



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Loren Pinto Martins

**Estratigrafia química e potencial gerador da Formação Pimenteiras, Bacia
do Parnaíba**

Rio de Janeiro

2019

Loren Pinto Martins

Estratigrafia química e potencial gerador da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análises de Bacias

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi

Coorientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

M386 Martins, Loren Pinto.
Estratigrafia química e potencial gerador da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba / Loren Pinto Martins. – 2019.
170 f. : il.

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

1. Geologia estratigráfica – Parnaíba, Bacia do (PI e MA) – Teses. 2. Petrologia – Parnaíba, Bacia do (PI e MA) – Teses. 3. Hidrocarbonetos – Parnaíba, Bacia do (PI e MA) – Teses. 4. Estratigrafia química – Parnaíba, Bacia do (PI e MA) – Teses. I. Bergamaschi, Sérgio. II. Rodrigues, René. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.

CDU 551.4(815.1)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7:5265

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

Assinatura

Data

Loren Pinto Martins

Estratigrafia química e potencial gerador da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análises de Bacias

Aprovada em 28 de fevereiro de 2019.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi –Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. René Rodrigues
Faculdade de Geologia – UERJ

Prof. Dr. Hernâni Aquino Chaves
Faculdade de Geologia – UERJ

Prof. Dr. Marcus Vinicius Berao Ade
Faculdade de Geologia - UERJ

Dr. Luiz Antonio Freitas Trindade
Petrobras

Dr. Luiz Carlos Veiga de Oliveira
Petrobras

Rio de Janeiro

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas e instituições envolvidas direta ou indiretamente na realização deste estudo, principalmente as abaixo citadas:

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi, pelo apoio, incentivo e pelas sugestões e críticas construtivas e o meu coorientador Prof. Dr. René Rodrigues, que sempre se fez presente e atuante em todas as fases desta pesquisa. Expresso minha profunda gratidão por toda a dedicação, apoio confiança e paciência ao longo destes quatro anos.

Ao Prof. Dr. Hernâni Aquino Chaves, por todos os ensinamentos, auxílio na confecção dos mapas e acima de tudo pelo privilégio de conviver com ele durante estes anos e aprender muito com sua simplicidade e amor as ciências.

Ao pesquisador Dr. Marco Brito, pelas discussões geoquímicas e auxílio na confecção da tese.

À pesquisadora Helena Portela pela colaboração com as análises de palinofácies.

À minha família por todos ensinamentos de uma vida, pelos princípios e valores que me passaram me permitindo chegar até aqui. À minha mãe Rosa M^a P. Martins, por mostrar que Millôr Fernandes estava sendo simplista demais quando definiu família como um grupo de pessoas que compartilha a chave da mesma casa. Ela mostrou que família são pessoas que compartilham preocupações, alegrias conquistas e acima de qualquer coisa, união e amor.

Ao meu companheiro para vida toda Gelson Pereira, pela parceria incondicional: segurando as pontas; aturando meu mau-humor; minhas crises de gastrite; e ausências em certos momentos para me dedicar ao doutorado. Obrigada por estar ao meu lado nesta caminhada e por cuidar com tanto carinho e amor da Judith.

Aos meus sogros, Maria Lourdete e Ademir, por todo o apoio e incentivo, onde mesmo geograficamente distantes foram grandes incentivadores nesta jornada.

Às pessoas de bem (Thais, Iara, Ulisses, Victor Valentin, Fernandas Assis e Setta, Lina e o “outro” Victor) por fazerem os meus dias na UERJ muito mais leves. Eu sempre disse que estava aqui para fazer o doutorado e não amigos e vocês me provaram que era possível fazer as duas coisas.

À Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Fgel - UERJ), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Análises de Bacias e Faixas Móveis.

À CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

À toda a equipe (Carmem, Danielle, Débora, Marcos, Nelson e Aline) do Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da UERJ, pelo auxílio com o tratamento e

preparação das amostras, bem como realização das análises e explicações sobre os procedimentos analíticos. À Aline agradeço também por todo o apoio logístico e burocrático.

O conhecimento humano começou com intuições, passou daí aos conceitos e terminou com ideias.

Immanuel Kant

RESUMO

MARTINS, Loren Pinto. *Estratigrafia química e potencial gerador da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba*. 2019. 169 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O potencial petrolífero das bacias paleozoicas brasileiras está relacionado à geração de hidrocarbonetos tanto por processo convencional como não convencional ou atípico. No modelo atípico se enquadra a Bacia do Parnaíba, de 600.000 Km² de área, situada ao nordeste do Brasil, que abrange diferentes ciclos de sedimentação do Pré-Cambriano ao Mesozoico. Neste contexto, o presente trabalho visa contribuir para a diminuição das incertezas exploratórias nesta bacia, utilizando a geoquímica orgânica em amostras de sondagens rasas localizadas na borda leste da bacia, como ferramenta para identificar e rastrear superfícies-chaves na seção devoniana e avaliar o seu potencial gerador. Os intervalos com teores de carbono orgânico total (COT) superiores a 1 % foram submetidos a análises de pirólise Rock-Eval, enquanto as análises de isótopos de carbono orgânico de rocha total ($\delta^{13}C$), cromatografia líquida e cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa foram realizadas nos intervalos anteriormente identificados como importantes para geração de óleo e/ou gás. A análise estratigráfica detalhada do intervalo das formações Pimenteiras e Cabeças, realizada com base em perfis de poços profundos e de sondagens rasas, permitiu o mapeamento de quatro superfícies principais de inundação marinha, com idades de Eifeliano a Neofameniano (superfícies A, B, C e D), que limitam três sequências genéticas de 3ª ordem (AB, BC e CD). Os mapas de isópacos possibilitaram verificar uma migração do depocentro de leste para noroeste durante a deposição da Formação Pimenteiras no intervalo de tempo que se estende do Eifeliano ao Frasniano. O mapa de isópacos de diabásio que afetou termicamente a Formação Pimenteiras, apresentou duas áreas de maior espessura, ambas concentradas na parte central da bacia. Os campos em produção de gás natural estão localizados entre estas áreas de maior espessura de rochas intrusivas. A associação dos dados de COT, pirólise, isótopos estáveis de carbono orgânico total, biomarcadores e de palinofácies permitiu subdividir a seção da borda leste da Bacia do Parnaíba em quatro unidades quimioestratigráficas, denominadas de L-I à L-IV da base para o topo e a seção da borda sudoeste em três unidades denominadas de SO-I à SO-III da base para o topo do afloramento A. As inundações principais na borda leste da bacia estão presentes na base da unidade quimioestratigráfica L-I e na unidade L-IV, sendo coincidentes com as superfícies A e B mapeadas nos perfis de raios gama que delimitam a sequência AB nesta borda. Já na borda sudoeste, a principal inundação é representada pela unidade quimioestratigráfica SO-III. Na borda leste, foi reconhecido um bom potencial gerador para gás e condensado para um pequeno grupo de amostras com teores de COT entre 1,5% e 3,2%. No entanto, a maioria das amostras com estes mesmos teores mostraram um moderado potencial gerador para gás. Enquanto que na borda sudoeste, amostras com estes mesmos teores de COT apresentaram um moderado potencial gerador para gás. E no centro-norte da bacia onde foi possível identificar os folhelhos radioativos B e C, descritos na literatura, estes apresentaram, respectivamente, moderado potencial gerador para óleo e bom potencial gerador para gás. A Formação Pimenteiras encontra-se termicamente imatura nas amostras analisadas nas bordas leste e sudoeste da bacia. A presença de compostos insaturados e a alta proporção relativa de moretanos nas amostras das bordas leste e sudoeste indicam que estas bordas foram pouco soterradas após a deposição do Carbonífero Inferior. Nas áreas dos poços 1-CT-02-PI, localizado mais ao norte da borda leste, e 1-OGX-22-MA, localizado no centro-norte da bacia, a matéria orgânica da Formação Pimenteiras apresentou um grau de evolução térmica correspondente a janela de geração de óleo e janela gás, respectivamente. Esta diferença de evolução térmica relaciona-se à presença de intrusivas. Os novos dados contribuíram para o avanço do conhecimento acerca da estratigrafia, evolução geológica, potencial gerador e maturação térmica da matéria orgânica da Formação Pimenteiras.

Palavras-chave: Formação Pimenteiras. Quimioestratigrafia. Potencial gerador. Evolução térmica.

Sistema petrolífero.

ABSTRACT

MARTINS, Loren Pinto. *Chemostratigraphy and hydrocarbon source potential of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin*. 2019. 169 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The hydrocarbon source potential of the Brazilian Paleozoic basins is related to hydrocarbon generation both by conventional and non-conventional or atypical processes. The atypical model is the most suitable to characterize the Parnaíba Basin. This basin located in the northeast of Brazil, presents different cycles of sedimentation from Pre-Cambrian to Mesozoic. In this context, this research aims to contribute to the reduction of exploratory uncertainties in this basin, using organic geochemistry in samples of shallow borehole drills located at the eastern edge of the basin. This tool allows identifying and tracing key surfaces in the Devonian section and evaluating its source potential. The intervals with total organic carbon (TOC) contents of more than 1% were submitted to Rock-Eval pyrolysis analyses, whole rock organic carbon ($\delta^{13}\text{C}$) isotope analyses, liquid chromatography and gas chromatography associated with mass spectrometry were performed on the intervals previously identified as important for oil and / or gas generation. The detailed stratigraphic analysis of the range of the Pimenteiras and Cabeças formations, based on profiles of deep and shallow boreholes, allowed the mapping four main marine flooding surfaces, ranging from Eifelian to Neofamenian (surfaces A, B, C and D), which limit three 3rd order genetic sequences (AB, BC and CD). The isopach map showing the migration of the depocenter from east to northwest during the deposition of the Pimenteiras Formation in the interval of time that extends from Eifelian to Frasnian. The isopach map of the diabase that affect thermally the Pimenteiras Formation, presents two areas of greater thickness, both concentrated in the central part of the basin. Fields of production of natural gas are located between these thicker areas of intrusive rocks. The association of TOC, pyrolysis, stable isotopes of total organic carbon, biomarkers and palynofacies allowed to subdivide the section of the eastern border of the Parnaíba Basin into four chemostratigraphic units, called LI to L-IV, from bottom to top, and the Southwest edge section in three units, called SO-I to SO-III, from the base to the top of outcrop A. The main floods at the eastern edge of the basin are present at the base of the L-I chemostratigraphic unit and the L-IV unit, being coincident with the surfaces A and B mapped on the gamma-ray profiles delimiting the AB sequence at this edge. At the southwest edge, the main flood is represented by the SO-III chemostratigraphic unit. At the eastern border, good source potential for gas and condensate was recognized for a small group of samples with TOC contents between 1.5% and 3.2%. However, most samples with these same contents show a moderate potential for gas generation. On the other hand, the southwestern edge, samples with these same TOC contents a moderate potential for gas generation. In the north-central part of the basin it was possible to identify the radioactive shale B and C described in the literature, which presented, respectively, a moderate potential for oil generation and good potential for gas generation. The Pimenteiras Formation is thermally immature in the analyzed samples from the east and southwest edges of the basin. The presence of unsaturated compounds and the high relative proportion of moretanes in samples from the east and southwestern edges indicate that these edges were poorly buried after the deposition of the Lower Carboniferous. In the areas of boreholes 1-CT-02-PI, located to the north of the eastern edges, and 1-OGX-22-MA, located in the central-north of the basin, the organic matter of the Pimenteiras Formation presents a thermal evolution degree that fits with the conditions of oil generation and gas generation, respectively. This difference of thermal evolution is related to the presence of intrusive rocks. The new data contribute to the advancement of knowledge about the stratigraphy, geological evolution, potential and thermal maturation of the organic matter of the Pimenteiras Formation.

Keywords: Pimenteiras Formation. Chemostratigraphy. Source potential. Thermal evolution. Petroleum system.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
1	BACIA DO PARNAÍBA	13
1.1	Contextualização geológica	17
1.2	Estratigrafia	21
1.2.1	<u>Sequência Siluriana</u>	21
1.2.2	<u>Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera</u>	23
1.2.3	<u>Sequência Neocarbonífera-Eotriássica</u>	24
1.2.4	<u>Sequência Jurássica</u>	25
1.2.5	<u>Sequência Cretácea</u>	25
1.3	Formação Pimenteiras	26
1.4	Bioestratigrafia	30
1.5	Paleogeografia	33
1.6	Caracterização geoquímica	36
1.7	Sistemas Petrolíferos	37
1.7.1	<u>Geração e Migração</u>	38
1.7.2	<u>Rochas Reservatório</u>	42
1.7.3	<u>Rochas Selantes</u>	43
1.7.4	<u>Trapas</u>	43
2	ESTRATIGRAFIA QUÍMICA	45
3	BIOMARCADORES	47
3.1	Indicadores de origem e ambiente deposicional da matéria orgânica ...	48
3.1.1	<u>Alcanos Normais</u>	49
3.1.2	<u>Terpanos</u>	50
3.1.3	<u>Esteranos</u>	52
3.1.4	<u>Razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos (Hop/Est)</u>	53
3.1.5	<u>Razão de Biomarcadores C₃₀R poliprenoide Tetracíclico/C₂₇□□S</u> <u>Diasterano</u>	53
3.2	Indicadores de maturação	54
3.2.1	<u>Parâmetros de Biomarcadores Indicadores de Maturação</u>	55
3.2.1.1	Pristano/C ₁₇ n-alcano	55
3.2.1.2	C ₂₁ /C ₂₃ terpanos tricíclicos.....	56

3.2.1.3	C ₂₃ terpanos tricíclicos/C ₃₀ αβ Hopano.....	56
3.2.1.4	22S/(22S+22R):Razão de isomerização dos homohopanos.....	56
3.2.1.5	βa-Moretanos/aβ-hopanos e ββ-hopanos.....	56
3.2.1.6	Ts/(Ts+Tm)	57
3.2.1.7	20S/(20S+20R): Razão de isomerização dos esteranos.....	57
3.2.1.8	ββ/(ββ+aa) C ₂₉ esteranos	58
3.2.1.9	Hidrocarbonetos Aromáticos	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	Base de Dados Utilizados	63
4.2	Preparação de Amostras	65
4.3	Análises de Palinofácies	71
4.4	Análises Geoquímicas	72
4.4.1	<u>Carbono Orgânico Total (COT)</u>	73
4.4.2	<u>Pirólise Rock Eval</u>	74
4.4.3	<u>Isótopos de Carbono Orgânico</u>	79
4.4.3.1	Espectrômetro de Massas para Determinação de Razão Isotópica (IRMS)..	80
4.4.4	<u>Análises de Biomarcadores</u>	81
4.4.4.1	Procedimento analítico	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
5.1	Análise Estratigráfica	85
5.1.1	<u>Borda Leste</u>	92
5.1.2	<u>Mapas de Isópacas</u>	95
5.2	Geoquímica orgânica e palinofácies	104
5.2.1	<u>Estratigrafia Química</u>	104
5.2.1.1	Borda Leste: Sondagens	104
5.2.1.1.1	Unidade L-I	107
5.2.1.1.2	Unidade L-II.....	119
5.2.1.1.3	Unidade L-III.....	120
5.2.1.1.4	Unidade L-IV.....	121
5.2.1.2	Borda Sudoeste: Afloramento A.....	121
5.2.1.2.1	Unidade SO-I	122
5.2.1.2.2	Unidade SO-II	126
5.2.1.2.3	Unidade SO-III	128

5.2.1.3	Centro-Norte: 1-OGX-22-MA	129
5.2.1.3.1	Folhelhos Radioativos B	129
5.2.1.3.2	Folhelhos Radioativos C	129
5.2.2	<u>Potencial Gerador</u>	131
5.2.2.1	Borda Leste: Sondagens	131
5.2.2.2	Borda Sudoeste: Afloramento A	132
5.2.2.3	Centro-Norte: 1-OGX-22-MA.....	133
5.2.3	<u>Maturação Térmica</u>	134
5.2.3.1	Borda Leste: Sondagens.....	134
5.2.3.1	Borda Sudoeste: Afloramento A.....	138
5.2.3.1	Centro-Norte: 1-OGX-22-MA.....	141
	CONCLUSÕES	143
	REFERÊNCIAS	146
	APÊNDICE – Fragmentogramas.....	162

INTRODUÇÃO

A caracterização geoquímica detalhada dos intervalos geradores do Siluro-Devoniano da Bacia do Parnaíba ainda apresenta algumas dificuldades, devido à má qualidade das amostras de calha e dos poucos testemunhos disponíveis nos intervalos de maior interesse geoquímico. Esta situação dificulta uma melhor caracterização da matéria orgânica. Como ressaltava Rodrigues (1995), e com base nos dados atuais, a matéria orgânica destes intervalos está imatura, considerando apenas o efeito da subsidência da bacia. Assim, o modelo de geração, migração e acumulação mais adequado estaria relacionado às fases de intrusão de diabásio. Dessa forma, se faz necessário estudar esta bacia sedimentar, ao menos parcialmente, sob uma ótica de geração de hidrocarbonetos atípico.

Os dados atuais limitam a definição precisa dos possíveis intervalos geradores na seção Siluro-Devoniana. Acredita-se que o intervalo mais apropriado para a geração nesta bacia inclui as rochas do intervalo Givetiano/Frasniano da Formação Pimenteiras. Estudos recentes de maior detalhe realizados na Bacia do Paraná apontam a ocorrência de diferentes horizontes enriquecidos em matéria orgânica em toda a seção devoniana, associados às distintas superfícies de inundação marinha. Assim, objetiva-se testar a aplicação deste modelo à Bacia do Parnaíba.

As grandes reservas brasileiras de petróleo e gás encontram-se posicionadas nas bacias de Campos e Santos. Essa situação geológica/geográfica, mesmo antes do descobrimento das reservas do pré-sal, possibilitou a instalação de uma infraestrutura técnico-científica e tecnológica no Rio de Janeiro que tem atraído à instalação de diferentes empresas vinculadas ao setor de óleo e gás. Assim, diversas empresas dos diferentes segmentos do complexo produtivo do setor de petróleo e gás têm utilizado o Estado do Rio de Janeiro como base para suas atividades no país e na América Latina.

Em quase sua totalidade esse complexo produtivo tem se dedicado à pesquisa e desenvolvimento sobre hidrocarbonetos obtidos a partir de jazidas convencionais de Petróleo e Gás. Esse tipo de jazida envolve as ocorrências de hidrocarbonetos geradas a partir da maturação normal dos sedimentos ricos em matéria orgânica em função da história de soterramento das bacias sedimentares. Esse modelo de geração está bem estabelecido para as bacias marginais brasileiras. No entanto, quando observamos as demais bacias brasileiras, sobretudo as bacias paleozoicas, que abrangem quase 30% do território nacional, o modelo de geração convencional de Petróleo e Gás nem sempre se aplica. Nessas bacias a geração de

petróleo envolve um processo de geração considerado como atípico (MAGOON E DOW, 1994), quando os horizontes geradores sofrem maturação térmica devido a intrusões ígneas.

A real potencialidade petrolífera das bacias paleozoicas brasileiras é de difícil avaliação, uma vez que nas mesmas ocorrem tanto modelos de geração de hidrocarbonetos convencionais como atípico. Também contribuem para isto as grandes dimensões das bacias bem como suas complexas histórias geológicas. Neste caso se enquadra a Bacia do Parnaíba, de 600.000 km² de área, situada ao nordeste do Brasil, que encerra diferentes ciclos de sedimentação variando do Pré-Cambriano ao Mesozoico.

Neste contexto, a presente tese visa contribuir para a diminuição das incertezas exploratórias na Bacia do Parnaíba. A aplicação de uma nova abordagem metodológica para o estudo do intervalo Devoniano pode incrementar substancialmente às perspectivas exploratórias nesta Bacia.

A aplicação da geoquímica orgânica como ferramenta para identificar e rastrear superfícies chaves da seção estudada possibilita a criação de um modelo quimioestratigráfico, que integrado com o modelo estratigráfico amplia o conhecimento acerca do principal intervalo gerador.

