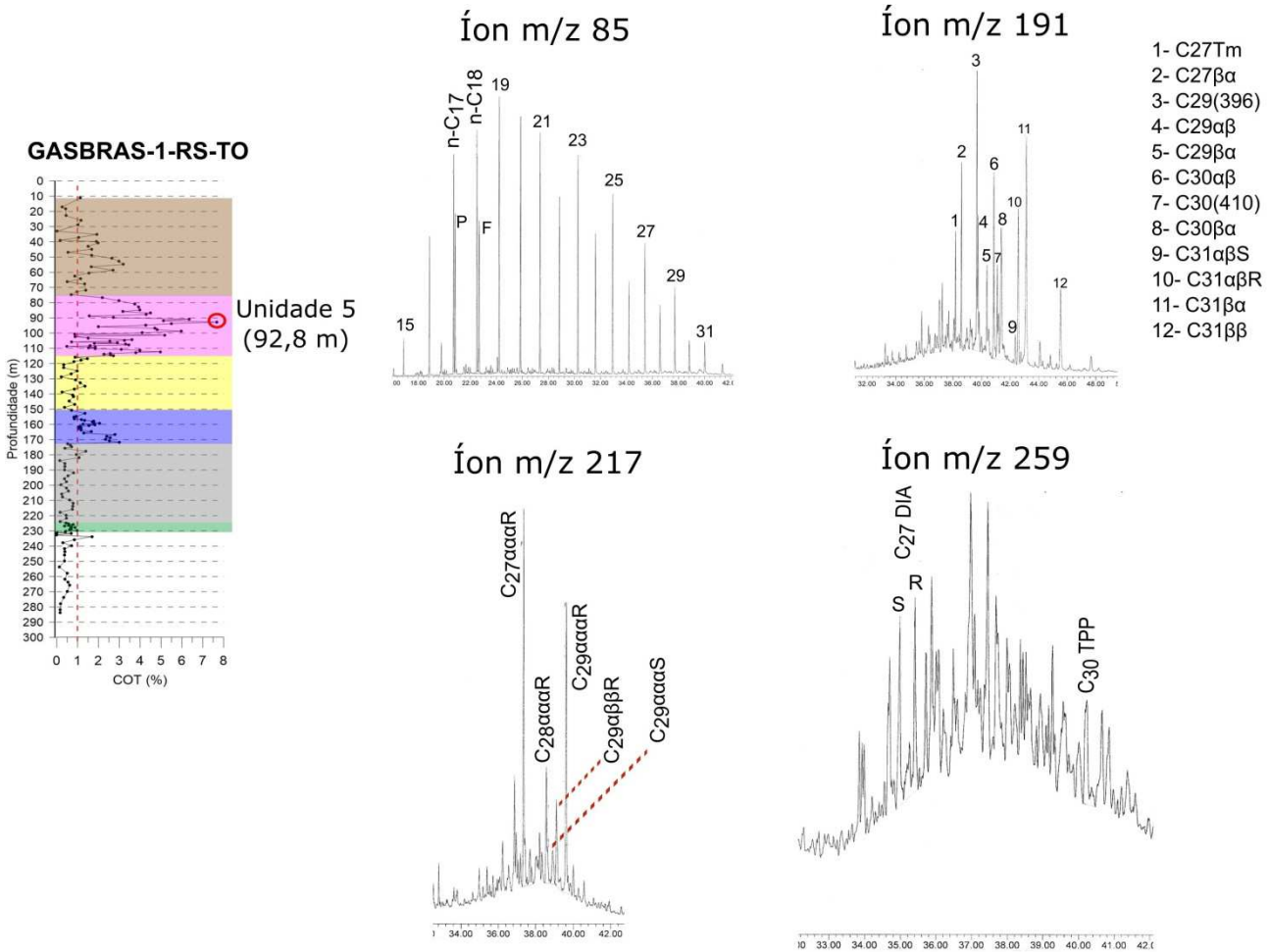
Fonte: A autora, 2023.

Figura 24 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 4 (amostra 116,8 m).



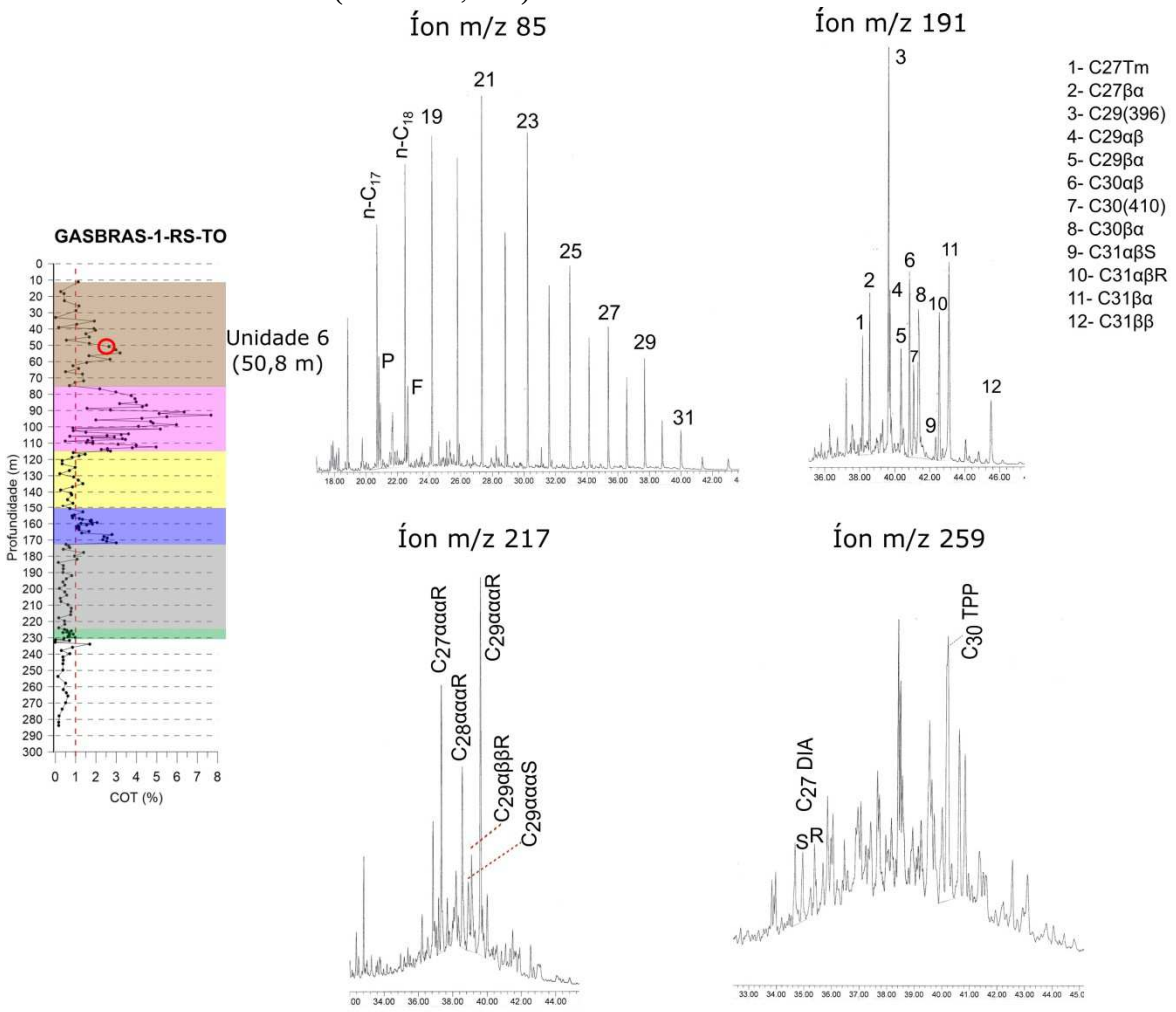
Fonte: A autora, 2023.