Objetivos

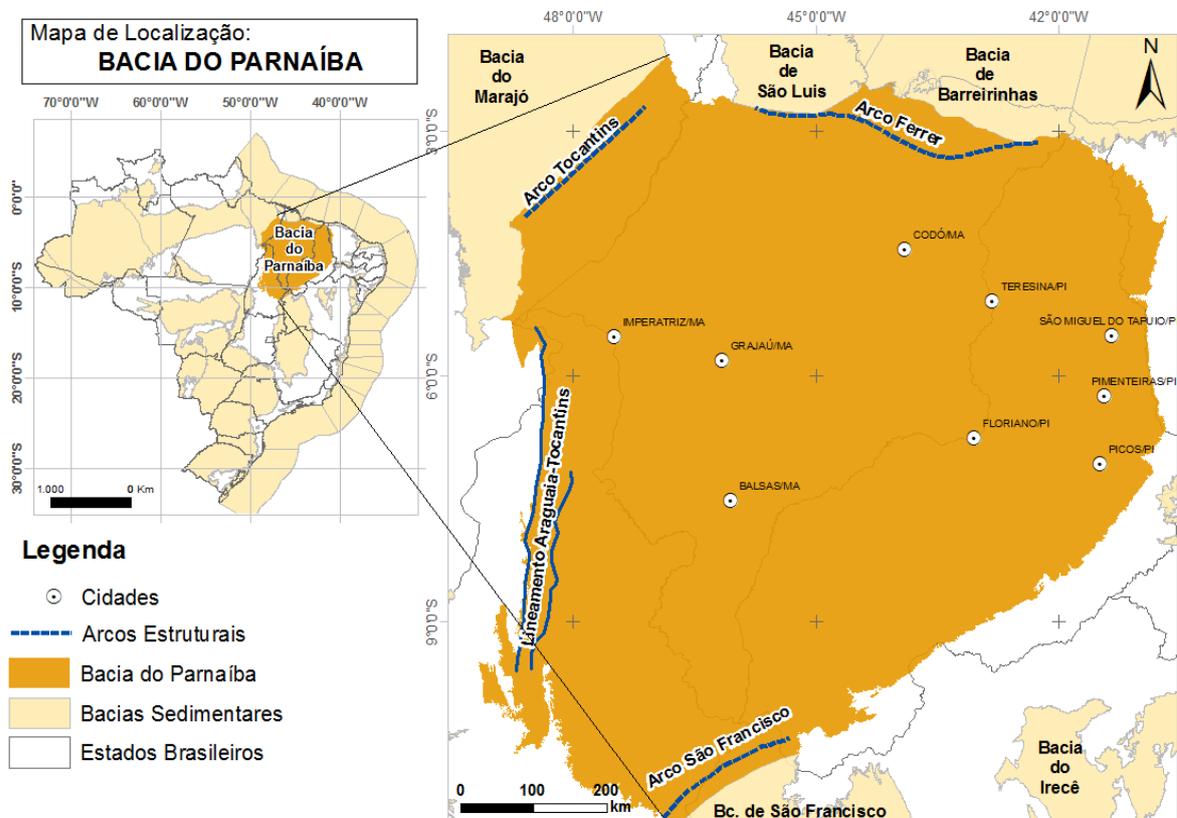
Identificar os principais intervalos geradores da Formação Pimenteiras.

Estabelecer um arcabouço estratigráfico de detalhe para a seção Devoniana, destacando-se no mesmo as superfícies de inundação marinha. Estas serão analisadas em termos de suas características geoquímicas, visando à definição das mesmas como possíveis intervalos geradores de hidrocarbonetos.

1 BACIA DO PARNAÍBA

A Bacia do Parnaíba ocupa parte das regiões nordeste, norte e centro-oeste do Brasil, abrangendo os estados do Ceará, Piauí, Maranhão, Pará e Tocantins. Possui forma quase circular, em planta, abrangendo uma área aproximada de 600.000km², a espessura total de suas rochas atinge cerca de 3.500m (VAZ et.al 2007). É considerada uma bacia intracratônica. Separa-se da Bacia do Amazonas, a oeste, pelo Arco de Tocantins; a norte, das bacias de São Luís, Barreirinhas e dos riftes cretáceos, pelo Arco Ferrer; a sul, da Bacia do São Francisco, pelo Arco de São Francisco; está limitada a leste e a oeste pelo Escudo Brasileiro (Figura 1). Em estudos geológicos mais antigos, a Bacia do Parnaíba é identificada pelos nomes Bacia do Maranhão ou do Piauí-Maranhão (PLUMMER 1946 e 1948; ALBUQUERQUE e DEQUECH, 1946).

Figura 1 - Mapa de localização da Bacia do Parnaíba, evidenciando os limites estruturais.



Fonte: A autora, 2019.

O conhecimento geológico na região conhecida hoje como Bacia do Parnaíba teve início nos anos de 1843-1847 pelo conde inglês Francis de Castelnau. Em 1842, Castelnau

deu início a uma audaciosa expedição científica às regiões centrais da América do Sul. Sob a direção do conde Francis de Castelnau, a empreitada teve apoio de vários membros eminentes da Academia das Ciências e tinha como objetivo principal o estudo da região amazônica e deveria apresentar observações astronômicas e meteorológicas, registros cartográficos e descrições da flora e fauna americanas. Para assumir essas múltiplas tarefas, Castelnau uniu-se a um médico botânico, o doutor Hugh Weddell, um naturalista, Emile Deville, funcionário do Museu de História Natural, e um engenheiro de minas, o visconde Victor Eugène Hulot d’Osery (MELLO, 2015).

O nome Bacia do Parnaíba foi proposto por Orville Adelbert Derby, 1884, no capítulo 5 da publicação de J.E. Wappaesus intitulada “A Geographia Physica do Brasil Refundida” uma edição condensada contendo uma visão integrada da natureza da região norte-nordeste do Brasil, através de geologia, geografia, botânica, zoologia, climatologia, etnografia etc.

Em 1909, o naturalista Arrojado Lisboa e o topógrafo Hans Baumann, do Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil realizaram um reconhecimento geológico no Norte e Nordeste, para verificar ocorrências de madeiras silicificadas referidas ao gênero *Psaronius*. As formações foram nomeadas nos registros de Lisboa (1914) e publicadas em um esboço geológico do Piauí e Maranhão. Ainda no início do século passado, as relações estratigráficas e estruturais das rochas da Bacia do Parnaíba foram sistematicamente estudadas e descritas por H.L. Small (1914). Estes estudos foram realizados para Inspetoria de Obras Contra as Secas (IOCS, criada em 1909, hoje Departamento Nacional de Obras Contra as Secas - DNOCS), com o objetivo de encontrar reservatórios de água subterrânea para solucionar os problemas das secas.

Campos (1925) menciona, pela primeira vez, as ocorrências de folhelhos fossilíferos, próximo à cidade de Floriano, Piauí, estes considerados mesozoicos. Reconhecimentos geológicos foram realizados nos rios Araguaia e Tocantins (MORAES REGO, 1931 e 1933; LOEFGREN, 1936) e verificadas as possibilidades de ocorrências de carvão nos vales dos rios Parnaíba e Tocantins. Com a revelação das floras do Carbonífero, começaram os trabalhos pela procura de carvão no Piauí (PAIVA E MIRANDA, 1937).

Barbosa e Gomes (1957) realizaram estudos sobre o carvão mineral na Bacia Tocantins-Araguaia, nas proximidades de Carolina, sugerindo modificações na coluna estratigráfica.

Em uma fase mais avançada de pesquisa do Conselho Nacional do Petróleo (CNP – órgão governamental brasileiro responsável pela definição da política petrolífera no período de 1939 a 1960), foram efetuadas duas sondagens na região de Balsas-Carolina. A análise dos

testemunhos de Carolina foi realizada por Kegel (1953) que deu continuidade aos estudos do Devoniano e de outras idades do Paleozoico (KEGEL, 1951, 1952, 1954, 1955, 1956, 1957, 1961, 1965, 1966 e KEGEL E COSTA, 1951).

Os trabalhos de Wilhem Kegel sobre a geologia do Devoniano são uma importante referência até hoje. Foram realizados no sudeste do Piauí, compreendendo os arredores das cidades de Picos, Oeiras e Valença do Piauí.

Com o início da prospecção petrolífera pela Petrobras na Bacia Parnaíba em meados da década de 1970, foi dado um salto quantitativo e qualitativo no seu conhecimento litoestratigráfico, paleontológico e paleoambiental, observado pelos trabalhos de Andrade e Daemon (1974), Daemon (1974 e 1976), Carozzi et al. (1975), Della Fávera (1982, 1984 e 1990), Quadros (1982), Caputo (1984) e Góes et al. (1990).

A CPRM em convênio com o DNPM realizou pesquisas para carvão (CRUZ et al., 1973a, 1973b; LEITE et al., 1975), fosfato (OLIVEIRA E BARROS, 1976); além de mapeamento geológico (COSTA et al., 1973); integração geológica-metalogenética (LIMA E LEITE, 1978) e levantamento hidrogeológico (SILVA E SOARES FILHO, 1979; SILVA, 1979; ARAÚJO E MIRANDA, 1979; ARAÚJO, 1979; SOARES FILHO, 1979; MIRANDA, 1979). Comentários sobre a evolução das sequências mesozoicas e o relacionamento com os processos geomorfológicos que atuaram na Bacia foram realizados por Caldasso (1978). Albuquerque et al. (1972) (Projeto São Miguel do Tapuio - CNEM/CPRM) realizaram uma série de sondagens no entorno da cidade de São Miguel do Tapuio, com o intuito de verificar a continuidade dessas anomalias em subsuperfície, assim como a prospectividade da mesma para urânio. Posteriormente, Oliveira e Barros (1976) no projeto Fosfato de São Miguel do Tapuio (DNPM/CPRM), realizaram 31 sondagens, com o objetivo de avaliar as reservas de fosfato nas regiões próximas às cidades de São Miguel do Tapuio e Pimenteiras.

O estudo de relações de rochas sedimentares, por sequências deposicionais delimitadas por discordâncias ou concordâncias relativas foi aplicado na Bacia do Parnaíba. O Paleozoico foi dividido em três sequências deposicionais por Mesner e Wooldridge (1964), Cunha (1986), Della Fávera (1990), Góes e Feijó (1994) e Góes (1995). A primeira sequência, de influência marinha, corresponde ao Grupo Serra Grande (fase talassocrática de ALMEIDA, 1969 e beta de SOARES et al., 1974 e 1978). A segunda sequência corresponde às formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti (fase talassocrática e gama). A terceira sequência, que encerra o Paleozoico, compreende as idades do Carbonífero Superior ao Triássico. É a fase geocrática e delta com as formações Piauí, Pedra de Fogo e Motuca e delta a com a Formação Samambaia.

Della Fávera (1990) enfatizou a sedimentação episódica nas sequências paleozoicas em sua tese de doutorado fazendo um estudo detalhado destas sequências. Sendo este o primeiro a propor uma subdivisão de sequências estratigráficas a partir da divisão de perfis elétricos de poços da Bacia do Parnaíba.

A Formação Pimenteiras foi caracterizada em termos geoquímicos no trabalho de doutorado apresentado por Rodrigues (1995). Este trabalho foi pioneiro no estudo da bacia e constitui a principal referência sobre a geoquímica orgânica da Bacia do Parnaíba.

Albuquerque (2000), utilizando conceitos do modelo de estratigrafia de sequências segundo Galloway (1989), apresentou uma nova divisão para a sequência Devoniana apresentada por Della Fávera (1990), dividindo-a em nove sequências genéticas de 3ª ordem.

Góes e Rossetti (2001), por interpretação de dados de superfície e subsuperfície mostraram que havia ampla correlação nas áreas de sedimentações da Bacia de São-Luís Grajaú, e que o Arco Ferrer-Urbano Santos não representou uma barreira topográfica para a deposição destes sedimentos. Rossetti et al. (2001) reconheceram nesta área três sequências deposicionais, de idade aptiana e neocretácea.

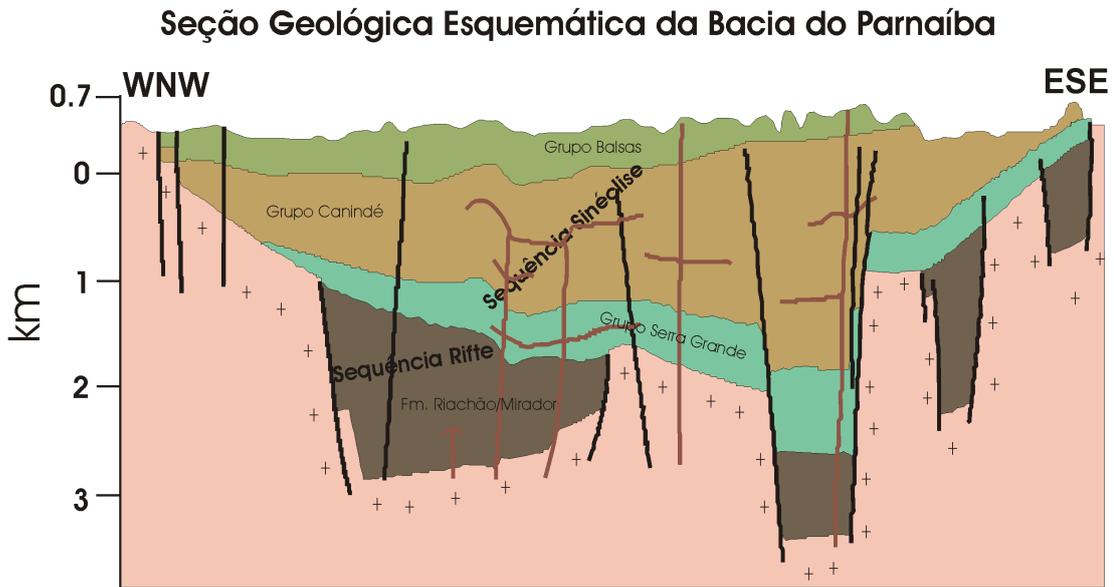
Souza (2007) através do estudo de fácies orgânicas determinou a quantidade, qualidade e o estágio de evolução térmica da matéria orgânica de dois testemunhos retirados da borda leste da Bacia do Parnaíba.

1.1 Contextualização geológica

A Bacia do Parnaíba está inserida na plataforma sul-americana, sobreposta a um embasamento cristalino cratonizado após o término do evento Brasiliano (Proterozoico/Cambriano inferior). Esta Bacia foi classificada por Asmus e Porto (1972) como cratônica do Tipo I, por Brito Neves (1985) como intracratônica, e por Figueiredo e Gabaglia (1986) como fratura interior passando a sinéclise interior Continental. Essas classificações refletem a evolução dos conhecimentos sobre a origem e evolução das bacias paleozoicas, onde esta última classificação é a mais relacionada à indústria do petróleo.

O desenvolvimento tectono-sedimentar da Bacia Parnaíba foi atribuído à estruturação precursora relacionada aos pulsos terminais do Ciclo Brasiliano (cerca de 500 Ma), responsável pela formação de grabens (Figura 2) distribuídos por toda a bacia, com eixos orientados de nordeste a norte. A influência desta tectônica no desenvolvimento da sedimentação pós-ordoviciana marcou pronunciadamente as primeiras fases deposicionais na bacia (GÓES E FEIJÓ, 1994). Cunha (1986) reconheceu a enorme influência dos pulsos terminais do Ciclo Brasiliano Cambro-ordovicianos sobre a sedimentação subsequente da Bacia do Parnaíba. Em função desta tectônica terminal, formaram-se grabens ou riftes precursores, com eixos orientados de sudoeste-nordeste a norte-sul, preenchidos por sedimentos imaturos e correlacionáveis com os do Grupo Jaibaras. As áreas subsidentes dos riftes precursores e o lineamento denominado Picos-Santa Inês (CUNHA, 1986 e GÓES et al., 1989) influenciaram principalmente na sedimentação ocorrida durante o Devoniano.

Figura 2 - Seção estratigráfica esquemática da Bacia do Parnaíba.



Fonte: modificada de Góes e Feijó, 1994.

A evolução termomecânica da área resultou numa grande depressão ordoviciana, sobre a qual se depositaram sedimentos flúvio-deltaicos a marinhos rasos do Grupo Serra Grande. O final desta sedimentação reflete os efeitos da orogenia Caledoniana, que causou uma discordância de caráter regional (GÓES et al., 1990).

O desenvolvimento contínuo dos processos termais, aliado à influência de natureza flexural, resultou num notável aumento da sedimentação durante o Devoniano, registrado pela Formação Jaicós do Grupo Serra Grande (GÓES et al., 1990). O término dessa sedimentação foi caracterizado por uma expressiva discordância regional associada aos efeitos da Orogenia Eoherciniana ocorrida no Eocarbonífero também representada na porção central da bacia por falhamentos normais e estruturas ligadas a falhas reversas (GÓES et al., 1990). Acima desta discordância regional, a sedimentação recomeça durante o Neocarbonífero, com progressiva desertificação e deslocamento de depocentros para a parte mais central da bacia. Esta fase inicial de continentalização corresponde ao Grupo Balsas (GÓES et al., 1990).

No Jurássico, os efeitos da tectônica extensional entre os continentes sul-americano e africano provocaram o magmatismo intrusivo e extrusivo. Este vulcanismo modificou profundamente o arcabouço tectônico da bacia, alterando localmente as conformações altamente regulares dos estratos. Ocorreu então a deposição clástica, do Grupo Mearim: formações Pastos Bons e Corda.

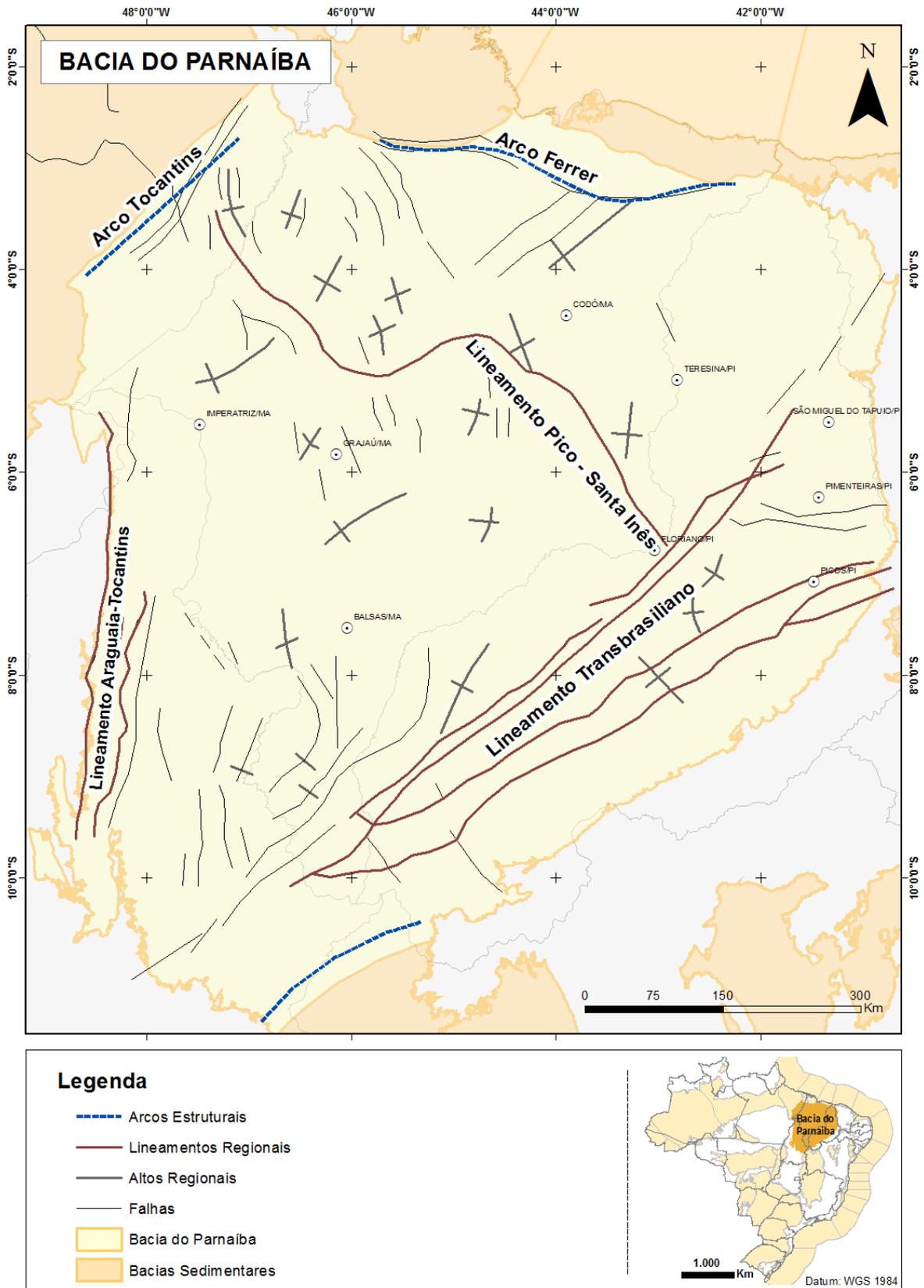
O Cretáceo está representado na bacia por duas fases distintas. A primeira está relacionada a eventos tectônicos Neocomianos, representada por falhas reversas e dobramentos compressivos com trends de direção noroeste (GÓES E FEIJÓ, 1994). A segunda fase é o encerramento do ciclo sedimentar, com a deposição das formações: Corda, Codó, Grajaú e Itapecuru (GÓES et al., 1990). Uma relação de contemporaneidade entre os depósitos destas formações foi proposta por Vaz et. al (2007).

Os elementos estruturais mais proeminentes dizem respeito a falhas e/ou fraturas ressaltadas, em imagens de sensores remotos, por alinhamentos morfoestruturais. Estes se orientam segundo três direções principais: NNW-SSE, NE-SW e E-W.

Em segundo plano, embora em menor número, sobressaem-se alguns diques com extensão de até 25km e orientação variando NNW a NNE. A julgar pela orientação espacial, tais estruturas foram fortemente controladas pela trama estrutural do embasamento que teria sido reaproveitada, em vários estágios, pelos processos de fragmentação continental que levaram à abertura do oceano Atlântico. Em mapas, tais alinhamentos são representados por traços retilíneos conformando uma trama irregular, fracamente adensada que pouco influenciou na atual disposição dos estratos, cujas atitudes mantêm a tendência regional de mergulhos subhorizontais com caimento para noroeste. Os principais lineamentos são:

- a) Lineamento Tocantins-Araguaia de direção N-S;
- b) Lineamento Sobral/Pedro II, também conhecido como Lineamento Transbrasiliano, que aflora de maneira muito nítida no embasamento da bacia e se caracteriza, na bacia, por um feixe de falhas e fraturas de direção NE/SW. Como parte deste lineamento Sobral-Pedro II, bordejando a província Borborema, vale mencionar o rifte precursor: Bacia do Jaibas (OLIVEIRA e t. al, 2001).
- c) Lineamento Picos/Santa Inês, de direção NW/SE, mapeado ao longo de larga zona falhada que corta todo o pacote sedimentar da bacia (Figura 3).

Figura 3 - Mapa estrutural da Bacia do Parnaíba mostrando os principais lineamentos.



Fonte: modificado de Milani e Zalán, 1998

1.2 Estratigrafia

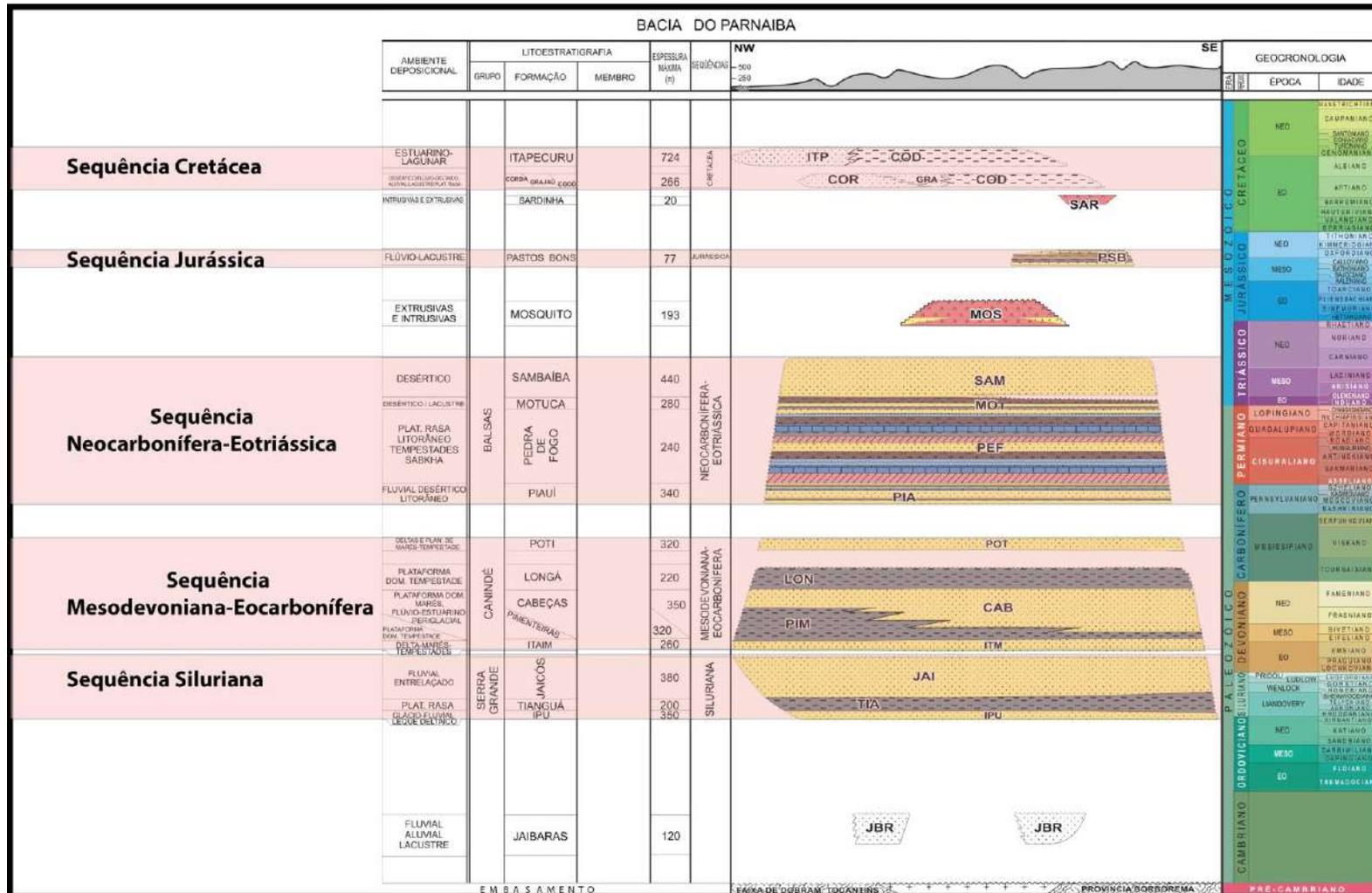
A evolução estratigráfica utilizada neste projeto, como base para as interpretações, foi descrita por Vaz et al. (2007) no Boletim de Geociências da Petrobras.

A Bacia do Parnaíba desenvolveu-se sobre um embasamento continental durante o Estádio de Estabilização da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA E CARNEIRO, 2004). A espessura sedimentar máxima é um pouco superior a 3500m, a maior espessura sendo de idade paleozoica e o restante, mesozoico. Como as outras bacias intracratônicas brasileiras, a Bacia do Parnaíba encontra-se extremamente afetada pelo vulcanismo básico mesozoico sob a forma de intrusões e derrames. A sucessão de rochas sedimentares e magmáticas da Bacia do Parnaíba pode ser disposta em cinco supersequências: Siluriana, Mesodevoniana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea, que são delimitadas por discordâncias que se estendem por toda a bacia ou abrangem regiões extensas (Figura 4).

1.2.1 Sequência Siluriana

Esta sequência representa um ciclo transgressivo-regressivo completo e está assentada sobre rochas proterozóicas ou sobre depósitos cambrianos (ordovicianos?). Corresponde litoestratigraficamente ao Grupo Serra Grande. A unidade mais antiga é representada pela Formação Ipu, depositada em diversos ambientes (glacial proximal e glacial-fluvial, leques ou frentes deltaicas) tem como principais litotipos arenitos conglomeráticos e conglomerados com matriz areno-argilosa e matacões de quartzo ou quartzito. Sobreposta concordante a esta, a Formação Tianguá representa a superfície de inundação máxima e é composta por rochas de granulação mais fina, principalmente folhelhos escuros bioturbados, que podem aparecer intercalados com arenitos finos, depositadas em ambiente de plataforma rasa. No topo desta sequência encontra-se a Formação Jaicós representando o intervalo regressivo dessa sequência, constituída de arenitos cinza claros ou creme, grossos, mal selecionados, maciços ou com estratificação cruzada lenticular, depositados em sistema fluvial entrelaçado (CAPUTO, 1984 e GÓES E FEIJÓ, 1994).

Figura 4 - Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba destacando as cinco seqüências deposicionais.



Fonte: modificado de Vaz et. al, 2007

1.2.2 Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera

Litoestratigraficamente é composta pelo Grupo Canindé, que está dividido em quatro formações:

- a) Formação Itaim designa arenitos finos a médios com grãos subarredondados, bem selecionados e com alta esfericidade. Na base dessa unidade observa-se um maior número de intercalações de folhelhos bioturbados (DELLA FÁVERA, 1990). Os sedimentos desta formação foram depositados em ambientes deltaicos e plataformais, dominados por processos de marés e de tempestades (GÓES E FEIJÓ, 1994).
- b) Formação Pimenteiras consiste, principalmente, de folhelhos cinza-escuros a pretos, em parte bioturbados. São radioativos, ricos em matéria orgânica e representam a ingressão marinha mais importante da bacia. A sedimentação aconteceu num ambiente de plataforma rasa dominada por tempestades. Ressalta-se que, no contexto da Geologia do Petróleo, a Formação Pimenteiras é considerada a principal rocha geradora da bacia (RODRIGUES, 1995). Além disso, alguns autores consideram que a Formação Pimenteiras possa conter também rochas reservatórios, na forma de corpos descontínuos de arenitos (GÓES et al., 1990; YOUNG E BORGHI, 2003).
- c) Formação Cabeças onde o litotipo predominante consiste de arenitos cinza-claros a brancos, médios a grossos, com intercalações delgadas de siltitos e folhelhos. Diamictitos ocorrem eventualmente e com maior frequência na parte superior. Tilitos, pavimentos e seixos estriados denotam um ambiente glacial ou periglacial (CAPUTO, 1984). Nesta formação predominam estratificações cruzada tabular ou sigmoidal, e na transição desta para a Formação Pimenteiras ocorrem tempestitos (DELLA FÁVERA, 1990). Um ambiente plataformal sob a influência preponderante de correntes desencadeadas por processos de marés foi defendido por Góes e Feijó (1994) como o mais importante nessa unidade.
- d) Formação Longá é caracterizada por folhelhos cinza-escuros a pretos, em parte arroxeados, homogêneos ou bem laminados, bioturbados. Em sua porção média comumente apresentam um pacote de arenitos e siltitos

cinza-claros a esbranquiçados, laminados (LIMA E LEITE, 1978). Um ambiente plataformal dominado por tempestades foi interpretado por Góes e Feijó (1994) para essas rochas.

No topo desta sequência está depositada a Formação Poti que diz respeito a uma sucessão de estratos que pode ser dividido em duas porções, a inferior constituída de arenitos cinza esbranquiçados, médios, com lâminas dispersas de siltito cinza-claros, e a superior de arenitos cinza, lâminas de siltitos e folhelhos com eventuais níveis de carvão (LIMA E LEITE, 1978). A deposição ocorreu em deltas e planícies de maré, às vezes sob a influência de tempestades (GÓES E FEIJÓ, 1994). O contato superior com a Formação Piauí é discordante, erosivo.

1.2.3 Sequência Neocarbonífera-Eotriássica

Corresponde ao pacote sedimentar do Grupo Balsas. Numa seção aproximadamente norte-sul, controlada por poços, observa-se que há coincidência entre os depocentros dessa unidade e os das duas sequências mais antigas da bacia. Porém, numa seção oeste-leste, constatou-se que o depocentro da Sequência Neocarbonífera-Eotriássica situa-se a oeste daqueles das duas sequências subjacentes. Esta sequência está dividida em quatro formações:

- a) Formação Piauí na parte a inferior é composta de arenitos cor-de-rosa, médios, maciços ou com estratificação cruzada de grande porte e intercalações de folhelho vermelho, e a superior, formada de arenitos vermelhos, amarelos, finos a médios, contendo intercalações de folhelhos vermelhos, calcários e finas camadas de sílex. Esta formação foi depositada em ambiente fluvial com contribuição eólica e breves incursões marinhas, sob condições de clima semiárido a desértico.
- b) Formação Pedra de Fogo é caracterizada por uma considerável variedade de rochas - sílex, calcário oolítico e pisolítico, eventualmente estromatolítico, intercalado com arenito, folhelho cinzento, siltito, anidrita e dolomito. Depositados em ambiente marinho raso à litorâneo com planícies de *sabkha*, sob ocasional influência de tempestades (GÓES E FEIJÓ, 1994).

- c) Formação Motuca composta por siltito vermelho e marrom, arenito branco fino e médio, subordinadamente folhelho, anidrita e raros calcários. De acordo com Góes e Feijó (1994), os sedimentos Motuca foram depositados num sistema desértico, com lagos associados.
- d) Formação Samambaia composta por arenitos vermelhos a cor-de-rosa, creme-claro/esbranquiçado, em geral finos a médios, subangulosos a subarredondados. As dunas com estratificação cruzada de grande porte, contendo diversas feições típicas de sedimentos eólicos caracterizam rochas depositadas em ambiente desértico, com contribuição fluvial (Lima e Leite, 1978).

1.2.4 Sequência Jurássica

A sequência está constituída somente pela Formação Pastos Bons. Os litotipos presentes nesta formação podem ser divididos em três partes: na base predomina arenito de coloração creme claro, fino a médio, grãos subarredondados e, geralmente, apresentam estratificação paralela e raras lentes de calcário. Na parte média da seção ocorrem siltito, folhelho/argilito cinza a verdes, comumente intercalados com arenito. A porção mais superior é formada de arenito vermelho/cor-de-rosa, fino, gradando para siltito, contendo níveis de folhelho (Caputo, 1984). De leste para oeste, a Formação Pastos Bons jaz discordantemente sobre as formações paleozoicas Poti, Piauí, Pedra de Fogo e Motuca (LIMA E LEITE, 1978). A formação Pastos Bons foi depositada em paleodepressões continentais, lacustres, com alguma contribuição fluvial, em clima semiárido a árido.

1.2.5 Sequência Cretácea

É constituída pelas seguintes Formações: Corda, Codó, Grajaú e Itapecuru. Uma relação de contemporaneidade entre os depósitos das Formações Corda, Grajaú e Codó foi proposta por Vaz et. al (2007). A Formação Corda é constituída de arenitos vermelhos com estruturas típicas de dunas eólicas depositada em ambiente desértico. O conteúdo litológico da

Formação Grajaú é representado por arenitos creme-claro e esbranquiçados, depositados em ambiente marinho-raso e flúvio-deltaico. Na Formação Codó, folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenito são os principais litotipos e são frequentes níveis de sílex e estromatólito. Os folhelhos esverdeados encontrados na região indicam uma ampla inundação na região. Rossetti et al. (2001) declararam que as formações Grajaú e Codó, ambas do Aptiano Superior-Albiano Inferior, foram depositadas em ambientes marinho raso, lacustre e flúvio-deltaico.

A Formação Itapecuru recobre discordantemente as formações Grajaú e Codó (ROSSETTI et al., 2001). Para esta unidade, o litotipo mais frequente é formado de arenitos variegados, finos, friáveis, com estruturas diversas, como, por exemplo, estratificações cruzadas *swaley*, *hummocky*, acanalada, tabular, *mud couplets* e escorregamento de massa. Pelitos e arenitos conglomeráticos ocorrem subordinadamente (Anaisse Junior et al., 2001).

Num contexto mais amplo, a gênese dos depósitos das Formações Grajaú, Codó e Itapecuru estaria associada à movimentação tectônica ou ao processo de separação dos continentes sul-americano e africano no Cretáceo. Em outras palavras, manifestaria a história do Oceano Atlântico nessa área (ROSSETTI et al., 2001).

1.3 Formação Pimenteiras

A Formação Pimenteiras, alvo principal dos estudos dessa tese, tem sido estudada desde a década de 1910 de maneira descontínua, muitas vezes através de trabalhos isolados, em contextos variados (paleontológicos, sedimentológicos, estratigráficos, geoquímicos e hidrológicos). Poucos são os estudos geológicos aprofundados que tiveram como alvo esta formação: Destes destacam-se, em diferentes abordagens, os seguintes autores: Della Fávera (1990), enfocando aspectos estratigráficos em poços, perfis elétricos e afloramentos; Freitas (1990), estudos estratigráficos em afloramentos; Rodrigues (1995), caracterização geoquímica em amostras de testemunhos e calhas; Albuquerque (2000), aspectos cicloestratigráficos em perfis elétricos de poços; Young (2003 e 2006), caracterização dos reservatórios presentes nesta formação; e Souza (2007), estudo de faciologia orgânica e a implicação na geração de petróleo. Grahn et al. (2001, 2005 e 2008) e Breuer e Grahn 2011 desenvolveram estudos sistemáticos de bioestratigráfica com base em mioesporos e quitinozoários.

O termo “folhelho Pimenteiras” foi utilizado inicialmente por Small (1914) para identificar camadas de folhelhos aflorantes próximos à Cidade de Pimenteiras, no Município de Valença do Piauí, Estado do Piauí. Plummer (1946 apud CAMPBELL et al., 1949) conferiu a hierarquia de formação a tais rochas e discerniu dois membros: Oitis, inferior, constituído de folhelhos, e Picos, superior, constituído por uma intercalação de arenitos e folhelhos. Entretanto, Kegel (1953), ao estudar a fauna do Membro Oitis, percebeu que essa era mais recente que a do Membro Picos e pertencente ao Membro Passagem da Formação Cabeças, o que levou o termo Oitis ao abandono. Então, Kegel (1953) redefiniu a Formação Pimenteiras, incluindo-lhe na base uma seção de arenitos denominada Membro Itaim, mas mantendo na parte superior o Membro Picos, predominantemente argiloso. O Membro Itaim foi elevado à formação por Carozzi et al. (1975), resultando no abandono do termo Picos. A carta estratigráfica proposta por Góes e Feijó (1994) e posteriormente revisada por Vaz et al. (2007), reflete estes fatos.