Figura 25 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 5 (amostra 92,80 m).



Fonte: A autora, 2023.

Figura 26 – Cromatogramas de massas referentes à Unidade 6 (amostra 50,80 m).



Fonte: A autora, 2023.

6.6 **Biomarcadores**

As análises dos biomarcadores saturados forneceram os cromatogramas de massas, nos quais foram identificados alcanos lineares e ramificados (íon m/z 85), terpanos (íon m/z 191), esteranos (íon m/z 217) e diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (íon m/z 259) (Figuras 22, 23, 24, 25 e 26). Foram analisadas 37 amostras no poço GASBRAS-1-RS-TO (Tabela 5), as quais auxiliaram na interpretação sobre o tipo de matéria orgânica, maturidade térmica e condições de oxirredução do ambiente de deposição.

Tabela 5 - Razões dos biomarcadores saturados (poço GASBRAS-1-RS-TO).

Unidades (Fm.Pimenteiras)	Prof. (m)	COT (%)	n-C_{17}/ n-C_{25}	P/ n-C_{17}	F/ n-C_{18}	Hop/ Est	TPP/ DIA	C_{27}Tm/ C_{30}αβ hop	C_{29}αβ / C_{30}αβ hop	C_{30}βα/ C_{30}αβ	C_{27}ααα**R**/ C_{29}ααα**R**	C_{27} (%)	C_{28} (%)	C_{29} (%)	C_{29}ααα (S/S+R)(%)
6	11,2	1,12	0,92	0,45	0,25	7,92	3,08	0,61	0,73	0,8	0,78	35	20	45	18
6	35,2	1,92	0,9	0,36	0,23	3,73	3,69	0,58	0,86	0,82	0,86	38	18	44	11
6	43,1	1,5	0,64	0,57	0,27	3,28	4,08	0,59	0,9	0,86	0,76	34	20	46	10
6	48,8	1,67	0,88	0,55	0,29	3,49	5,39	0,62	0,94	0,76	0,82	36	21	43	11
6	50,8	2,65	1,21	0,46	0,27	4,7	3,84	0,55	0,88	0,81	0,93	39	20	41	15
6	54,8	3,19	0,31	0,48	0,29	3,87	2,25	0,62	0,83	0,79	0,83	37	19	44	13
6	58,7	2,7	0,36	0,6	0,38	3,72	2,23	0,5	0,76	0,86	0,89	38	19	43	11
6	60,5	1,54	0,93	0,26	0,33	1,19	0,66	0,68	0,78	0,7	1,11	45	14	41	7,5
5	78,8	2,98	0,93	0,64	0,49	1,76	1,07	0,54	0,75	0,91	1,11	46	13	41	8
5	84,8	3,99	0,91	0,56	0,46	2	0,94	0,61	0,9	0,88	0,76	37	14	49	13
5	86,8	4,5	0,91	0,55	0,39	2,34	1,05	0,59	0,87	0,94	0,81	38	15	47	8
5	90,8	6,34	0,76	0,78	0,44	3,45	1,07	0,53	0,8	0,89	1	42	15	42	12
5	92,8	7,67	1,22	0,73	0,63	1,25	0,53	0,65	0,74	0,71	1,29	48	15	37	10
5	93,8	5,49	0,69	0,9	0,69	1,26	0,62	0,69	0,76	0,75	1,03	44	14	42	10
5	96,8	4,7	0,45	1,02	0,53	1,82	0,67	0,57	0,7	0,77	0,93	42	13	45	8
5	99,8	4,09	0,48	0,87	0,43	2,04	0,52	0,56	0,8	0,81	1,1	45	14	41	12
5	100,8	0,86	0,42	0,39	0,2	2,11	0,44	0,66	0,81	0,43	0,91	41	15	44	13
5	104,3	3,6	0,75	0,52	0,79	2,25	0,66	0,45	0,7	0,64	0,93	40	18	42	13
5	105,3	2,54	1,01	0,72	0,91	1,69	0,48	0,46	0,62	0,71	0,93	41	16	43	9
5	106,8	1,8	1	0,67	0,98	1,96	0,4	0,49	0,61	0,53	0,85	38	17	45	10
5	109,3	1,84	0,73	0,68	0,93	1,41	0,37	0,46	0,54	0,56	0,79	35	25	48	8
5	110,8	3,09	0,96	0,83	0,81	1,06	0,35	0,5	0,72	0,61	0,75	37	14	49	7
5	112,3	4,97	2	1,36	1,98	0,58	0,15	0,6	0,79	0,47	0,8	38	14	48	11
5	112,8	3,79	1,09	0,96	0,96	1,08	0,42	0,51	0,64	0,57	0,82	39	14	47	7
5	113,8	2,26	1,3	0,75	0,71	1,46	0,56	0,44	0,63	0,46	0,69	35	14	51	7