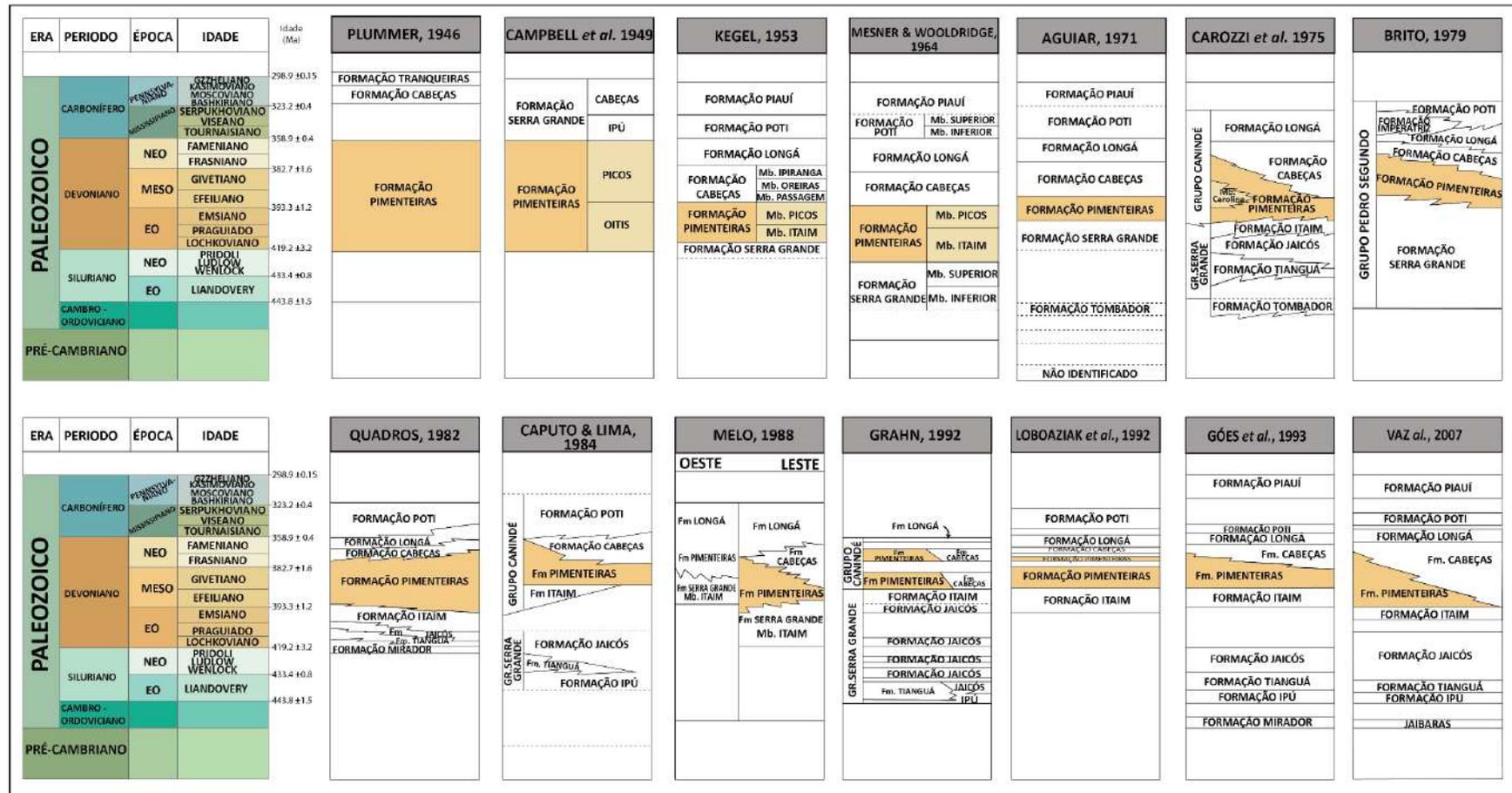
É interessante notar que, na proposta estratigráfica de Carozzi et al. (1975), baseada em furos de sondagem, faz-se uso de um membro arenoso na parte inferior da Formação Pimenteiras, aparentemente restrito em ocorrência ao centro e oeste da bacia, denominado Membro Carolina. Entretanto, não fica claro em Carozzi et al. (1975) de quem foi a proposta inicial do membro Carolina. Consultando o Léxico Estratigráfico Brasileiro (BAPTISTA et al., 1984) percebe-se que a terminologia “Membro Carolina” já foi utilizada em diferentes contextos distintos desses autores, inicialmente por Miranda e Paiva (1936 apud BAPTISTA et al., 1984) para descrever um calcário no Maranhão. Tal nomenclatura ainda foi empregada posteriormente por outros autores na bacia do Parnaíba como Leonardo (1938b apud BAPTISTA et al., 1984), que a usou para referir-se a um “Arenito Carolina” de idade permiana; por Kegel (1953), para um tilito composto por “folhelhos escuros e intercalados com arenitos”; e por Barbosa (1966 apud BAPTISTA et al., 1984) também para um tilito, este como membro médio da Formação Longá. Carozzi et al. (1975) ainda subdividem o Membro Carolina em superior e inferior, fornecendo mapas de “clasticidade ambiental”, mas não forneceram mapas de isópacas para nenhum deles.

Como pode ser observado, o arcabouço litoestratigráfico da Bacia Parnaíba vem sendo reformulado desde o início do século XX. Postulado inicialmente por Small (1914), foi modificado por vários autores, como Plummer et al. (1946), Campbell et al. (1949), Kegel (1953), Mesner e Wooldridge (1964), Aguiar (1971), Brito (1979), Quadros (1982), Caputo e Lima (1984), Melo (1988), Grahn (1992), Loboaziak et al. (1992), Góes e Feijó (1994) e Vaz et al. (2007) entre outros. A figura 5 traz a comparação destes trabalhos enfatizando a seção

Paleozoica da Bacia do Parnaíba com destaque no posicionamento estratigráfico da Formação Pimenteiras com o avanço do conhecimento. A presente tese adota como base a proposta mais recente de Vaz et al. (2007), baseada em dados de subsuperfície da Petrobras.

Figura 5 - Compilação das cartas estratigráficas propostas para a Bacia do Parnaíba entre os anos de 1946 até a versão proposta por Vaz et al., 2007

Quadro Comparativo das Colunas Estratigráficas Desenvolvidas para o Paleozoico da Bacia do Parnaíba



Fonte: modificado de Plummer (1946), Campbell et al. (1949), Kegel (1953), Mesner e Wooldridge (1964), Aguiar (1971), Carozzi et al. (1975), Brito (1979), Quadros (1982), Caputo (1984), Melo (1988), Grahn (1992), Loboziak et al. (1992), Góes et al. (1993) e Vaz et al. (2007).

1.4 Bioestratigrafia

A Formação Pimenteiras é muito abundante em conteúdo fossilífero, sejam macro ou microfósseis. Esta grande diversidade de organismos possibilitou que vários autores propusessem zoneamentos bioestratigráficos para a bacia usando diferentes grupos de fósseis.

A primeira atribuição de idade devoniana para a Bacia do Parnaíba foi feita por Plummer et al. (1948), utilizando invertebrados marinhos, cujo idade foi corroborada por Kegel (1953).

O primeiro e mais utilizado biozoneamento é o proposto por Müller (1962), que combina o uso de acritarcos, miósporos e quitinozoários. Tal zoneamento utiliza zonas nomeadas de A a T, abrangendo do Siluriano ao Cretáceo. Segundo esse zoneamento, a Formação Pimenteira abrange desde o terço final da biozona R até o fim da biozona Qsuperior (Eifeliano Médio ao Frasniano Superior).

As tabelas de intervalos bioestratigráficos e cronoestratigráficos baseadas nas associações palinológicas e nos microfósseis marinhos foram publicados por Brito (1965, 1966, 1967a, 1967b, 1968, 1971, 1976); Brito e Santos (1965); Daemon (1974 e 1976); Carozzi et al. (1975); Quadros(1982); Brito e Quadros (1984 e 1985) Grahn (1992); Loboziak et al. (1992); Melo et al. (1992) e Góes e Feijó (1994).

Após o trabalho em palinologia de Müller (1962), que elaborou a primeira tabela cronoestratigráfica, para o Devoniano da Bacia do Parnaíba, Daemon (1974) divulgou a síntese com a correlação entre os palinomorfos, estabelecendo intervalos bioestratigráficos do Devoniano nas bacias do Amazonas e Parnaíba.

Os microfósseis marinhos, acritarcos e quitinozoários foram estudados com descrição sistemática e por possuírem uma nítida diferenciação morfológica são excelentes índices (BRITO, 1965, 1966, 1967A, 1967B, 1968, 1969, 1971, 1976; BRITO E QUADROS, 1984 E 1985; BRITO E SANTOS, 1965 e QUADROS, 1982). As associações palinológicas e de microfósseis marinhos estão contidas em trabalhos de natureza estratigráfica, publicados por Daemon (1974 e 1976), Carozzi et al. (1975), Grahn (1992) e Loboziak et al. (1992).

No Meso e Neodevoniano as formas de quitinozoários e acritarcos se diversificaram, em evolução rápida. Seu declínio e extinção global no topo do Devoniano foi um evento biológico mundial. No final do Devoniano, associações de esporomorfos ocorreram, sobretudo nos grupos Pseudosaccitriletes e Zonotriletes.

Segundo Daemon (1976), o Eifeliano é uma idade marcada por uma rápida mudança da flora, que pode significar variação climática ou elevação do nível do mar. O conjunto de microfósseis indica ambiente marinho raso e proximidade da costa.

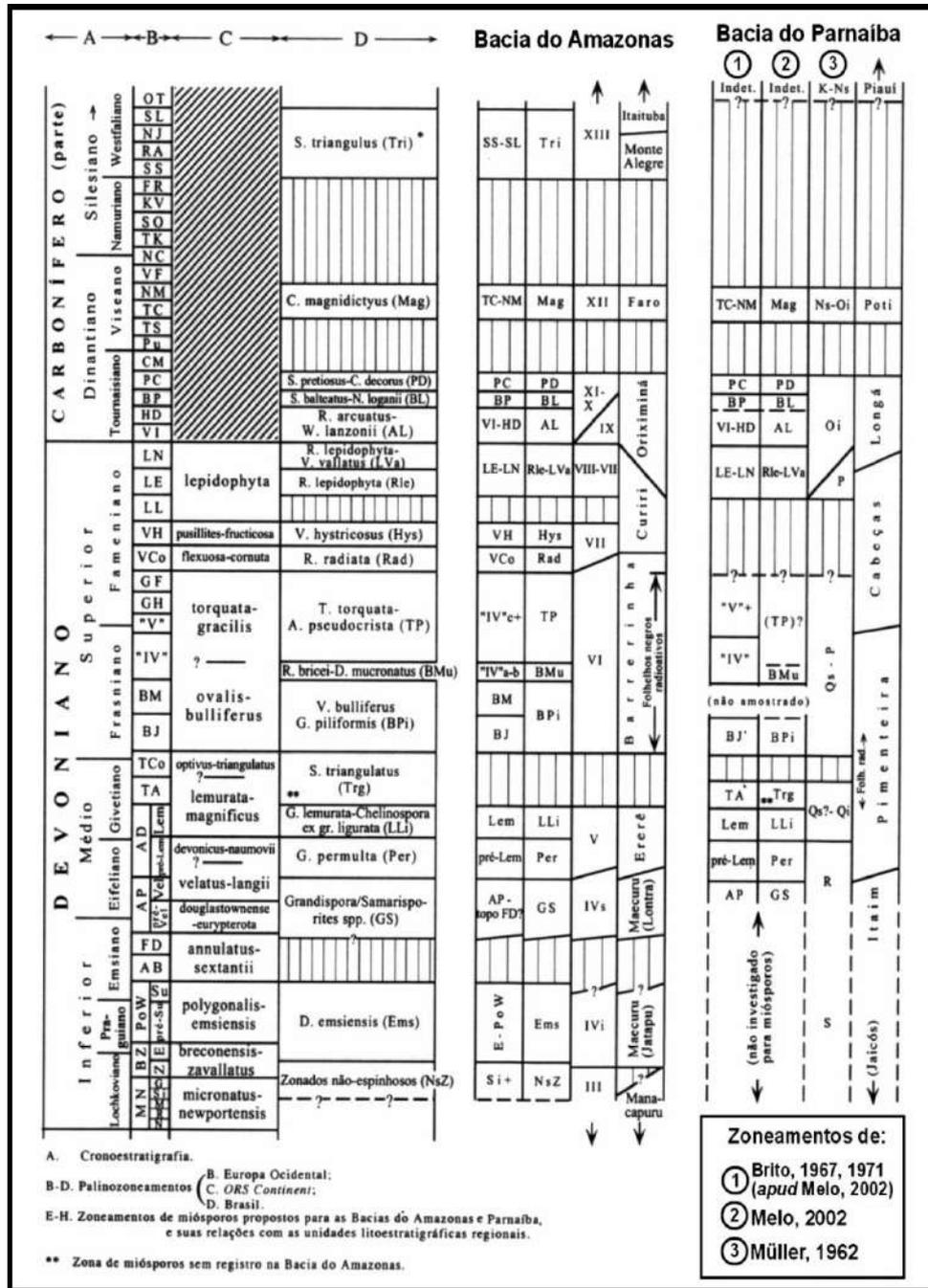
Grahn (1992) atribuiu a parte média da Formação Pimenteiras ao Givetiano inicial, com representantes dos quitinozoários *Ancyrochitina langei* e *Gotlandochitina milanensis*. Grahn et al. (2001) revisaram este zoneamento proposto por Müller (1962 apud MELO, 2002), apontando que o limite inferior da Formação Pimenteiras estaria situado aproximadamente no meio da zona R, e seu limite superior coincide com o limite superior da zona Q superior. Isso concede à formação uma idade que se estende de meados do Eifeliano ao fim do Frasniano.

Melo (2002) correlacionou a Formação Pimenteiras com a sucessão das zonas AD (pré-Lem e Lem), TA, BJ e “IV” de Streel et al. (1987, apud MELO, 2002). A idade da Formação, segundo este zoneamento, é igual à do zoneamento de Grahn et al. (2001). Melo (2002) propôs ainda, uma correlação bioestratigráfica entre as bacias do Amazonas e Parnaíba, onde a Formação Pimenteiras abrangia as biozonas Per, LLi, Trg, BPi, Bmu e parte de (TP), Figura 6.

Grahn e Melo (2005) analisaram na porção basal da Formação Pimenteiras, biozonas com *A. langei*, *Ancyrochitina latipes* classificadas como de Idade Eifeliano a Givetiano, Período Devoniano; na porção mediana foram descritos *R. stiphrospinata*, *F. microspinosa* de Idade Givetiano, Período Devoniano, e notificada a presença de um hiato na passagem da Idade Givetiano para o Frasniano correlacionável a um hiato na Bacia de Illizi; e por fim, próximo ao topo desta formação, foram descritos quitinozoários da biozona *L. avelinoi*, de Idade Frasniano, Período Devoniano.

Breuer e Grahn (2011) descreveram os esporos e fitoplâncton marinho de amostras de sondagens na borda leste da bacia, que englobam a parte inferior da Formação Cabeças, a Formação Pimenteiras e a parte superior da Formação Itaim. As assembleias de esporos nas amostras mais profundas das sondagens analisadas confirmaram uma idade eifeliana tardia para a Formação Pimenteiras, correspondendo a seção inferior da Formação Pimenteiras nas partes centrais mais profundas da bacia. Uma superfície de inundação identificada, por estes autores, na parte inferior Formação Pimenteiras sugeriu que esta seja a superfície máxima de inundação dos “Folhelhos Radioativo A” caracterizada por Rodrigues (1995). Para o Membro Passagem da Formação Cabeças, Breuer e Grahn (2011) indicaram uma idade eogivetiana, correlacionando-o com a parte superior da Formação Pimenteiras, no centro da bacia. GRAHN et al. (2008) através da análise de quitinozoários chegaram à mesma conclusão.

Figura 6 - Comparação entre os biozoneamentos da Europa Ocidental, ORS Continente as bacias do Amazonas e Parnaíba.



Fonte: Modificado de Melo, 2002.

As assembleias de microfósseis que ocorrem nos folhelhos das camadas basais da Formação Pimenteiras são compostas por trilobitas, ostracodes, braquiópodes, bivalves, gastrópodes, conularídeos, tentaculídeos, hiolitídeos, escolecodontes, peixes e restos vegetais, datados no Neoeifeliiano (MELO, 1985; FONSECA E MELO, 1987; CARVALHO, 1995).

A parte média da Formação Pimenteiras com composição arenosa contém uma assembleia de macrofósseis que engloba trilobitas braquiópodes, bivalves, conularídeos além de icnofósseis de idade Eogivetiana, (KEGEL, 1953 E 1966; SANTOS, 1961; BRITO E SANTOS, 1965; CASTRO, 1968; BRITO, 1971; MELO, 1985; CAMPOS, 1985; LIMA FILHO E CALDAS, 1987).

1.5 Paleogeografia

Como visto no capítulo anterior, o arcabouço estratigráfico da Bacia do Parnaíba é dividido em cinco supersequências (Siluriana, Mesodevoniana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea). Onde no contexto da Plataforma Sul-Americana, as três primeiras sequências paleozoicas encontram-se no estágio de estabilização e são delimitadas por discordâncias relacionadas às flutuações dos elevados níveis eustáticos dos mares epicontinentais do Eopaleozoico (ALMEIDA E CARNEIRO, 2004; VAZ et al., 2007). As transgressões procederam do oceano adjacente à margem ativa do sudoeste do Gondwana e de bacias do norte atual da África, inundadas pelo Oceano Tethys. As regressões e discordâncias erosivas teriam contribuições de ascensões epirogênicas, em resposta às orogêneses ocorridas na borda ativa do Gondwana adjacente à plataforma (VAZ et al., 2007).

As inundações marinhas mais extensas correspondem ao Fanerozoico da América do Sul, registradas no Devoniano. O evento de inundações ocorrido no período referido na Bacia do Parnaíba iniciou com um ciclo transgressivo/regressivo de idades eoeifeliana e eogivetiana, que compreende a Formação Itaim, a parte basal e média da Formação Pimenteiras e a parte inferior da Formação Cabeças. Nas porções superiores da Formação Pimenteiras e da Formação Cabeças ocorreu uma nova transgressão no Neofrasniano-Eofameniano (SANTOS E CARVALHO, 2009).

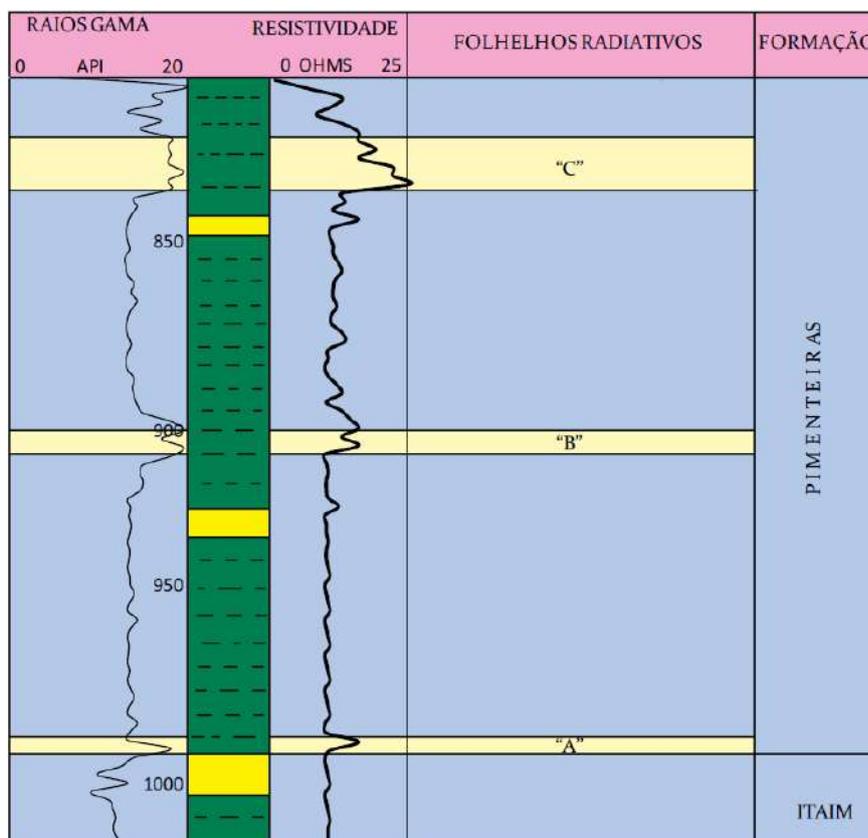
A Formação Pimenteiras é composta por camadas (10 a 30m) de folhelhos cinza-escuros a pretos com intercalações de lâminas de arenito muito fino (DELLA FÁVERA, 1990). Seus estratos apresentam uma tendência granodecrescente ascendente cíclica, interpretados como a mais importante incursão marinha na bacia. O topo dos ciclos é reconhecido pela presença de corpos de arenitos de 3 a 5m de espessura e de extensão de até 100m, com geometria de lobos ou barras, com estratificação cruzada tipo *hummocky*, e *hardgrounds* bioturbados (DELLA FÁVERA, 1990). As feições grafoelétricas indicam

ciclicidade deposicional, e uma mudança de tendência transgressiva para regressiva na passagem gradacional para a Formação Cabeças, que lhe é sobreposta (DELLA FÁVERA, 1990). Interpretações paleoambientais indicam plataforma rasa dominada por tempestades (DELLA FÁVERA, 1990) e correntes de maré (SILVA, 2005; AMARAL et al., 2013), além da influência de um sistema deltaico, segundo Carozzi et al. (1975), Della Fávera (2001) e Della Fávera et al. (2003).

1.6 Caracterização geoquímica

A caracterização geoquímica da Bacia do Parnaíba foi realizada de forma mais detalhada por Rodrigues (1995), o qual utilizou amostras de calha de poços perfurados pela PETROBRAS para a avaliação geoquímica das sequências sedimentares definidas para a Bacia do Parnaíba. Neste trabalho, o topo do trato de sistemas transgressivos corresponde aos folhelhos radioativos do Frasniano da Formação Pimenteiras, os quais são facilmente identificados em toda a bacia. Tais folhelhos radioativos (Figura 7) contêm as maiores concentrações de matéria orgânica e são denominados *folhelhos radioativos A*, *folhelhos radioativos B* e *folhelhos radioativos C* (RODRIGUES, 1995).

Figura 7 - Folhelhos radioativos identificados na Formação Pimenteiras.



Fonte: modificado de Rodrigues, 1995.

Os folhelhos radioativos A são folhelhos cinza escuros a pretos, laminados, encontrados em quase toda a bacia no contato das formações Itaim e Pimenteiras. O conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT) para esses folhelhos varia entre 1,0 e 3,0%. A qualidade da matéria orgânica destas amostras é predominantemente heterogênea e está constituída de uma mistura de matéria orgânica tipo II (matéria orgânica amorfa - MOA, e liptínica fluorescentes) e matéria retrabalhada e oxidada (pouco ou não fluorescente) com baixos valores do Índice de Hidrogênio (inferiores a 400mgHC/gCOT). Com base em parâmetros geoquímicos dos compostos biomarcadores, os folhelhos radioativos A apresentaram baixa evolução térmica, considerando as amostras de poço que não sofreram o efeito térmico de soleiras de diabásio (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos radioativos B são bem definidos, apenas, na parte central e norte da bacia, onde são encontradas suas maiores espessuras. Estes folhelhos foram depositados em maiores profundidades, o que possibilitou maior concentração e preservação da matéria orgânica. O conteúdo de carbono orgânico total varia entre 1,0 e 3,5% (ligeiramente maiores

do que os dos folhelhos radioativos A). A matéria orgânica deste intervalo é heterogênea, constituída de uma mistura de matéria orgânica de tipos II e III. Quanto à maturidade da matéria orgânica, apresenta poucas possibilidades de geração devido a seu baixo grau de evolução térmica. Considerando o efeito térmico das intrusões, a matéria orgânica destas amostras está supermatura no centro da bacia e gradativamente matura e imatura em direção as suas bordas. Este comportamento é similar ao observado nos folhelhos radioativos C (RODRIGUES, 1995).

Os folhelhos radioativos C foram depositados durante o Frasniano, o mesmo período em que foram depositados os folhelhos geradores de petróleo das bacias do Solimões e Amazonas, este tempo representa o evento de inundação marinha máxima do Devoniano, em todas as bacias paleozoicas brasileiras. Rodrigues et al. (1995) combinaram dados geoquímicos, de palinologia e de argilominerais desses folhelhos e os resultados apontaram para uma contribuição dominante de algas na composição da matéria orgânica, e ainda um paleoambiente deposicional com características anóxicas.

Os folhelhos radioativos C constituem o principal intervalo de folhelhos radioativos da Bacia do Parnaíba, tanto em espessura como em distribuição geográfica (RODRIGUES, 1995). O conteúdo de carbono orgânico total varia entre 1,0 e 5,0% e os maiores valores para este parâmetro estão localizados na parte noroeste da bacia, coincidindo aproximadamente com sua área de maior espessamento e mais distal. Estes folhelhos se encontram em profundidades menores que o topo da zona matura (2000 a 2500 m). Portanto, a evolução térmica alcançada por subsidência não é compatível com uma geração significativa de petróleo na bacia (RODRIGUES, 1995).

Rodrigues (1995) concluiu que, na sequência Devoniana, a evolução térmica da matéria orgânica, devida à subsidência da bacia, foi insuficiente para dar origem às acumulações econômicas de petróleo e gás. Entretanto, outro modelo alternativo e atípico para produzir a necessária maturação térmica seria o de intrusões de diabásio do Juro-Triássico, que poderiam ter produzido um efeito térmico suficiente para geração de petróleo em regiões próximas às intrusivas.

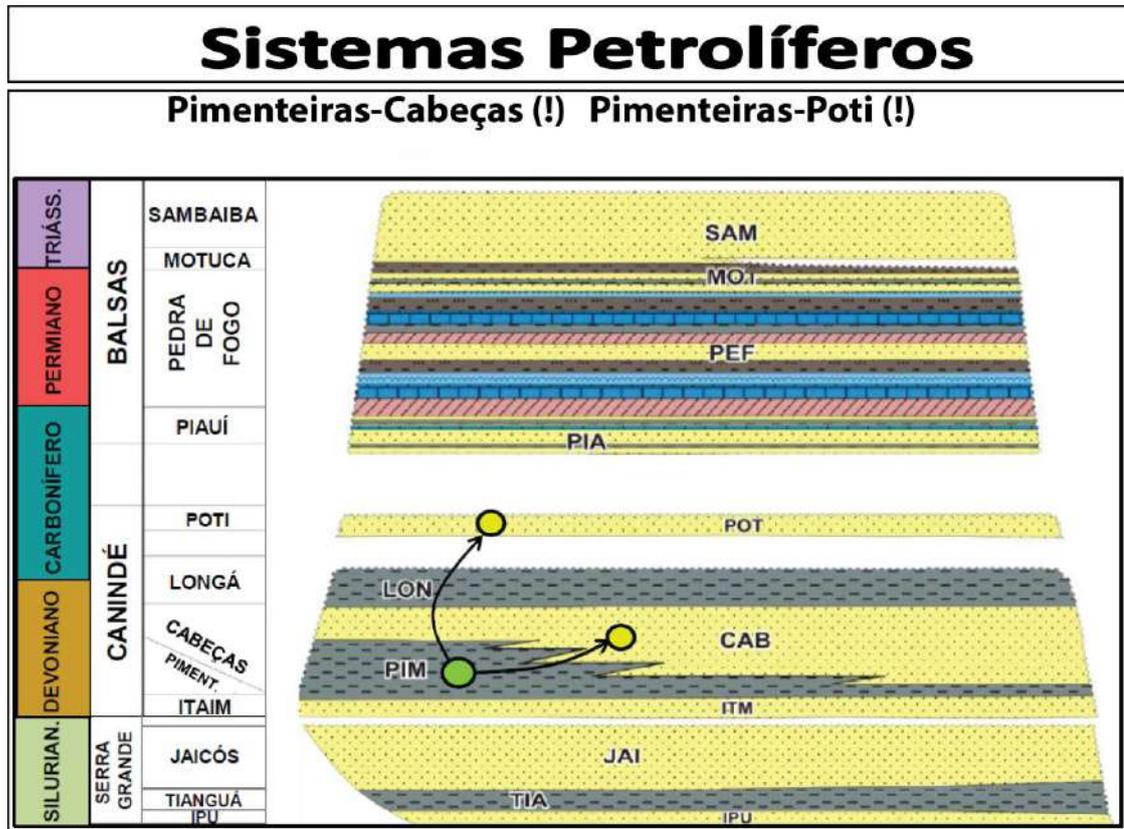
Souza (2007) determinou a quantidade, qualidade e o estágio de evolução térmica da matéria orgânica de poços perfurados na borda leste da Bacia do Parnaíba. Foram constatados teores de COT entre 0,20% e 2,78%, o potencial de geração entre 0,34 e 9,49 mg HC/g rocha e querogênio tipos II e III. As análises para determinação do estágio de evolução térmica não apresentaram uma boa definição, sendo os dados do Índice de Coloração de Esporos (ICE) os mais confiáveis para o Período Devoniano. Os resultados de ICE indicaram um estágio de

evolução térmica correspondente ao início da janela de geração do petróleo para as seções analisadas. No geral, as seções estudadas apresentaram um predomínio de sedimentação deltaica sugerida pelas elevadas proporções de constituintes orgânicos de origem continental, com exceção de três intervalos dos testemunhos, os quais mostraram características de sedimentação de ambientes marinhos distais, interpretados como registro de importantes eventos transgressivos.

1.7 Sistemas Petrolíferos

O principal sistema petrolífero na Bacia do Parnaíba, observado nos três campos atualmente em produção, é o sistema Pimenteiras-Cabeças (!) cuja rocha geradora é constituída pelos folhelhos marinhos radioativos da Formação Pimenteiras (com COT variando de 2% a 4% e com picos de 6%, RODRIGUES, 1995) e o reservatório pelos arenitos deltaicos da Formação Cabeças. Além desta configuração, ocorre o sistema Pimenteiras-Poti (!) no qual os reservatórios são formados por arenitos parálicos mesocarboníferos, Figura 8 (Góes et al., 1990, Rodrigues, 1995). Além da Formação Pimenteiras, a Formação Tianguá (Siluriano) é considerada geradora potencial secundária. O sistema Tianguá-Ipu (?), postulado por Góes et al. (1990), relacionou como rocha geradora os folhelhos da Formação Tianguá, e como reservatórios os conglomerados e arenitos da Formação Ipu. Neste sistema, a rocha selante seria também os folhelhos da Formação Tianguá.

Figura 8 - Perfil esquemático mostrando os principais sistemas petrolíferos presentes na Bacia do Parnaíba.



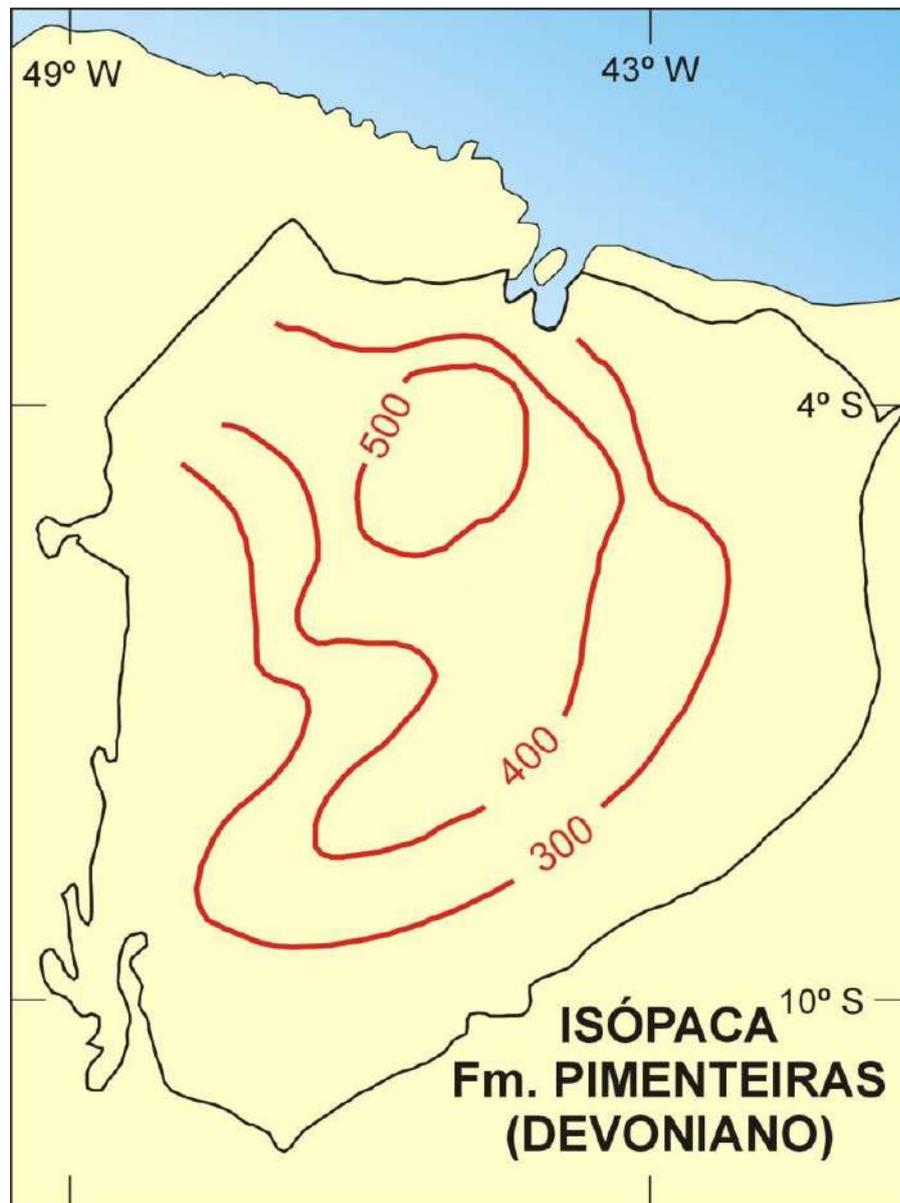
Fonte: Diagrama estratigráfico modificado de Vaz et al, 2007.

1.7.1 Geração e Migração

A deposição da principal rocha geradora na Bacia do Parnaíba, a Formação Pimenteiras, ocorreu durante o Devoniano, associado a um evento anóxico global, mais precisamente no Frasniano. Este evento foi responsável pela deposição de folhelhos com alto teor de radioatividade e resistividade e baixa densidade que ocorrem na Formação Pimenteiras, representativo do período de máxima inundação marinha (RODRIGUES et al., 1995). A Formação Pimenteiras alcança espessuras superiores a 500m (Figura 9), com o intervalo radioativo, potencialmente gerador, apresentando espessura de até 15m e teores médios de COT de 1,5 – 2,5%. Análises efetuadas em testemunho do poço 1-IZ-0002-MA mostraram altos teores de matéria orgânica, atingindo valores de até 6%, com predominância dos tipos II e III. Rodrigues (1995) identificou três intervalos potencialmente geradores dentro da Formação Pimenteiras, denominando-os de folhelhos radioativos A, B e C. O folhelho C é

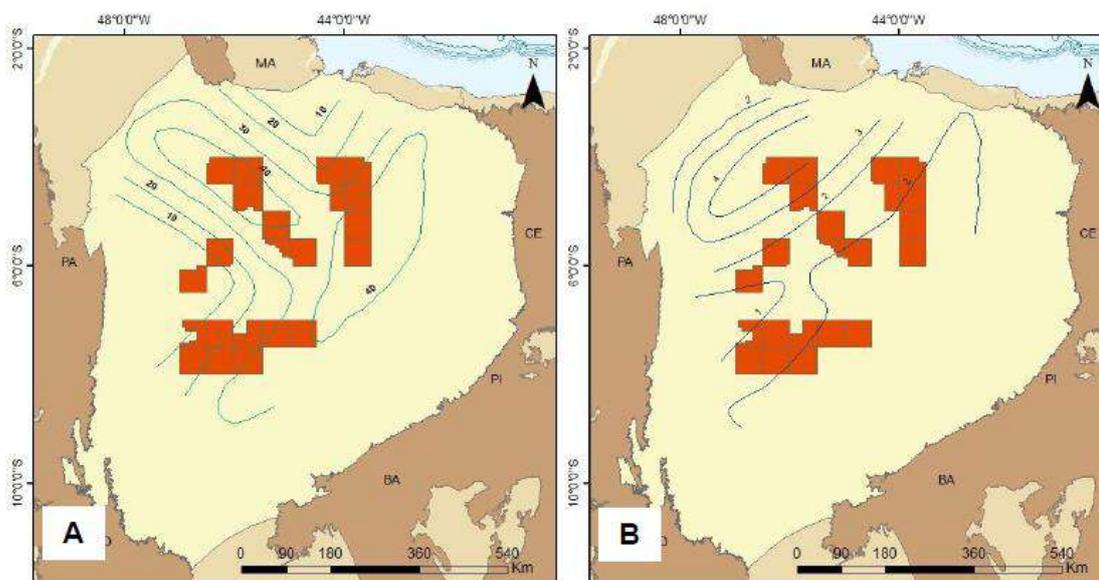
considerado o intervalo mais importante para a geração de hidrocarbonetos na Bacia do Parnaíba, com os maiores espessuras e teores de carbono orgânico total (Figura 10).

Figura 9 - Mapa de isópacas da Formação Pimenteiras.



Fonte: modificado de Cunha, 1986.

Figura 10 - Mapas de isóclitas e teores de COT.



Legenda: (A) Isóclitas dos folhelhos radioativos C e (B) Teores médios de COT (carbono orgânico total) nos folhelhos radioativos C. Polígonos vermelhos representam os blocos da 13ª Rodada de licitação.
 Fonte: modificado de Rodrigues, 1995

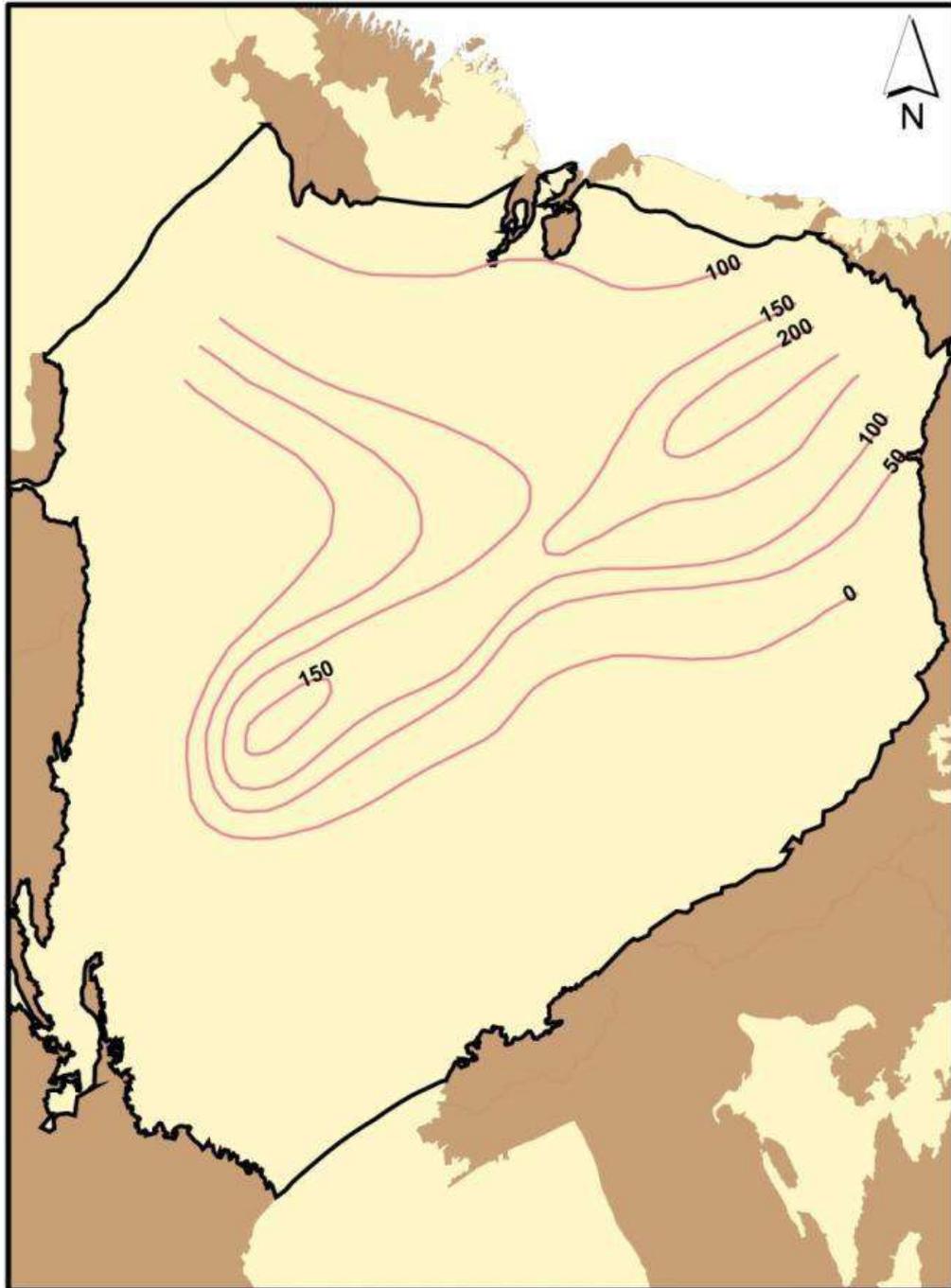
A geração nesta bacia é diretamente relacionada às intrusões ígneas que frequentemente afetam as rochas geradoras da Formação Pimenteiras. O incremento térmico decorrente das intrusões foi o catalisador para a geração. Contudo, tendo em vista que na Bacia do Parnaíba as intrusões ígneas se concentram diretamente na rocha geradora, o potencial desta bacia é principalmente para a geração de gás e condensado.