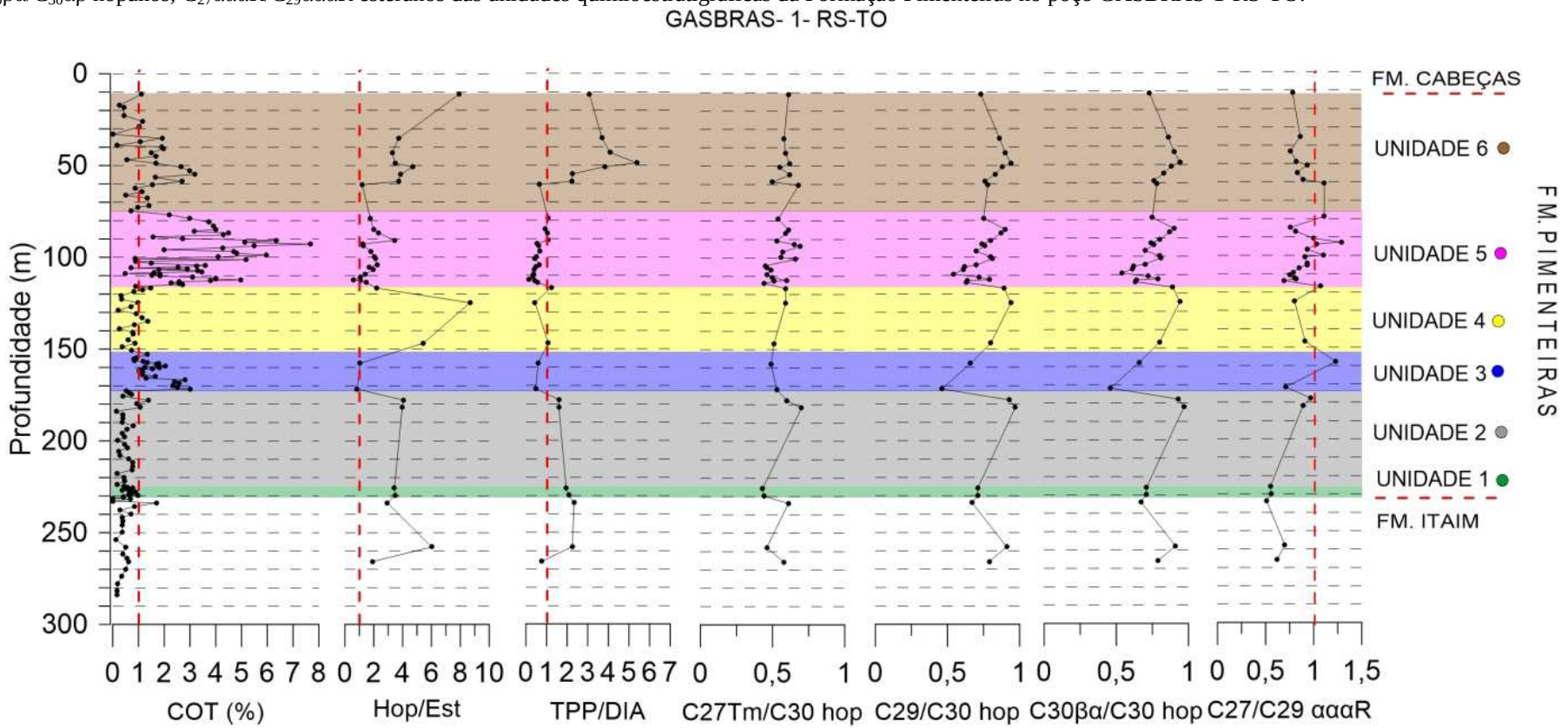
Unidades (Fm.Pimenteiras)	Prof. (m)	COT (%)	n-C_{17}/ n-C_{25}	P/ n-C_{17}	F/ n-C_{18}	Hop/ Est	TPP/ DIA	C_{27}Tm/ $C_{30}\alpha\beta$ hop	$C_{29}\alpha\beta$ / $C_{30}\alpha\beta$ hop	$C_{30}\beta\alpha$/ $C_{30}\alpha\beta$	$C_{27}\alpha\alpha\alpha$R/ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$R	C_{27} (%)	C_{28} (%)	C_{29} (%)	$C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (S/S+R)(%)
4	116,8	1,47	0,61	0,76	0,42	2,19	1,23	0,59	0,89	0,69	1,07	45	13	42	9
4	124,8	0,98	1,29	0,4	0,21	8,67	0,44	0,59	0,94	0,45	0,8	36	20	44	18
4	146,8	0,87	1	0,4	0,27	5,44	1,08	0,51	0,8	0,51	0,91	39	18	43	15
3	157,8	1,78	0,39	0,7	0,48	1,05	0,6	0,49	0,66	0,49	1,23	46	16	38	8
3	171,8	3	1,25	0,83	1,14	0,85	0,47	0,53	0,46	0,47	0,71	35	15	50	7
2	177,8	1,39	0,67	0,36	0,29	4,04	1,62	0,6	0,93	0,41	0,97	41	17	42	18
2	181,8	1,07	1,03	0,43	0,21	3,97	1,6	0,7	0,97	0,55	0,89	39	17	44	10
1	225,8	0,78	0,3	0,45	0,26	3,43	1,95	0,43	0,71	0,37	0,55	29	17	54	9
1	229,8	0,97	0,28	0,36	0,24	3,51	2,08	0,44	0,71	0,39	0,56	30	16	54	9
-	233,8	1,69	0,12	0,19	0,17	2,94	2,33	0,61	0,67	0,63	0,51	27	21	52	7
-	257,8	0,5	0,4	0,2	0,26	6,02	2,26	0,46	0,91	0,44	0,7	34	18	48	14
-	265,8	0,61	0,31	0,27	0,24	1,92	0,77	0,58	0,79	0,36	0,62	33	14	53	10

6.6.1 Razões Hop/Est e TPP/DIA

As razões Hopano/Esterano (Hop/Est) e C_{30}R poliprenóide tetracíclico/C_{27} βαS diasterano (TPP/DIA) tendem a apresentar comportamentos similares (HOLBA *et al*., 2003). As Unidades 3 e 5 apresentam razões Hop/Est < 4 (Figuras 27 e 28), que sugerem maior contribuição de matéria orgânica derivada de algas marinhas (PETERS *et al*., 2005). A maior proporção de diasterano também representa um indicativo marinho (HOLBA *et al*., 2003). Portanto, as baixas razões de Hop/Est e TPP/DIA corroboram com os momentos de transgressão marinha, observados através da Estratigrafia de Sequências. Os cromatogramas de massas representativos da Unidade 3 e da Unidade 5 encontram-se, respectivamente, nas Figuras 23 e 25.

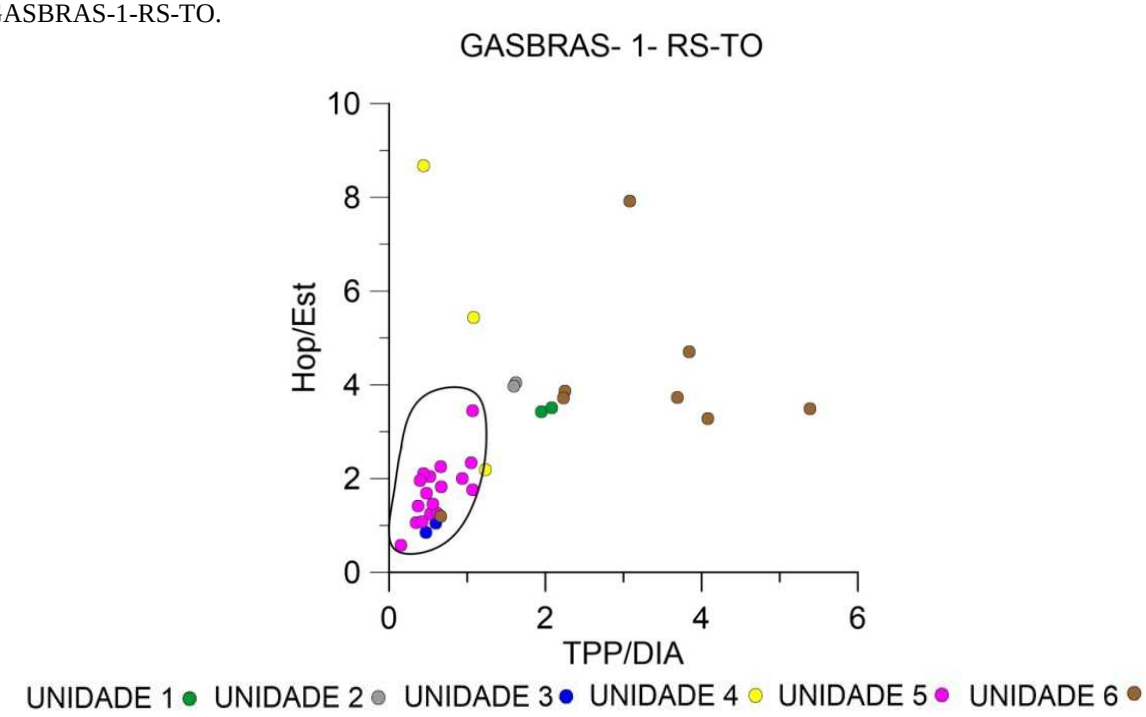
As Unidades 2, 4 e 6 apresentam razões mais elevadas para Hop/Est e TPP/DIA (Figuras 27 e 28), em relação aos intervalos descritos anteriormente. A maior proporção de hopanos sugere matéria orgânica derivada de bactérias (PETERS *et al*., 2005) ou vegetais terrestres (RODRIGUES, 1995). Já o TPP pode ser indicativo de algas de água doce, segundo HOLBA *et al.* (2003). Em intervalos equivalentes às unidades definidas neste estudo, trabalhos anteriores de palinofácies (TRINDADE *et al*., 2015; ANDRADE *et al*., 2020; ABREU *et al*., 2022; MARTINS *et al*., 2022) indicaram o predomínio de matéria orgânica terrestre e baixa proporção de matéria orgânica amorfa. Portanto, os altos valores da razão hopano/esterano no poço GASBRAS-1-RS-TO estão possivelmente associados à matéria orgânica de origem terrestre. Por outro lado, os trabalhos mencionados anteriormente também mostraram proporção muito baixa de algas de água doce (não mais do que 1% da matéria orgânica total). Isso indica que os altos valores de TPP/DIA no poço GASBRAS-1-RS-TO, podem não estar relacionados a algas de água doce. Como também sugerido por MARTINS *et al.* (2022) em amostras da Formação Pimenteiras, podem estar associados à matéria orgânica terrestre. Os cromatogramas de massas representativos das Unidades 2, 4 e 6 encontram-se, respectivamente, nas Figuras 22, 24 e 26.

Figura 27– Dados de COT e razões Hopano/Esterano, C_{30}R poliprenoide tetracíclico/C_{27} βαS diasterano (TPP/DIA), C_{27}Tm/C_{30}αβ hopanos, C_{29}αβ/C_{30}αβ hopanos, C_{30}βα/C_{30}αβ hopanos, C_{27}ααα R/C_{29}ααα R esteranos das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO.



Fonte: A autora, 2023.

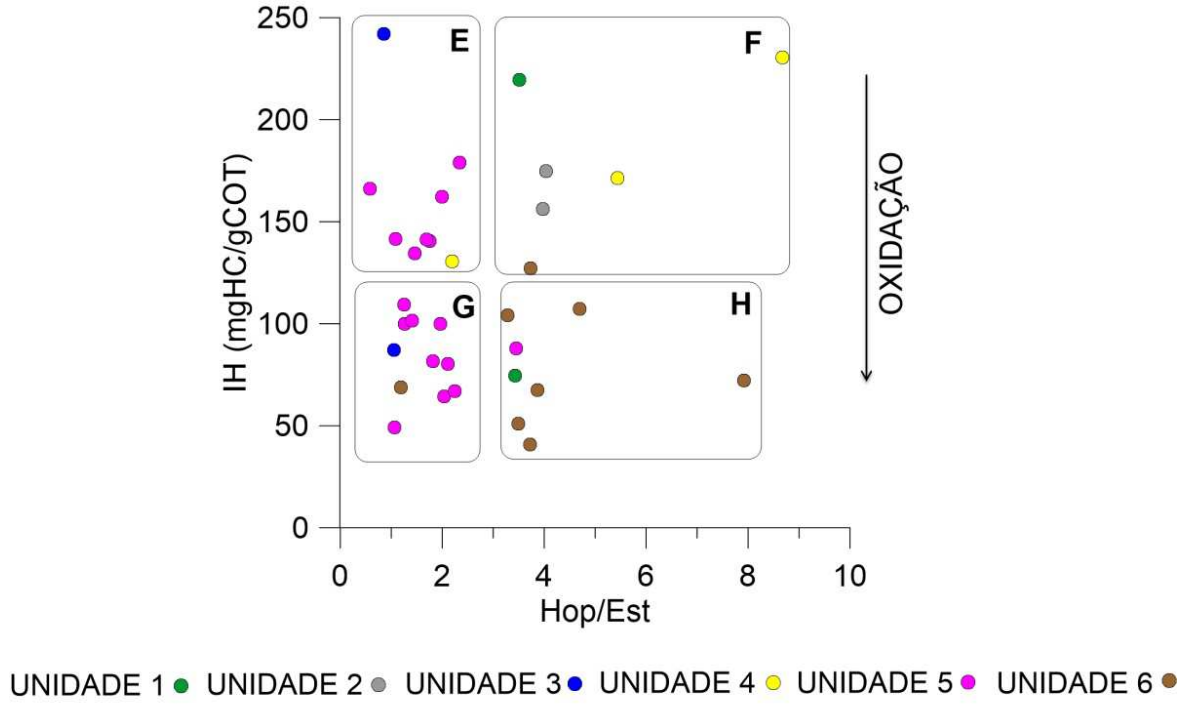
Figura 28- Relação Hop/Est x TPP/DIA das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO.