A Formação Tianguá apresenta espessuras da ordem de 200m e exibe teores de carbono orgânico total normalmente inferiores a 1,0%, com raros níveis apresentando teores iguais a 1,2% (Figura 11). As análises microscópicas revelaram alta proporção de matéria orgânica oxidada, liptinita e matéria orgânica amorfa. Os dados de refletância de vitrinita (Ro%) indicaram que esta unidade se encontra termicamente madura em grande parte da bacia, onde os maiores valores de Ro estão associados à ocorrência das maiores espessuras das rochas intrusivas (Rodrigues, 1995).

Além destas, a Formação Codó, depositada durante o Cretáceo, é extremamente rica em matéria orgânica, atingindo teores de COT de até 27%. Contudo, esta unidade se encontra imatura e, como sua deposição foi posterior ao vulcanismo, não sofreu os seus efeitos térmicos. Dados geoquímicos de indícios de óleo, em poços ao longo da parte norte do Alto Ferrer, sugerem uma geração a partir da Formação Codó na Bacia de Barreirinhas, com

migração pelo sistema de falhas de mesmo nome para reservatórios do paleozoico e mesozoico da Bacia do Parnaíba (RODRIGUES 1995).

Figura 11 - Isópacas da Formação Tianguá.



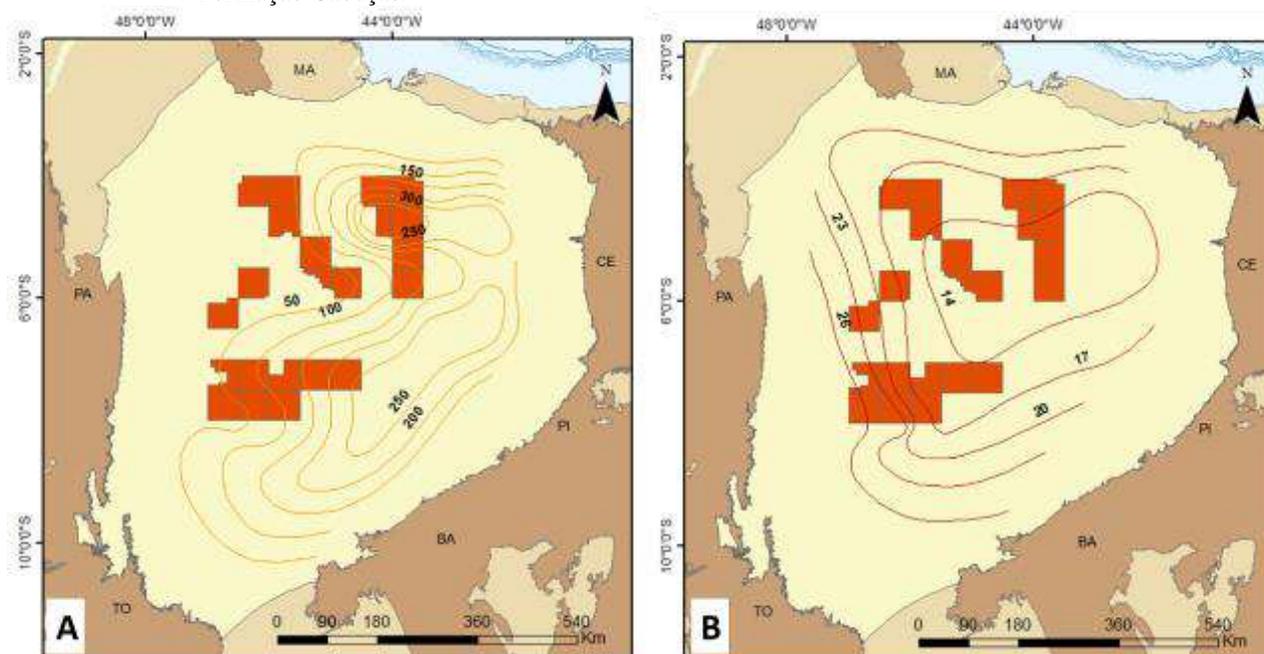
Fonte: modificado Cunha, 1986

1.7.2 Rochas Reservatório

Os reservatórios principais sempre foram considerados os arenitos devonianos da Formação Cabeças. O potencial como reservatório de hidrocarbonetos desta formação aumenta em função de sua privilegiada situação estratigráfica em contato direto com as rochas geradoras da Formação Pimenteiras. A Formação Cabeças apresenta alta permeabilidade (Figuras 12 A) e porosidade de até 26%, atingindo espessuras da ordem de 250m, Figuras 12 B (LIMA, 1991 e SOEIRO, 1990 *apud* GÓES et al. 1993). Contudo, as recentes descobertas ocorridas no complexo de exploração e produção de gás, Parque dos Gaviões, indicaram outro importante reservatório na Bacia: os arenitos parálicos mesocarboníferos da Formação Poti.

Ademais, são potenciais candidatos à rochas-reservatório os arenitos devonianos da Formação Itaim e os arenitos silurianos da Formação Ipu. No caso da Formação Ipu, foram observados indícios em alguns poços, e seu potencial aumenta se os folhelhos silurianos da Formação Tianguá se mostrarem geradores. Diabásios, se fraturados, podem se constituir reservatórios, a exemplo do poço 2CP 0001 MA (Capinzal).

Figura 12 - A. Mapa de isópacas da Formação Cabeças; B. Mapa de distribuição da porosidade média da Formação Cabeças.



Legenda: Polígonos vermelhos representam os blocos da 13ª Rodada de licitação.

Fonte: Mapa A, modificado de Lima, 1991; Mapa B, modificado de Soeiro, 1990. (*apud* Góes et al., 1993)

1.7.3 Rochas Selantes

O selo mais eficiente nesta bacia é formado por intrusões de diabásio que podem selar qualquer reservatório, independentemente de sua posição estratigráfica. A Formação Longá também se apresenta como selo para um dos principais reservatórios que são os arenitos da Formação Cabeças. Os selos para os eventuais reservatórios nas formações Ipu, Itaim e Piauí podem ser formados, respectivamente, por folhelhos da Formação Tianguá, Formação Pimenteiras e evaporitos da Formação Pedra de Fogo (GÓES et al. 1993; RODRIGUES 1995).

1.7.4 Trapas

As trapas esperadas são do tipo estrutural, podendo estar relacionadas aos diferentes eventos tectônicos que afetaram a bacia. Estruturas relacionadas a intrusões ígneas podem ser importantes por serem síncronas à geração de hidrocarbonetos.

Pode-se subdividir a bacia em três domínios principais: (i) o domínio setentrional, caracterizado pela presença de arcos regionais e abundantes falhas normais, tentativamente atribuídas à tectônica que resultou na abertura do Atlântico Equatorial; (ii) o domínio central, onde ocorrem estruturas relacionadas às intrusões ígneas; e (iii) o domínio meridional, onde interpretam-se estruturas relacionadas à tectônica transcorrente. Podem ocorrer também acumulações relacionadas a *pinch-outs* dos arenitos da Formação Cabeças (MESNER E WOOLDRIDGE, 1964).

Nos campos de produção de gás na Bacia do Parnaíba, predominam trapas estruturais e trapas mistas, relacionadas às reativações do Lineamento Transbrasiliano e às intrusões ígneas, respectivamente (Porto, 2013).

Cunha et al. (2008) discutem o mecanismo de trapeamento do campo de Gavião Real (trapa mista), associando-o às intrusões ígneas. Neste modelo, o trapeamento ocorre através da mudança de nível estratigráfico de uma soleira de diabásio, processo chamado de “salto de soleira”. Sendo assim, a trapa é do tipo mista, pois envolve descontinuidade litológica: reservatório siliciclástico limitado no topo por rocha ígnea, mas que resultou de um evento estrutural construtivo, causando a intrusão do diabásio e posterior deformação. Neste caso, a

soleira de diabásio atua também como selo do sistema petrolífero. Cunha et al. (2008) consideram as trapas relacionadas ao fenômeno “salto de soleira” como trapas não convencionais.

2 ESTRATIGRAFIA QUÍMICA

O termo Estratigrafia Química ou Químioestratigrafia, designa uma área específica de estudos dentro da geoquímica de rochas, e vem sendo utilizado com mais frequência desde da década de 1980. Os primeiros trabalhos que abordaram a técnica de químioestratigráfica foram publicados nas décadas de 1940 e 1950 por Harold Urey e por Cesare Emiliani. Estes foram pioneiros em análises isotópicas de oxigênio em carapaças fósseis de foraminíferos, como indicadores da paleotemperaturas das águas oceânicas (UREY, 1947; EMILIANI, 1954a, 1954b, 1956a, 1956b e 1957). Esta utilização é uma das mais poderosas frentes de pesquisas químioestratigráficas, pois a investigação de mudanças ambientais em níveis locais, regionais e globais, a partir da geoquímica das rochas sedimentares, vem se tornando cada vez mais importante para diversas aplicações. Observando a resposta dos elementos químicos às mudanças ambientais, iniciou-se a utilização desta ferramenta também para correlação estratigráfica.

A estratigrafia química engloba a aplicação dos dados de geoquímica na caracterização e correlação de pacotes sedimentares carbonáticos e siliciclásticos. Com base em assinaturas geoquímicas diagnósticas, estes pacotes podem ser subdivididos em unidades químioestratigráficas distintas, permitindo sua correlação com alta resolução sobre amplas áreas. Para isto podem ser utilizados dados de geoquímica orgânica e inorgânica, como, por exemplo, razões isotópicas, carbono orgânico total (COT), elementos químicos maiores, menores e traços, biomarcadores e isótopos estáveis do carbono e oxigênio, (RODRIGUES, 2005).

O uso da estratigrafia química como ferramenta de auxílio à prospecção de petróleo é o principal enfoque dado a esta técnica. Em publicações de revistas como a *Chemical Geology*, *Sedimentary Geology*, *Marine and Petroleum Geology*, *Sedimentology* é possível encontrar diversos estudos de caracterização e correlação estratigráfica em reservatórios siliciclásticos e carbonáticos, estudos de condições geoquímicas do ambiente e eventos anóxicos.

De maneira geral, os estudos químioestratigráficos seguem duas direções: a caracterização e a correlação dos horizontes com base em critérios químicos, e ambas se complementam. Geralmente os estudos de correlação estratigráfica, na exploração de petróleo, são feitos através da aplicação da bioestratigrafia e dos perfis geofísicos. Entretanto a aplicação destes métodos pode ser difícil em alguns casos, por exemplo:

- a) sequências espessas depositadas em condições de alta taxa de sedimentação (arenitos espessos);
- b) sequências sedimentares não fossilíferas ou pobres em fósseis;
- c) carbonatos espessos.

Nestas situações a bioestratigrafia e os perfis geofísicos não demonstram resolução adequada e a caracterização a nível químico torna-se interessante como método de correlação complementar.

Por outro lado, a caracterização geoquímica dos horizontes quimicamente revela detalhe sobre a mineralogia, áreas fontes pretéritas e principalmente do paleoambiente formador de determinadas rochas, potenciais para gerarem petróleo e outras para serem reservatórios.

3 BIOMARCADORES

Os indicadores geoquímicos moleculares, que também são conhecidos como “fósseis químicos” (EGLINTON E CALVIN, 1967), “marcadores biológicos” (SPEERS E WHITEHEAD, 1969) e “biomarcadores” (SEIFERT E MOLDOWAN, 1981) são usados na caracterização, correlação, e/ou reconstituição do ambiente deposicional (Eglinton e Murphy, 1969). Além disso, são amplamente utilizados para inferir o grau de maturação térmica, bem como no entendimento dos processos de migração do óleo através da correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora.

A correlação entre os compostos orgânicos originais e os compostos presentes em extratos de rocha e petróleos podem dar informações valiosas sobre o processo de transformação da matéria orgânica, como atividade microbiana ou rearranjos químicos ao tempo de deposição, e subseqüentes reações químicas durante a catagênese, isomerização e aromatização (MACKENZIE et al.,1980).

A qualidade da informação fornecida pelos biomarcadores em termos de ambiente deposicional depende do seu estado de preservação, que pode ou não permitir relacioná-lo aos compostos precursores, à distribuição destes precursores (moléculas ancestrais) no presente reino animal ou vegetal e, por fim, à suposição de que a distribuição poderia ser comparável para os organismos primitivos. Portanto, para a reconstituição de um paleoambiente, a estrutura molecular dos compostos originais deve ser preservada. Por exemplo, o esqueleto hidrocarbônico dos esteroides pode ser derivado de um grande número de esteroides específicos, presentes em algas e plantas, tanto que a ocorrência de moléculas que conservam somente os núcleos tetracíclicos não podem ser relacionadas a um ambiente de deposição específico (MOLDOWAN et al.,1985).

O ambiente deposicional desempenha um papel importante na determinação da quantidade e da taxa em que a matéria orgânica se acumula em uma bacia. A capacidade para reconhecer mudanças no ambiente deposicional através de diferentes horizontes estratigráficos é um fator determinante para a avaliação de uma bacia em relação à exploração de petróleo. Se uma série específica de parâmetros de biomarcadores pode ser determinada para um ambiente claramente definido, esta série permitirá o reconhecimento deste tipo de ambiente em outras regiões menos exploradas. Em muitos casos, a presença de um biomarcador em particular pode ser atribuída a um organismo específico que irá se

desenvolver somente em condições peculiares a um ambiente deposicional particular (EGLINTON E CALVIN, 1967).

Os biomarcadores preservam a estrutura molecular dos compostos sintetizados pelos organismos precursores, refletindo as condições físico-químicas e biológicas do ambiente deposicional em que se desenvolveram. As características biológicas incluem o tipo de matéria orgânica derivada dos organismos presentes na coluna de água (planctônicos), na interface água-sedimento (bentônicos) e nas comunidades bacterianas nos sedimentos. A matéria orgânica transportada até o sítio de sedimentação também é parte deste conjunto orgânico. A natureza litológica do ambiente deposicional, o conteúdo de oxigênio dissolvido e a salinidade da coluna de água são refletidos, igualmente, no tipo de biomarcadores presentes nos sedimentos (DIDYK et al., 1978).

Desta maneira, o estudo da distribuição e do tipo de biomarcadores presentes em extratos de rochas ou petróleos fornecem informações sobre as paleocondições prevalentes durante o processo de deposição da matéria orgânica sedimentar.

.3.1 Indicadores de origem e ambiente deposicional da matéria orgânica

Segundo Tissot e Welte (1984), fósseis geoquímicos fornecem informações sobre as principais associações de organismos que contribuem para a matéria orgânica presente nos sedimentos. Os principais tipos de associações, em termos de importância quantitativa da biomassa, de certa forma podem ser associados aos tipos de querogênio.

Os biomarcadores são um indício dos principais contribuintes orgânicos, sendo autóctones ou não. Deste modo, por exemplo, a matéria orgânica de origem terrestre pode estar contida em sedimentos depositados em ambiente marinho. Em particular, a matéria orgânica terrestre depositada em áreas deltaicas pode ser identificada como de origem terrestre, e a matéria orgânica microbiana presentes em restos de vegetais terrestres pode ser também identificada, caso transportada para ambientes marinhos, lacustres ou do tipo lagunar (TISSOT E WELTE, 1984).

A matéria orgânica microbiana, rica em lipídios (querogênio tipo I), é abundante em ambientes lacustres. Hidrocarbonetos biogênicos são dominados por cadeias longas de alcanos lineares e ramificados (iso e anteiso), algumas vezes se estendendo até C₄₀ ou C₅₀, normalmente sem qualquer predominância considerável. Os isoprenoides e hidrocarbonetos

cíclicos são escassos, com exceção dos hopanos que são sintetizados por bactérias (TISSOT E WELTE, 1984).

A matéria orgânica marinha (querogênio tipo II) é aquela onde o fitoplâncton é o contribuinte mais importante, com zooplâncton subordinado, e algumas vezes com uma significativa contribuição de algas bentônicas. As principais moléculas biogênicas são os n-alcenos e n-ácidos graxos de peso molecular médio, variando de C₁₂ a C₂₀, com uma predominância frequente de n-alcenos em C₁₅ e C₁₇, sintetizados por algas e, provavelmente, derivados também da descarboxilação de ácidos em C₁₆ e C₁₈; os isoprenoides C₁₅ a C₂₀, abundante concentração de esteroides (particularmente C₂₇ colestano) e alguns carotenoides; e os triterpenoides, particularmente da série hopanos, também ocorre; a razão esteranos/hopanos é relativamente alta, geralmente próxima à unidade ou mais alta (TISSOT E WELTE, 1984).

A matéria orgânica continental (querogênio tipo III), derivada principalmente de restos de vegetais superiores, é incorporada a sedimentos deltaicos ou outros, ou em turfas, algumas vezes sem importante degradação. Hidrocarbonetos biogênicos incluem principalmente n-alcenos de alto peso molecular e número ímpar de carbono (C₂₅-C₃₃), alguns diterpenos tricíclicos nos cicloalcenos, principalmente na fração aromática, e alguns hopanos. A razão esteranos/hopanos é muito baixa. Isoprenóides são moderadamente abundantes e dominados pelo pristano. Em alguns casos, a razão pristano/fitano pode alcançar 4 a 10 (TISSOT E WELTE, 1984).

3.1.1 Alcanos Normais

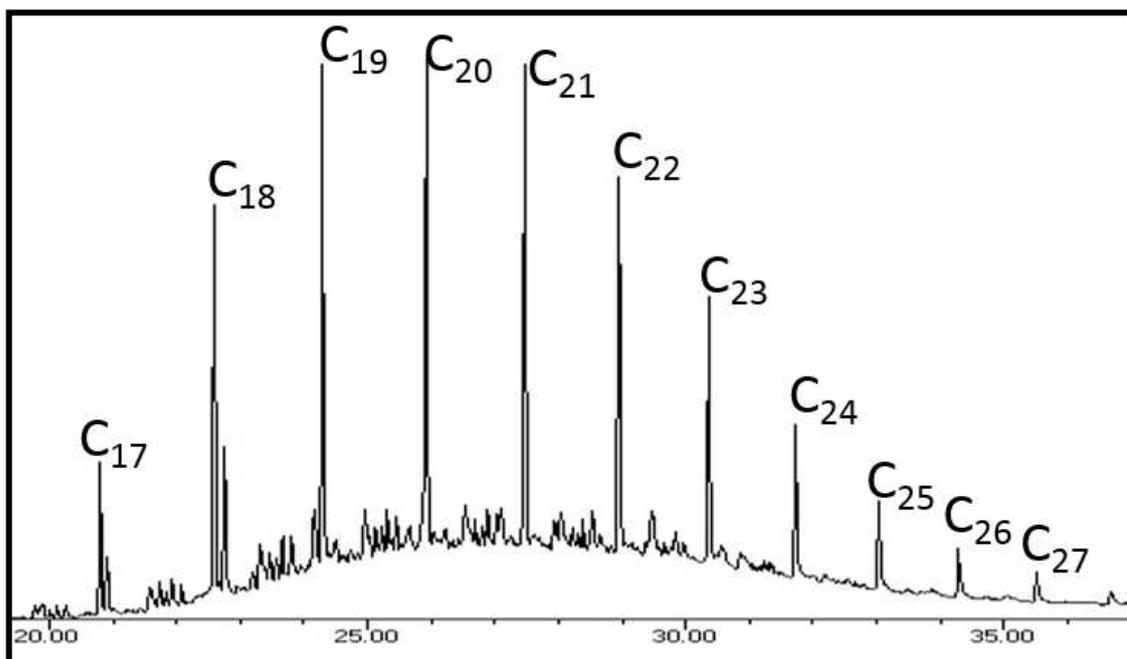
Alcanos normais são hidrocarbonetos lineares que formam uma série homóloga conforme a fórmula geral C_n H_{2n+2}, com o metano (CH₄) sendo o primeiro da série.

A distribuição dos hidrocarbonetos lineares (Figura 13) pode ser importante como um parâmetro ambiental, uma vez que eles fornecem indícios sobre sua origem biológica, mostrando, geralmente, uma distribuição desde os componentes de baixo até os de alto peso molecular (BRAY E EVANS, 1961).

Os parâmetros usualmente obtidos dos cromatogramas dos hidrocarbonetos lineares incluem a determinação da evolução térmica de rochas geradoras, o tipo de matéria orgânica e o ambiente deposicional dos sedimentos.