Nota: Unidades 3 e 5 com baixas razões Hop/Est e TPP/DIA, indicando matéria orgânica marinha.
Fonte: A autora, 2023.

A relação Hop/Est x IH permitiu a identificação de quatro grupos distintos de matéria orgânica no poço GASBRAS-1-RS-TO (Figura 29). Nos grupos E e G, as Unidades 3 e 5 são predominantes e representam momentos de incursão marinha. Os grupos F e H compreendem as demais unidades (1, 2, 4 e 6). O grupo E apresenta matéria orgânica oxidada do tipo II (algas oxidadas) com Hop/Est < 3 e IH > 125 mg HC/g COT. O grupo F é composto de matéria orgânica do tipo III (plantas terrestres) com Hop/Est > 3 e IH > 125 mg HC/g COT. O Grupo G representa a matéria orgânica do tipo II altamente oxidada (algas marinhas altamente oxidadas) com Hop/Est < 3 e IH < 125 mg HC/g COT. O grupo H representa a matéria orgânica do tipo IV (plantas superiores oxidadas) com relações Hop/Est > 3 e IH < 125 mg HC/g COT.

Figura 29 – Razão Hop/Est x IH indicando quatro grupos distintos de matéria orgânica na Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO.



Fonte: A autora, 2023.

6.6.2 Razões C_{27} Tm/C_{30}αβ hopanos, C_{29} αβ/C_{30}αβ hopanos, C_{30}βα/C_{30}αβ hopanos

As tendências de aumento nas razões C_{27} Tm/C_{30}αβ hopanos, C_{29}αβ/C_{30}αβ hopanos, C_{30}βα/C_{30}αβ hopanos nas Unidades 2, 4 e 6 sugerem maior contribuição de matéria orgânica de origem terrestre, indicando momentos de progradações (Figura 27). Ao correlacionar os dados de palinofácies de TRINDADE *et al*. (2015) com as unidades quimioestratigráficas definidas no GASBRAS-1-RS-TO, observa-se que os intervalos correspondentes as Unidades 2, 4 e 6 apresentaram proporção significativa de esporomorfos e fitoclastos. Portanto, os biomarcadores indicam maior contribuição de matéria orgânica terrestre nos momentos de progradação (Unidades 2, 4 e 6) e maior contribuição de matéria orgânica marinha nos momentos de transgressão (Unidades 3 e 5). Essa relação também pode ser observada através da análise de palinofácies, com tendência inversa entre as proporções de microplâncton marinho (acritarcos e prasinófitas) e esporomorfos, conforme observado por ABREU *et al.* (2020) na Formação Pimenteiras.

6.6.3 C_{27}, C_{28} e C_{29} esteranos

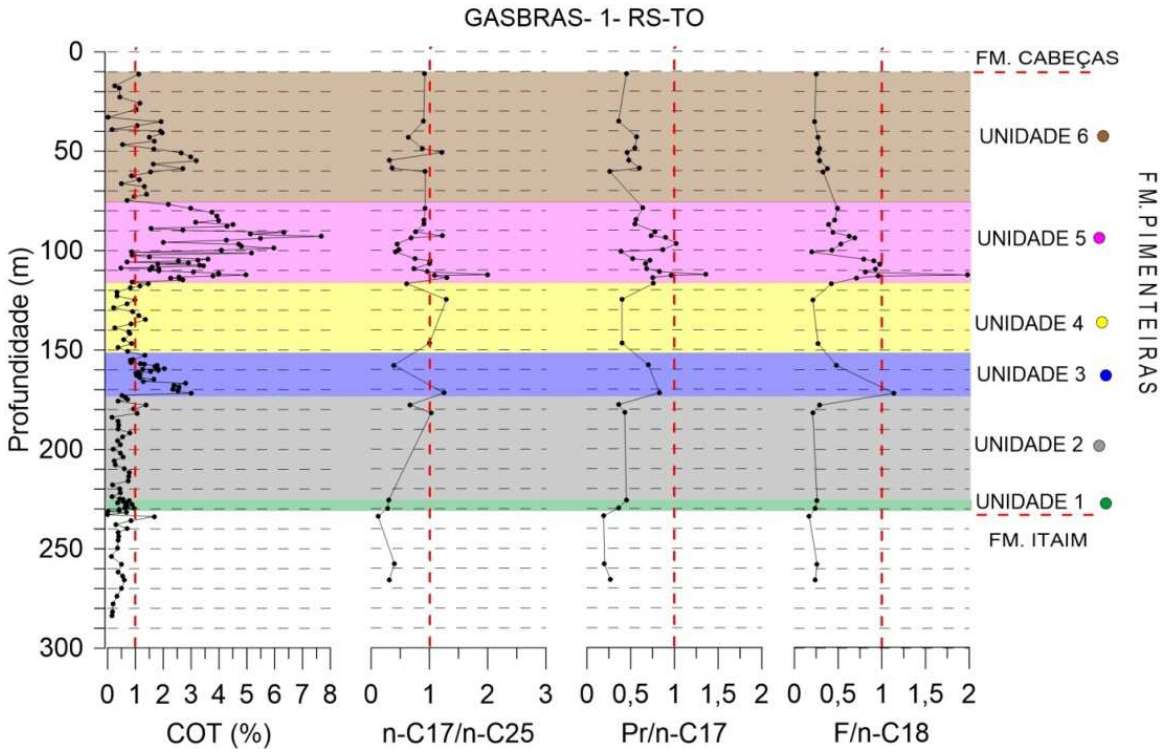
As amostras possuem maiores proporções do C_{29}αααR e C_{27}αααR e menor proporção do C_{28}αααR (Tabela 5). O diagrama ternário dos esteranos regulares (HUANG E MEINSHEIN, 1979) correlaciona o predomínio do C_{27} à matéria orgânica derivada de fitoplânctons marinho, C_{28} à matéria orgânica de origem lacustre e C_{29} à matéria orgânica de origem terrestre. No entanto, o C_{29} também pode ser associado a algas verdes (KODNER *et al*., 2008). As Unidades 3 e 5, as quais indicam momentos de incursão marinha, apresentam razões Hop/Est < 4, TPP/DIA < 1 e C_{27}/C_{29} < 1 (Figura 27). Neste caso, as razões Hop/Est e TPP/DIA sugerem matéria orgânica derivada de algas marinhas, com C_{29} refletindo possivelmente a presença das algas verdes.

6.6.4 Razões n-C_{17}/n-C_{25}, P/n-C_{17} e F/n-C_{18}

Os alcanos de baixo peso molecular são indicativos de algas marinhas (PETERS *et al*., 2005), enquanto o predomínio de alcanos de alto peso molecular com imparidade estão relacionados à matéria orgânica de origem terrestre (TISSOT E WELTE, 1984). Baixas razões n-C_{17}/n-C_{25}, Pristano/n-C_{17} e Fitano/n-C_{18} sugerem maior proporção de matéria orgânica derivada de vegetais terrestres. Nas Unidades 3 e 5, onde ocorrem picos com maiores teores de COT, observa-se tendência de aumento dessas razões sugerindo momentos de incursões marinhas (Figura 30).

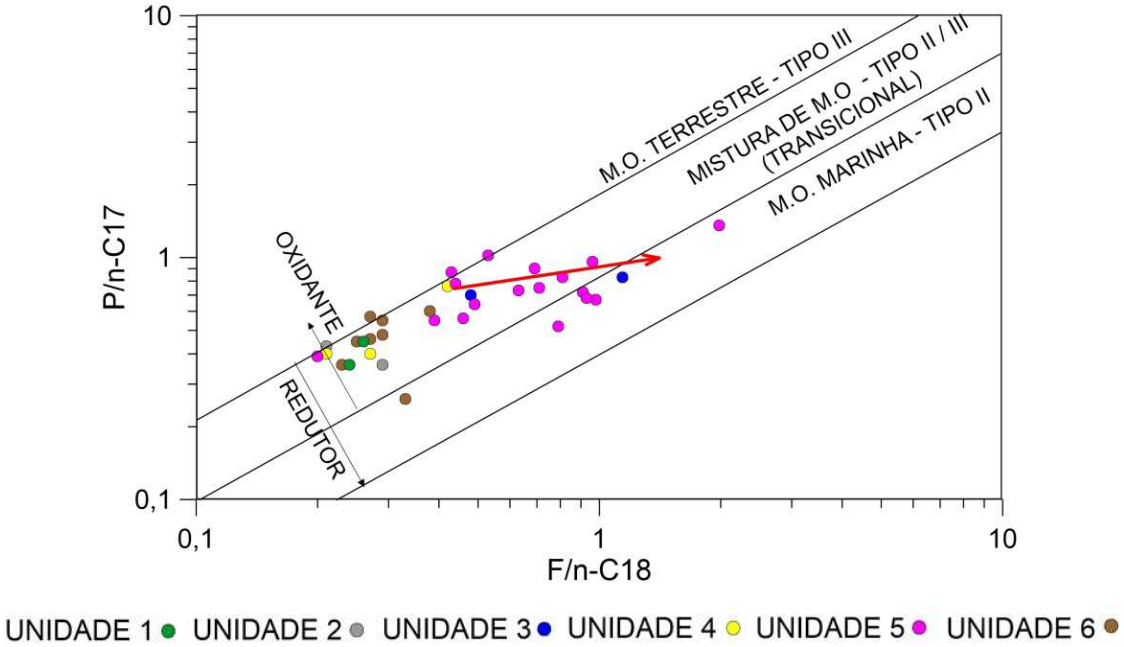
A relação P/n-C_{17} e F/n-C_{18} também fornece informações sobre o tipo de matéria orgânica e as condições de oxirredução do ambiente deposicional (Figura 31). As amostras analisadas indicam mistura de matéria orgânica dos tipos II e III, conforme observado nos dados de pirólise. Nota-se uma tendência de transição, representada pela seta vermelha (Figura 31), de condições mais oxidantes para mais redutoras. As Unidades 3 e 5, as quais apresentam maiores anomalias nos teores de COT, indicam condições mais redutoras e representam momentos de transgressão marinha. As demais unidades, as quais apresentam menores concentrações de matéria orgânica, indicam ambientes mais oxidantes e correspondem a momentos de regressão marinha.

Figura 30 - Dados de COT e razões n-C_{17}/n-C_{25}, P/n-C_{17} e F/n-C_{18} das unidades quimioestratigráficas da Formação Pimenteiras no poço GASBRAS-1-RS-TO.



Legenda: Carbono Orgânico Total (COT), C_{17}/C_{25} n-alcanos (n-C_{17}/n-C_{25}), Pristano/n-C_{17} (P/n-C_{17}), Fitano/n-C_{18} (F/ n-C_{18}).
Fonte: A autora, 2023.

Figura 31 – Relação P/n-C_{17} x F/n-C_{18} indicando o tipo de matéria orgânica e condições de oxirredução do ambiente deposicional para as amostras da Formação Pimenteiras do poço GASBRAS-1-RS-TO.



Fonte: modificado de PETERS *et al.*, 2005.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Formação Pimenteiras foi analisada na borda sudoeste da Bacia do Parnaíba, através dos testemunhos de sondagens GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO. Com base nos dados geoquímicos e litológicos foram identificados eventos com anomalias nos teores de COT e S, correspondentes aos folhelhos radioativos A, B e C definidos por RODRIGUES (1995). Estes intervalos apresentam enriquecimento orgânico e aumento nos teores de S, indicando condições mais propícias à preservação da matéria orgânica.