De acordo com Tissot e Welte (1984), em sedimentos recentes os n-alcenos na faixa do C₂₅ ao C₃₃ são derivados, normalmente, de matéria orgânica terrestre, enquanto os de peso molecular médio (C₁₅ a C₁₇) são usualmente uma indicação de matéria orgânica marinha. No entanto, deve-se tomar cuidado na determinação da fonte dos alcanos normais, uma vez que com o aumento da evolução térmica ocorreria a quebra de hidrocarbonetos de alto peso molecular, aumentando a abundância relativa dos n-alcenos na faixa C₁₅ a C₁₇. A presença de material terrestre nos sedimentos, mesmo em pequenas proporções ($\pm 10\%$), define a distribuição dos alcanos normais, não sendo sempre conveniente classificar a dominância de matéria orgânica terrestre baseada unicamente na distribuição dos *n*-alcenos. Além disso, Mickirdy et al. (1986) mostraram que os n-alcenos de alto peso molecular poderiam estar relacionados às algas *Botryococcus* sp.

Figura 13 - Cromatograma do íon m/z 85 com a identificação dos n-alcenos com diferente peso molecular.

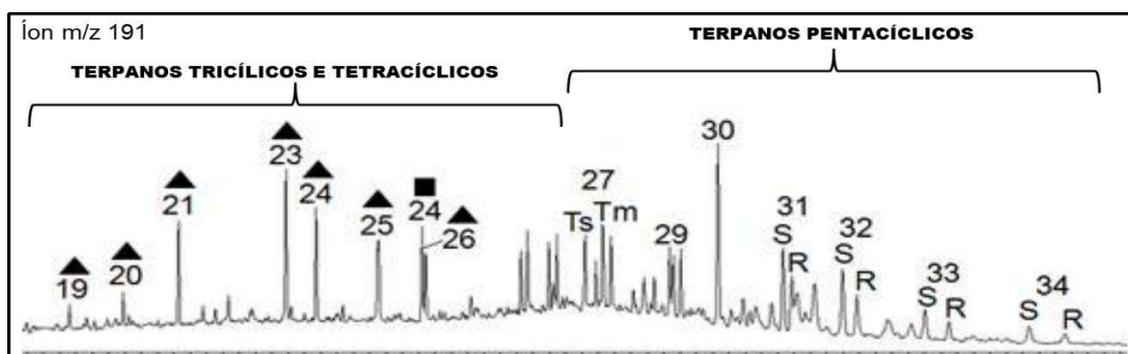


Fonte: A autora, 2019.

3.1.2 Terpanos

Os terpanos podem ser divididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (Figura 14).

Figura 14 - Cromatograma do íon m/z 191 com a identificação dos principais terpanos.



Legenda: ▲19 a ▲26 = terpanos tricíclicos com 19 a 26 átomos de carbono na estrutura; ■24 = terpano tetracíclico com 24 átomos de carbono na estrutura; 27 a 34 = hopanos com 27 a 34 átomos de carbono na estrutura.

Fonte: modificado de Brito et.al., 2017.

Os terpanos tricíclicos são compostos distribuídos amplamente em fluidos petrolíferos e em extratos de rochas sedimentares marinhas e lacustres. Ocorrem como uma série homóloga, com um número de átomos de carbono variando de 19 a 54 (DE GRANDE et al., 1993). Devido à sua grande resistência à degradação bacteriana, estes compostos são utilizados na correlação de óleos intensamente biodegradados (SEIFERT et al., 1984; CONNAN et al., 1986), na correlação óleo-óleo, na óleo-rocha Geradora (Seifert e MOLDOWAN, 1979 e 1986; GREENWOOD et al., 2000) e na avaliação da extensão da maturação térmica (AQUINO NETO et al., 1983).

A série de terpanos tetracíclicos varia de 24 a 27 átomos de carbono. Essas séries podem ser encontradas em muitos óleos e betumes, sendo identificadas por cromatograma de massas da razão m/z 191 (AQUINO NETO et al., 1982). Os terpanos tetracíclicos têm sido detectados em amostras de rochas e óleos de uma variedade de ambientes deposicionais (PHILP E GILBERT, 1986). A série dos terpanos tricíclicos estendidos varia de C_{19} a C_{54} sendo presente em maior abundância relativa nos óleos provenientes de rochas geradoras depositadas em ambientes salinos, sejam lacustres ou marinhos (DE GRANDE, 1993). Esta série está presente em baixa abundância relativa nos óleos lacustres de água doce e marinhos e lacustres hipersalinos.

Os terpanos pentacíclicos podem ser divididos em grupos: hopanos; 28, 30-bisnorhopano; 25, 28, 30-trisnorhopano; gamacerano; $18\alpha(H)$ -oleanano. Contudo neste projeto abordaremos apenas os hopanos uma vez que os demais compostos não estão presentes nas amostras estudadas.

Os hopanos, que têm como precursor o bacteriopanotetrol, composto constituinte da membrana celular de organismos procarióticos, são encontrados em bactérias do tipo

cianobactérias. Esses compostos contêm, normalmente, de 27 a 35 átomos de carbono. A estereoquímica original do composto é $[17\beta(H), 21\beta(H)]$, embora ela seja termodinamicamente instável. Sendo assim, durante a diagênese e a catagênese, ocorre a modificação para estereoquímicas mais estáveis $17\beta(H), 21\alpha(H)$ e $17\alpha(H), 21\beta(H)$ - (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Altos valores das razões $C_{27}Tm/C_{30} \alpha\beta$ hopanos e $C_{29}/C_{30} \alpha\beta$ hopanos sugerem matéria orgânica derivada de vegetais superiores (Hoffmann et.al, 1984 e Chen et al.,2017)

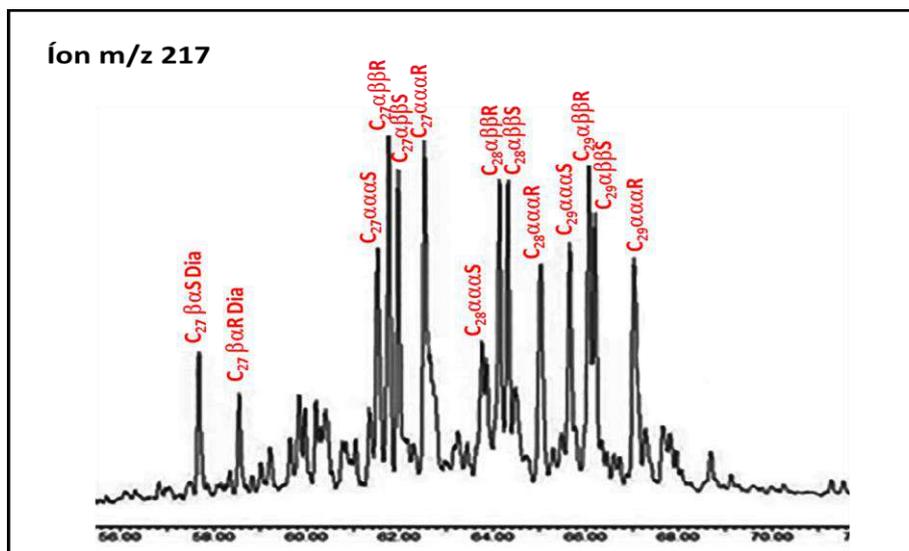
Na série homóloga dos hopanos, os homohopanos estende-se de 31 a 35 átomos de carbono e seus compostos apresentam um centro quiral na posição carbono 22. Assim, no cromatograma de massas m/z 191, é possível observar um dublete para cada homohopano referente aos diastereoisômeros 22S e 22R (Peters et al., 1996).

3.1.3 Esteranos

Os esteranos são formados a partir da redução dos esterenos. São derivados diageneticamente dos esteróis em organismos eucariontes, principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (Mackenzie et al., 1980).

Os esteranos mais comuns em rochas e em fluidos petrolíferos são os esteranos com 27 (C_{27}), 28 (C_{28}) e 29 (C_{29}) átomos de carbono, $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ 20R (Figura 15). Huang e Meinschein (1979) propuseram que as distribuições relativas dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} estariam relacionadas a ambientes específicos e sugeriram que os esteranos poderiam fornecer informações importantes dos paleoambientes. A predominância dos C_{29} esteranos indicaria contribuição terrestre, ao passo que a predominância dos C_{27} esteranos indicaria maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C_{28} esteranos, quando em maiores proporções, poderiam ser derivados de uma maior contribuição de algas lacustres. Apesar da ampla utilização, deve-se ter cuidado ao aplicar essa regra pura e simplesmente, pois alguns trabalhos apresentaram controvérsias. Volkman (1986, 1988), por exemplo, encontrou predominância de C_{29} esteranos em sedimentos marinhos.

Figura 15 - Cromatograma do íon m/z 217 com a identificação dos principais esteranos em óleo do Golfo de Suez, Egito.



Fonte: modificado de El-Sabagh et al. (2018).

3.1.4 Razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos (Hop/Est)

Esta razão reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores) (Peters et al., 2005). Nesta razão, os esteranos regulares compreendem os compostos C_{27} $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ - colestano ($20S+20R$) e o hopano compreende o C_{30} 17α , $21\beta(H)$ -hopano (MELLO et al., 1988a, 1988b; MELLO e MAXWELL, 1990).

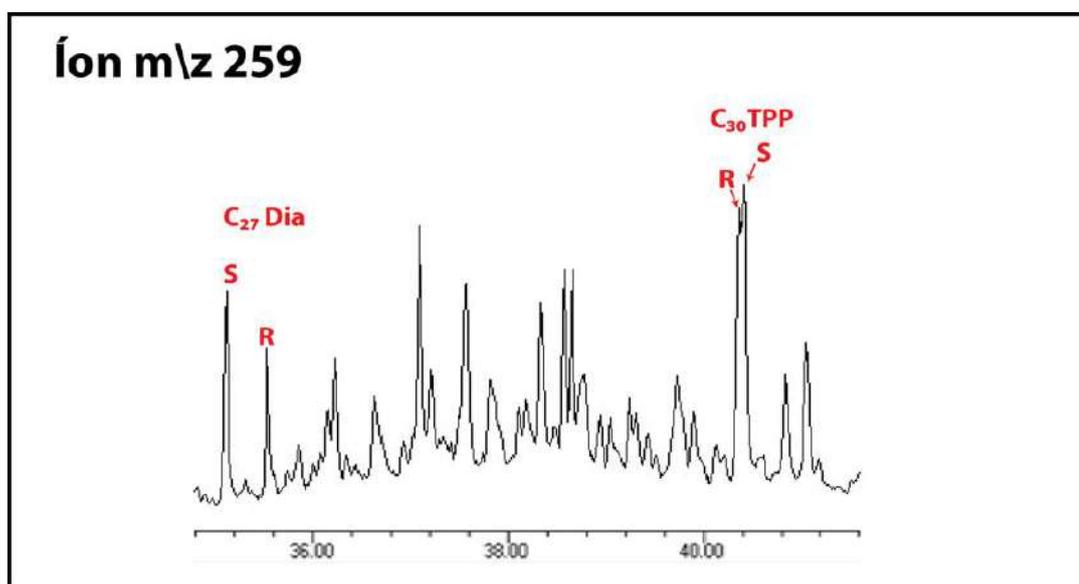
Em geral, baixos valores da razão hopano/esteroano, isto é, menores ou iguais a 4, indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas, e altos valores da razão, maiores que sete, indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (MELLO et al., 1988a; 1988b; PETERS et al., 2005).

3.1.5 Razão de Biomarcadores $C_{30}R$ poliprenoide Tetracíclico/ $C_{27}\beta\alpha.S$ Diasterano

Segundo Holba et al. (2000 e 2003), os poliprenoides tetracíclicos (TPP, Figura 16) permitem melhor diferenciação entre os ambientes lacustres e marinhos. Altos

valores da razão $C_{30}R$ Poliprenóide Tetracíclico/ $C_{27}\beta\alpha S$ Diasterano (ou seja, valores maiores que 1) indicam uma origem lacustre, já baixos valores indicam origem marinha. Entretanto, o aumento dos valores da razão $C_{30}R$ poliprenóide tetracíclico/ $C_{27}\beta\alpha S$ diasterano relacionado com o aumento da matéria orgânica terrestre foi observada em amostras da Formação Ponta Grossa, Devoniano da Bacia do Paraná (Pereira et al., em preparação).

Figura 16 - Cromatograma do íon m/z 259 com a identificação dos $C_{27}\beta\alpha$ diasteranos e C_{30} poliprenóide tetracíclicos.



Fonte: A autora, 2019.

3.2 Indicadores de maturação

Com o processo de subsidência ou por influência das ígneas e o consequente aumento de temperatura, os marcadores biológicos sofrem alterações estruturais, como também degradação diferenciada (HUNT, 1979). Com o aumento da maturação ocorre a perda dos compostos insaturados, por exemplo do composto $C_{29}(13-18)$ hopeno.

O monitoramento destas alterações estruturais (ex. isomerização e aromatização) e das degradações térmicas (compostos menos estáveis tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis) permite estabelecer o grau de maturação da matéria orgânica contida nos sedimentos e óleos.

A maturação térmica descreve as mudanças sofridas pela matéria orgânica e o grau de sua conversão em hidrocarbonetos com o aumento da temperatura. De acordo com seu grau de transformação térmica, a matéria orgânica é descrita como imatura, madura e supermadura. Certas moléculas, tendo uma estrutura biogênica, não são conhecidas como tal nos organismos vivos. Por exemplo, isoprenoides em C₁₆ e C₁₈ têm uma estrutura característica, isto é, um grupo metil em cada quatro átomos gerados por processos inorgânicos. Contudo, eles não são conhecidos em organismos vivos ou sedimentos recentes. Consequentemente, eles têm sido gerados durante a diagênese e a catagênese da molécula biogênica precursora existente, isto é, mais provavelmente da cadeia fitil agregada à clorofila. Tais fósseis geoquímicos podem atuar como um indício do rearranjo subsequente da matéria orgânica ocorrente durante a maturação térmica.

Os n-alcenos com número ímpar de carbono são progressivamente diluídos por n-alcenos sem predominância, gerados durante a catagênese do querogênio. Estes n-alcenos são formados pelo rearranjo de cadeias alifáticas longas. A evolução da predominância ímpar (índice preferencial de carbono - IPC) é comumente usada como um índice de maturação.

3.2.1 Parâmetros de Biomarcadores Indicadores de Maturação

Razões de isomerização de terpanos e de esteranos têm sido amplamente utilizadas para a compreensão do processo de maturação. Essas razões atingem seus valores de equilíbrio antes ou na “janela de óleo”. Os parâmetros utilizados neste estudo para avaliação de maturação térmica foram:

3.2.1.1 Pristano/C₁₇ n-alceno

Com o aumento da evolução térmica, a matéria orgânica gera preferencialmente alcenos lineares em relação aos isoprenóides, de maneira que a diminuição dos valores da razão pristano/C₁₇ n-alceno sugere um aumento da evolução térmica (Tissot et al., 1971).

3.2.1.2 C₂₁/C₂₃ terpanos tricíclicos

Entre os terpanos tricíclicos, o aumento da evolução térmica produz um aumento da proporção de C₂₁ terpano tricíclico, termicamente mais estável, em relação ao C₂₃ terpano tricíclico (Cassani et al., 1988).

3.2.1.3 C₂₃ terpanos tricíclicos/C₃₀□□ hopano

Esta razão aumenta com o aumento da maturação térmica, ocorrendo devido a maior liberação de tricíclicos do querogênio em altos níveis de maturação (PETERS et al., 2005).

3.2.1.4 22S/(22S+22R):Razão de isomerização dos homohopanos

A isomerização no C₂₂ dos 17 α (H)-hopanos C₃₁ a C₃₅ ocorre antes que muitas razões de biomarcadores usados para estimar a maturação térmica de óleos e de sedimentos. O precursor biológico possui a configuração 22R, que é gradualmente convertida em uma mistura de diastereoisômeros 22R e 22S. As proporções de 22R e 22S podem ser calculadas para todos ou para apenas um homohopano. Porém, como os homólogos C₃₃, C₃₄ e C₃₅ podem apresentar problemas de coeluição de picos, os mais utilizados para calcular esta razão são os homólogos C₃₁ e C₃₂ (PETERS et al., 2005). A razão 22S/(22S+22R) varia de 0 a 0,6 (valor de equilíbrio 0,57 a 0,62) durante o processo de maturação térmica.

3.2.1.5 $\beta\alpha$ -Moretanos/ $\alpha\beta$ -hopanos e $\beta\beta$ -hopanos

A configuração biológica 17 β (H), 21 β (H) ($\beta\beta$) dos hopanoides em organismos é muito instável e não é encontrada em óleos, a menos que esteja contaminada por matéria orgânica imatura.

A razão entre $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ -moretanos e seus correspondentes $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopanos decresce com o aumento da maturação de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos a valores menores que 0,15 em rochas maduras e óleos, até o mínimo de 0,05 (MACKENZIE et al., 1980; SEIFERT e MOLDOWAN, 1980).

Para esta razão, os compostos C_{30} são os mais utilizados, apesar desta poder ser calculada utilizando os compostos de C_{29} (MACKENZIE et al., 1980; SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). Evidências sugerem que essa razão é, em parte, dependente da contribuição da matéria orgânica e do meio deposicional; conseqüentemente, deve ser utilizada com cautela.

3.2.1.6 $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$

Durante a catagênese, o C_{27} $17\alpha(\text{H})$ -trisorhopano (Tm ou $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisorhopano) apresenta menor estabilidade do que o C_{27} $18\alpha(\text{H})$ -trisorhopano II (Ts ou $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisorneohopano). Esta razão é dependente da maturidade e da origem; por isso, é um bom indicador de maturação quando utilizada para avaliar óleos de mesma origem com fácies orgânicas compatíveis (PETERS et al., 2005).

3.2.1.7 $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$: Razão de isomerização dos esteranos

Devido à facilidade na análise usando os cromatogramas de massa do íon m/z 217, as razões de isomerização dos esteranos são calculadas nos compostos C_{29} (24-etilcolestanos, estigmastanos ou sistostanos), visto que os compostos C_{27} e C_{28} apresentam interferência de coeluição de picos (PETERS et al., 2005).

À medida que aumenta a maturação térmica, a configuração R no C_{20} , existente nos precursores esteroidais presentes nos organismos vivos, é convertida em uma mistura de configurações R e S. A isomerização no C_{20} do C_{29} $5\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ aumenta a razão de zero para aproximadamente 0,5, sendo o valor de equilíbrio entre 0,52 e 0,55.

Alguns fatores como variações organofácies e biodegradação podem afetar as razões de esteranos. No caso da biodegradação, há a remoção seletiva dos epímeros, resultando no aumento da razão para valores acima de 0,55 (PETERS et al., 2005).

Sofer et al. (1993) sugeriram a seguinte equação de correlação entre a razão $C_{29}\alpha\alpha\alpha(S/R)$ esteranos e a reflectância de vitrinite (R_o):

$$R_o (\%) = 0,5 \times [C_{29}\alpha\alpha\alpha(S/R) \text{ esteranos}] + 0,35 \quad (1)$$

3.2.1.8 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} esteranos

A isomerização no C_{14} e C_{17} nos C_{29} esteranos regulares 20S e 20R gera um aumento na razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, que varia de valores próximos de zero até 0,7 (valores de equilíbrio de 0,67 a 0,71).

O gráfico $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ versus $20S/(20S+20R)$ para os esteranos C_{29} são eficazes na caracterização da maturação térmica de rochas geradoras e óleos, sendo muito utilizado no estudo de sistemas petrolíferos (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986).

3.2.1.9 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são importantes constituintes de óleos e betumes de rocha. As relações entre esses compostos têm sido utilizadas, principalmente, como indicadores de grau de evolução térmica. Contudo, informações sobre o ambiente deposicional também podem ser obtidas através da análise dos hidrocarbonetos presentes em óleos e rochas geradoras (BUDZINSKI et al, 1995; HUGHES et al, 1995). Dentre os triaromáticos, por exemplo, existem os Fenantrenos (P) e o Metilfenantrenos (MP) que são bastante utilizados em estudos geoquímicos.

Diversas relações envolvendo estes compostos foram propostas como indicadores de grau de maturação térmica, entre elas o MPI 1 (RADKE et al., 1986), como calculado na equação abaixo:

$$\text{MPI 1} = 1,5 \times (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (\text{P} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP}) \quad (2)$$

Esse índice aumenta progressivamente com a evolução térmica pelo fato dos isômeros 2- e 3-metilfenantrenos serem mais estáveis termicamente do que os 1- e 9- metilfenantrenos e pelas reações de metilação sofridas pelo fenantreno (RADKE et al., 1986; CASSANI et al., 1988).