Na análise estratigráfica do GASBRAS-1-RS-TO foi identificada uma sequência de 2ª ordem, com máximo transgressivo nos folhelhos radioativos C, sendo relacionado a um evento anóxico global ocorrido no Frasniano (Devoniano Superior). Além disso, foram identificadas quatro sequências de maior frequência (3ª ordem),

Foram definidas seis unidades quimioestratigráficas para os poços GASBRAS-1-RS-TO e GASBRAS-2-RS-TO. As Unidades 3 e 5 representam os melhores intervalos em relação ao potencial para geração de hidrocarbonetos. A Unidade 3 corresponde aos folhelhos radioativos B e apresenta moderado a bom potencial para geração de gás e condensado. A Unidade 5 corresponde aos folhelhos radioativos C e apresenta moderado a bom potencial para geração de gás. No diagrama tipo van Krevelen as amostras se comportam como tipo II, tipo III e tipo IV indicando mistura de matéria orgânica. Os valores de IH são relativamente baixos, porém a Unidade 3 destaca-se por apresentar matéria orgânica com qualidade superior (IH< 300 mgHC/gCOT) em relação à Unidade 5 (IH<200 mgHC/gCOT).

Assim como os dados de pirólise, os biomarcadores indicam mistura de matéria orgânica terrestre e marinha sugerindo um ambiente transicional. Nas Unidades 3 e 5 os biomarcadores apresentam razões Hop/Est < 4, TPP/DIA < 1 e aumento das razões n-C_{17}/n-$C_{25,}$ P/n-C_{17} e F/n-C_{18} sugerindo maior contribuição de matéria orgânica de origem marinha. Nas Unidades 2, 4 e 6 são observadas maiores razões Hop/Est e TPP/DIA, assim como tendência de aumento nas razões C_{27} Tm/C_{30}αβ, C_{29} αβ/C_{30}αβ, C_{30}βα/C_{30}αβ indicando maior contribuição de matéria orgânica terrestre. Dentre os biomarcadores destacam-se as razões Hopano/Esterano e TPP/DIA que auxiliaram no entendimento do tipo de matéria orgânica e na compreensão dos momentos de transgressão e regressão marinha, facilitando no entendimento da Estratigrafia de Sequências da Bacia do Parnaíba durante o Devoniano.

As amostras analisadas são termicamente imaturas, ou seja, não alcançaram a temperatura necessária para a maturação da matéria orgânica pelo processo de soterramento (modelo de geração convencional) ou pelo efeito térmico produzido por intrusões ígneas (modelo de geração atípico). Dessa forma, não são favoráveis a acumulações comerciais de hidrocarbonetos na porção sudoeste da bacia.

Portanto, as conclusões deste trabalho contribuem para a diminuição de incertezas sobre a Formação Pimenteiras na região sudoeste da Bacia do Parnaíba, diminuindo os riscos e auxiliando na orientação dos esforços exploratórios na bacia.

REFERÊNCIAS

ABREU, N.C.; ANDRADE, C.L.N de; CERQUEIRA, J.R; GARCIA, K.S; OLIVEIRA, O.M.C de; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P. 2020. Paleoambiente Deposicional de Folhelhos da Formação Pimenteiras da Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, NE – Brasil. Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ, vol 43 (2), p. 496-510, 2020. DOI: 10.11137/2020_2_496_510.

ABREU, N.C; MIRANDA, F.L.C; GÓES, V.C.M.; SILVA, A.S.; ANDRADE, C.L.N; DINO, R.; QUEIROZ, A.F.S; ANTONIOLI, L; GARCIA, K.S.; SANTOS, L.C.L. 2022. Palynofacies of upper devonian shales from the west edge of the Parnaíba basin. Journal of South American Earth Sciences 118, 15p. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103964

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural – Junho 2022, 142, 32p. https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2022/boletim-junho.pdf (Acessado em 24 de janeiro de 2023)

ALMEIDA, F.F.M.; BRITO NEVES, B.B; CARNEIRO, C.D.R. 2000. The origin & evolution of the South American Platform. Earth-Science Reviews, v. 50, no. 1–2, p. 77–111. Doi:10.1016/S0012-8252(99)00072-0.

ANDRADE, C.L.N., CARDOSO, T.R.M., SANTOS, R.R., DINO, R., MACHADO, A.J., 2020. Organic facies and palynology from the middle to late devonian of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil. J. S. Am. Earth Sci. 99 https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102481

ARAGÃO, FERNANDO BASTOS. 2020. Implicações do magmatismo na geração e migração de hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba, Brasil, a partir da Modelagem 1D de sistemas petrolíferos. 2020. 165 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ARAÚJO, D.B., 2017. Bacia do Parnaíba - Sumário Geológico e Setores em Oferta, Superintendência de Definição de Blocos, Brasil, 14a Rodada de Licitações de Petróleo e Gás. Relatório, ANP, Brasil. (https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/rodadas-concluidas/concessao-de-blocos-exploratorios/14a-rodada-licitacoes-blocos/arquivos/areas-oferta/sumario-parnaiba.pdf)

BIZZI, L.A.; SCHOBBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. 2003. Bacias Sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas Interiores. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil, 55-85.

CATUNEANU, O. 2006. Principles of Sequence Stratigraphy. Elsevier, Amsterdam, 375 p.

CIOCCARI, G.M.; MIZUSAKI, A.M.P. 2019. Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras – Uma revisão. UNESP Geociências, 38(2): 367-390.

CUNHA, F. M. B. Evolução Paleozóica da Bacia do Parnaíba e seu arcabouço tectônico. 1986. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DELLA FÁVERA, J.C. Tempestitos na Bacia do Parnaíba. Porto Alegre, 1990. 560 p. Porto Alegre. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências.

ESPITALIE, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J. 1977. Méthod rapide de caractérization des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. Rev. Inst. Français Pétrol. v. 32, p. 23-43.

ESPITALIE, J.; DEROD, M.; MARQUIS, F. 1985. La Pyrolise Rock-Eval et sés aplications. Rev.Inst. Français Pétrol., v. 40, p. 755-784.

FIGUEIREDO, F.M. DE; RAJA GABAGLIA, G.P. 1986. Sistema classificatório aplicado às bacias brasileiras. Revista Brasileira de Geociências, v.16, p.351-369.

FORTES. F. P. Geologia Estrutural e Tectônica da Bacia Sedimentar do Meio Norte do Brasil. 1978. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30. 1978. Recife. Anais. Recife: Sociedade Brasileira de Geologia, v.1. p. 321-336.

GÓES, A.M.O.; SOUZA, J.M.P.; TEIXEIRA, L.B. 1990. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da PETROBRAS, Rio de Janeiro, v.4, n. 1, p. 55-64.

GÓES, A.M.; FEIJÓ, F.J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, Rio de Janeiro, **8**(1):57-67.

GÓES, A.M. 1995. A Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba. São Paulo, 171p. (Tese de doutoramento - Instituto de Geociências - USP).

HOLBA, A.G., DZOU, L.I., WOOD, G.D., ELLIS, L., ADAM, P., SCHAEFFER, P., ALBERCHT, P., GREENE, T., HUGHES, W.B., 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. Org. Geochem. 34, 441–469.

HUANG, W.Y., MEINSCHEIN, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. Geochem. Cosmochim. Acta 43, 739–745

KODNER, R.B.; PEARSON, A.; SUMMONS, R.E.; KNOLL, A.H. 2008. Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes. Geobiology, 6 (2008), pp. 411-420, DOI: 10.1111/j.1472-4669.2008.00167.x

LESSA, R.S. 2021. Arcabouço estratigráfico e possíveis horizontes geradores de hidrocarbonetos em uma seção devoniana da borda sudoeste da Bacia do Parnaíba. 2021. 126 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LESSA, R.S.; BERGAMASCHI, S.; RODRIGUES, R; MONTEIRO, H.M.; BASTOS, L.P.H; MARTINS, L.P.; ALFERES, C.L.F.; PEREIRA, E. 2022. Análise estratigráfica e potenciais horizontes geradores de hidrocarbonetos em uma seção devoniana na borda sudoeste da Bacia do Parnaíba, Tocantins, Brasil. UNESP Geociências, 41 (1): 89-103

LIMA, E. A. M.; LEITE, J. F. 1978. Projeto estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba: integração geologico-metalogenetica: relatório final da etapa III. Recife: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. . 212 p.

MAGOON, L.B; DOW, W.G. 1994. The Petroleum System – from source to trap: AAPG Memoir 60, p. 3-24

MARTINS, L.P.; BRITO, M.; PORTELA, H.A.; RODRIGUES, R.; BERGAMASCHI, S.; CHAVES, H.A.F; JONES, C.M. 2022. Advances in chemical stratigraphy of Pimenteiras Formation, devonian of Parnaíba Basin, Brazil. Journal of South American Earth Sciences 118, 10p.

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

MIRANDA, F. S.; VETTORAZZI, A. L.; CUNHA, P. C.; ARAGÃO, F. B.; MICHELON, D.; CALDEIRA, J. L.; PORSCHE, E.; MARTINS, C.; RIBEIRO, R. B.; VILELA, A. F.; CORRÊA, J. R.; SILVEIRA, L. S.; ANDREOLA, K. 2018. Atypical igneous-sedimentary petroleum systems of the Parnaíba Basin, Brazil: seismic, well logs and cores. Cratonic Basin Formation: A Case Study of the Parnaíba Basin of Brazil. Geological Society, London, Special Publications. doi.org/10.1144/SP472.15.

MIZUSAKI, A.M.P.; THOMAZ FILHO, 2004. O Magmatismo pós-paleozóico no Brasil. In: Mantesso-Neto, V, Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R. e Brito-Neves, B.B. Geologia do continente Sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, 2004, p. 280-291.

MUSSA, A.; KALKREUTH, W.; MIZUSAKI, A.M.P.; GONZÁLEZ, M.B.; SILVA, T.F.; BICCA, M.M., 2021. Evaluation of the hydrocarbon generation potential of the Pimenteiras Formation, Parnaiba Basin (Brazil) based on total organic carbon content and Rock- Eval pyrolysis data. Energy Explor. Exploit. 39 (3), 693–716. https://doi.org/ 10.1177/0144598720949584.

PERRODON, A. 1983. Dynamics of oil and gas accumulations: Pau, Elf Aquitaine, p. 187-210.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. 2005. The Biomarker Guide. Cambridge University Press Vol 1 and Vol 2.

RODRIGUES, R. 1995. A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba. 225 f. Tese (Doutorado)– Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RODRIGUES, R., LOBOZIAK, S., MELO, J.H.G., ALVES, D.B., 1995. Geochemical characterization and miospore biochronostratrigraphy of the Frasnian anoxic event in the Parnaíba Basin, Northeast Brazil. Bull. Centres Rech. Explo. et Prod. Elf Aquitaine 19, 319–327.

SANTOS, M. E. DE C. M.; CARVALHO, M. S. S. 2004. Paleontologia das Bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís: Reconstituições Paleobiológicas. 2ª ed. Rio de Janeiro: CPRM, 194p.

SILVA SOUZA, L.M; ZAMBRANO, E.R.N; SOUZA, E.S. de; PARRA, C.J.O; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P; CERQUEIRA, J.R; MORTATTI, R.; OLIVEIRA, O.M.C. de; QUIROZ, A.F.S. 2022. Biomarkers and PAH chemostratigraphy in the study of the Frasnian anoxic event in the Pimenteiras Formation outcrop of the Parnaíba Basin, Brazil. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 598, p. 14, 2022. DOI: 10.1016/j.palaeo.2022.111033.

STEEMANS, P., PEREIRA, E., LE HÉRISSÉ, A., GRAHN, Y., STREEL, M., BRITO, M., BERGAMASCHI, S., RODRIGUES, R. 2021. Palynology and geochemistry of the frasnian global transgression in the Parnaíba basin, Brazil. Rev. Palaeobot. Palynol. 282, 104345.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Second revised and enlarged edition. SpringerVerlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, pp. 699.

TRINDADE, V.S.F., CARVALHO, A.M., BORGHI, L., 2015. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Paleoenvironmental implications. J. S. Am. Earth Sci. 62, 164–175. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.06.001.

VAZ, P. T.; REZENDE, N. G. A. M.; WANDERLEY FILHO, J. R.; TRAVASSOS, W. A. S. 2007. Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 253-263

ZALÁN, P.V. 2004. Evolução Fanerozóica das Bacias Sedimentares Brasileiras. In: Mantesso-Neto, V.; Andrea, B.; Dal Ré Carneiro, C.; Brito-Neves, B. B. (eds). Geologia da Plataforma SulAmericana - Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida: Porto Alegre, Beca, p. 595–613.

ZAMBRANO, E. R.N., OLIVEIRA, O.M.C. E SEVERIANO RIBEIRO H.J.P. 2017. Caracterização geoquímica com indícios paleoambientais de folhelhos da Formação Pimenteiras, estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. Geolologia USP, Série Científica, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 67-78.