O MPI 1 apresenta relação linear com a reflectância da vitrinita através da janela de óleo e pode ser usada para obter valores de reflectância equivalente (R_o) utilizando a equação abaixo (RADKE et al., 1986).

$$R_o(\%) = 0,6 \times \text{MPI 1} + 0,4 \quad (3)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

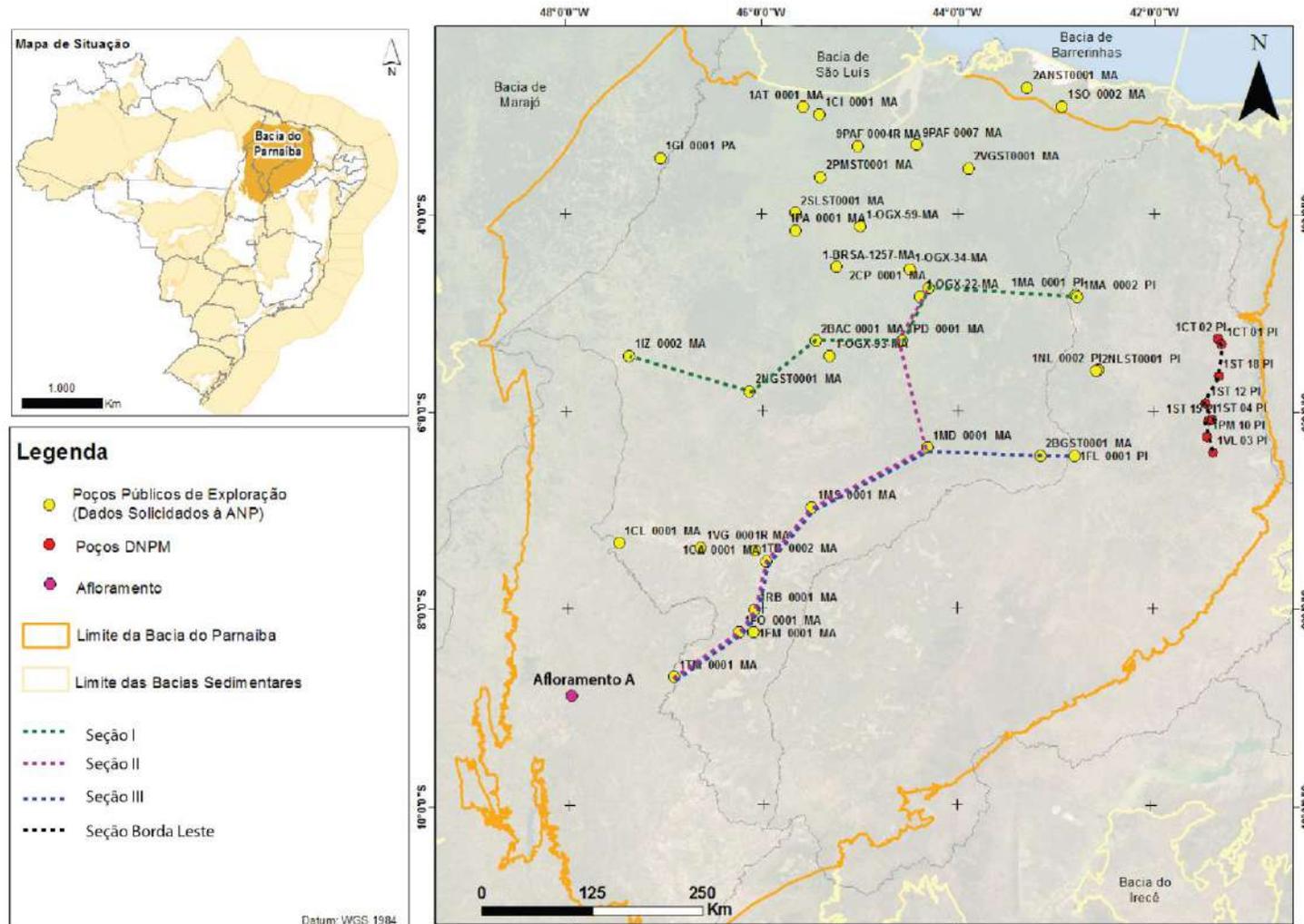
Este estudo engloba a análises de amostras de calhas oriundas de perfurações destinadas à exploração de petróleo e amostras de sondagem do DNPM perfurados na década de 1970 para a exploração de fosfato. Além do conjunto de dados de 40 poços perfurados na bacia para a exploração de hidrocarbonetos, e amostras de afloramentos localizados mais próximos à borda oeste da bacia (Figura 17).

Parte do material de estudo compreende dados de sondagem dos projetos São Miguel do Tapuio (ALBUQUERQUE et al., 1972), Fosfato de São Miguel do Tapuio (OLIVEIRA e BARROS, 1976). Tais projetos foram executados na borda leste da Bacia do Parnaíba, e suas áreas de estudo abrangem as cidades de Pimenteiras e São Miguel do Tapuio. Na década de 1970 a CPRM realizou estes projetos para a CNEN, no intuito de localizar reservas de urânio e fosfato, nos quais foi executada extensa testemunhagem na Formação Pimenteiras (CPRM, 1978a, 1978b e 1978c). Os testemunhos referentes a estes projetos estão armazenados na litoteca do 4º distrito do DNPM em Recife (PE).

Para a viabilidade deste projeto de tese foi firmado, com a empresa Parnaíba Gás Natural S.A. (PGNSA), um termo de cooperação que tem por objeto a cooperação da PGNSA para desenvolvimento do projeto mediante o fornecimento de amostras de rochas coletadas de suas áreas operacionais na Bacia do Parnaíba. Neste acordo foram cedidos pela PGNSA dados de três poços de exploração (1-OGX-22-MA 1OGX-93-MA e 1OGX-96-MA) e amostras de calhas do poço 1-OGX-22-MA, perfurados na área centro-norte da bacia, no Complexo dos Gaviões. Estas amostras correspondem apenas ao intervalo sedimentar de idade paleozoica, este projeto engloba somente o intervalo correspondente à Formação Pimenteiras, de idade devoniana.

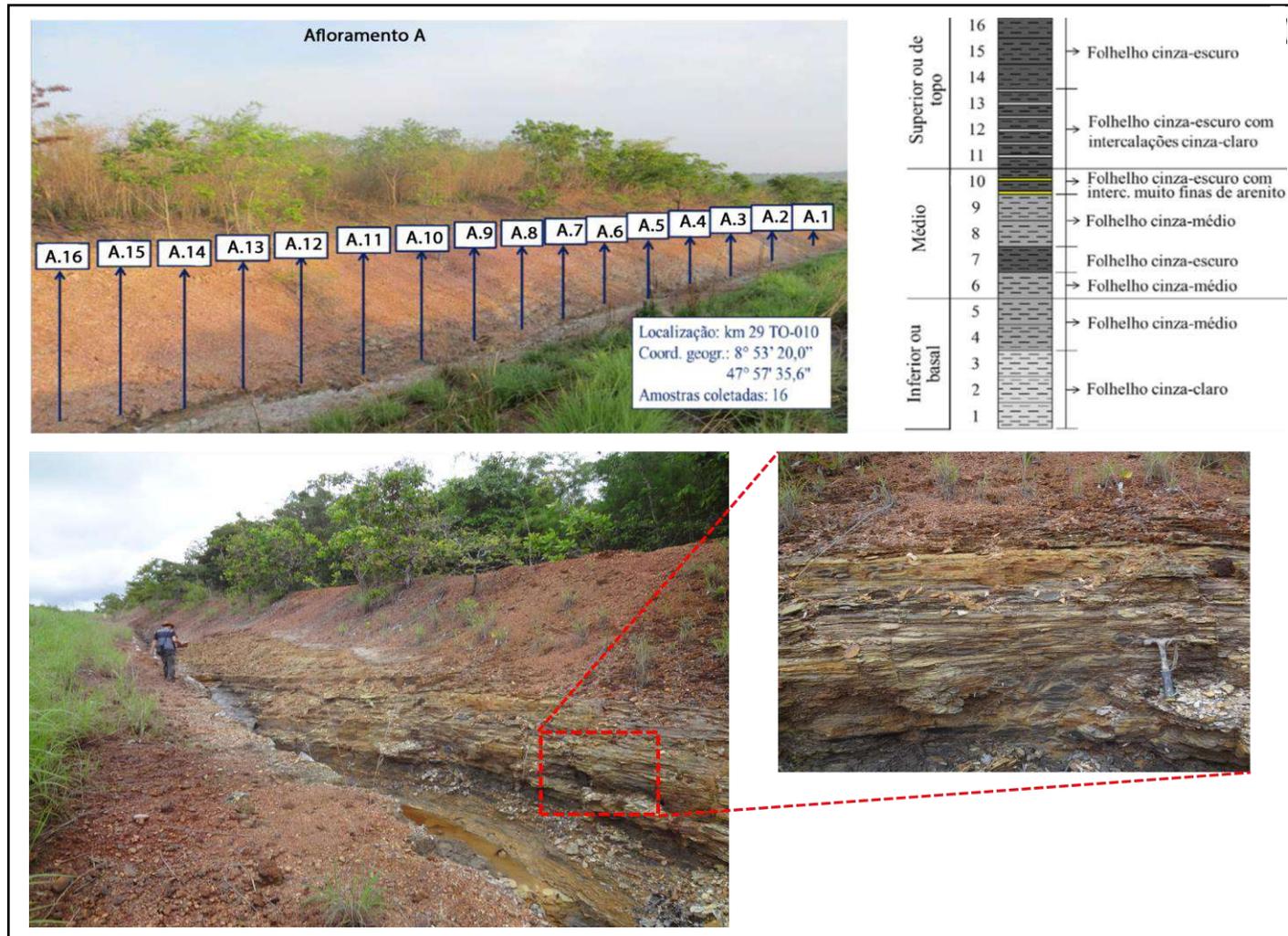
O afloramento estudado está localizado próximo à borda sudoeste da Bacia do Parnaíba (Figura 17), no km 29 da rodovia TO-010 entre as cidades de Bom Jesus do Tocantins e Santa Maria do Tocantins. Este afloramento tem cerca de 16m de espessura, onde foram coletadas 16 amostras coletadas a cada metro de altura que foram numeradas A1 a A16 da base para topo (Figura 18). A litologia é composta por folhelhos cinza claro a escuros, com presença de óxido de ferro e enxofre, apresenta intercalações milimétricas de areia próximas a amostra A10 e folhelhos cinza escuro a pretos na parte superior.

Figura 17 - Mapa de localização da área de estudo, posicionando os dados utilizados no projeto.



Fonte a Autora, 2019.

Figura 18 - Fotografia do afloramento A, mostrando os pontos amostrados e perfil litológico do mesmo.



Fonte: modificada de Zambrano et al., 2017.

4.1 Base de Dados Utilizados

Foram utilizados neste projeto um conjunto de dados geoquímicos e dados de poços de 40 poços perfurados na bacia para a exploração de hidrocarbonetos. Esse conjunto de dados foi adquirido através de solicitação à ANP e compreendem dados de perfis elétricos, perfis compostos, pasta de poços, resultados de análises de COT e Pirólises (Tabela 01). Estes dados foram utilizados como *input* para a confecção das seções de correlações cronoestratigráficas, dos mapas de isópacas, avaliação do potencial gerador da Bacia do Parnaíba.

Tabela 1 - Relação do conjunto de dados de poços recebidos da ANP por meio de solicitação. AGP = Arquivo geral de poço

NOME DO POÇO	PERFIL DIGITAL DE POÇO	PASTA DE POÇO	PERFIL COMPOSTO	AGP	GEOQUÍMICA DE POÇO
1AT 0001 MA	x	x	x		
1-BRSA-1221-MA	x	x	x		
1-BRSA-1257-MA	x	x	x		
1CA 0001 MA	x	x	x		
1CI 0001 MA	x	x	x		
1CL 0001 MA	x		x	x	x
1FL 0001 PI	x	x	x	x	x
1FM 0001 MA	x	x	x		
1FO 0001 MA	x	x	x	x	x
1GI 0001 A	x	x	x	x	x
1IZ 0002 MA	x	x	x	x	x
1MA 0001 PI	x	x	x		
1MA 0002 PI	x	x	x	x	x
1MD 0001 MA	x	x	x	x	x
1MS 0001 MA	x	x	x		
1NL 0002 PI	x	x	x		
1OGX 22 MA	x	x	x	x	x
1OGX 34 MA	x	x	x	x	x
1OGX 93 MA	x	x	x	x	x
1-OGX-59-MA	x	x	x		
1PA 0001 MA	x	x	x	x	x
1PD 0001 MA	x	x	x	x	x
1RB 0001 MA	x	x	x	x	x
1SO 0003 MA	x	x	x		
1TB 0002 MA	x	x	x	x	x
1TM 0001 MA	x	x	x	x	x
1VG 0001 MA		x			
1VG 0001R MA		x	x		
2ANST0001 MA	x	x	x		
2BAC 0001 MA	x	x	x	x	x
2BGST0001 MA	x	x	x		
2CP 0001 MA		x	x		
2NGST 0001 MA	x	x	x	x	x
2NLST 0001 PI	x	x	x	x	x
2PMST0001 MA	x	x	x		
2SLST 0001 MA	x	x	x	x	x
2VGST 0001 MA	x	x	x	x	x
9PAF 0004 MA	x	x	x		
9PAF 0004R MA		x			
9PAF 0007 MA	x	x	x	x	x

Fonte: A autora, 2019.

4.2 Preparação de Amostras

As amostras de testemunho foram coletadas em uma etapa de campo realizada na litoteca da sede do DNPM-PE, na cidade de Recife. Nesta ocasião dois furos de sondagem foram descritos e posteriormente amostrados. Outros cinco furos de sondagem tiveram amostras coletadas com base na descrição litológica do perfil de poço presente no relatório *Projeto Fosfato São Miguel do Tapuió*, realizado pela CPRM. A amostragem foi realizada considerando a variação de fácies sedimentar, buscando maior detalhamento nos intervalos com fácies mais finas.

As amostras de calha adquiridas com a empresa PGNSA têm espaçamento de 3 em 3 metros. As amostras são compostas por rochas de granulometria areia grossa a argilas e resíduos do fluido de perfuração. Amostras de calha são fragmentos de rochas originados pelo rompimento da formação no avanço da broca durante a perfuração de um poço. Estas amostras não são totalmente representativas da formação, devido às interações processadas durante o contato com o fluido de perfuração e também por não serem coletas pontuais e representarem um intervalo de 3m de rocha. Estas amostras são obtidas ao longo do poço, sendo de profundidade referencial.

Uma amostra de calha do poço 1OGX-22-MA foi selecionada de forma aleatória, para descrição e análises iniciais. Desta forma, foi possível observar a contaminação da amostra em diferentes níveis e identificar os contaminantes. Os principais contaminantes identificados foram compostos a base de parafinas presentes no fluido de perfuração e um material sólido orgânico, possivelmente raspas de casca de coco e/ou fibras vegetais.

A partir destas análises foram testadas diferentes metodologias para a limpeza da amostra e retirada dos contaminantes, de acordo com cada uma das técnicas analíticas a serem aplicadas posteriormente.

A preparação das amostras de testemunho e afloramentos envolvem poucos processos até estarem disponíveis para as análises. Enquanto que amostras de calha necessitam alguns procedimentos de limpeza para retirar completamente os resíduos do fluido de perfuração (Figura 19).

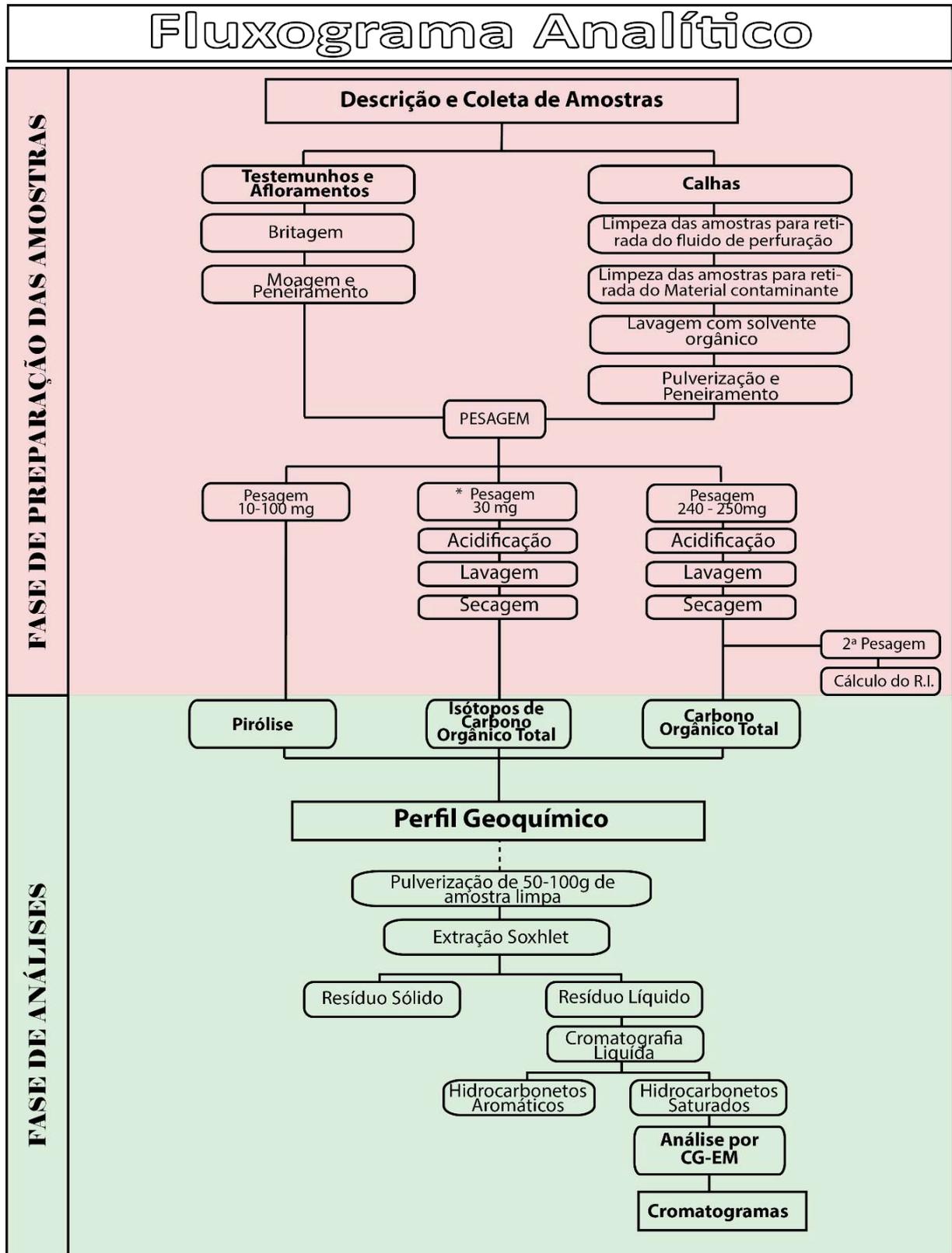
As amostras submetidas às análises de Carbono Orgânico Total e Pirólise Rock Eval passaram pelos seguintes procedimentos:

- a) Lavagem das amostras com água e sabão em peneiras de 0,62mm para remoção dos resíduos do fluido de perfuração, descartando o sedimento

- fino; após a lavagem as amostras secas em banho de luz por aproximadamente 24 horas; Como resultado desta etapa obteve-se sedimentos mais material orgânico recente (Figura 20A).
- b) A remoção do material orgânico recente foi realizada através de flutuação. A amostra foi colocada em copo de béquer com água e agitada até que o material mais leve desagregasse da rocha e submergisse seguindo a lei de *stocks*, sendo o material sobrenadante coletado em recipiente separado para caracterização e posterior descarte. Este processo foi repetido até que não houvesse mais material sobrenadante, restando apenas sedimentos e partículas de material contaminante mais densa. Nesta etapa 60% do material contaminante foi retirado (Figura 20B, C, D e E).
 - c) A terceira etapa realizada foi a catação dos sedimentos em lupa estereoscópica binocular, eliminando de vez a presença do material contaminante.
 - d) Por fim, a amostra é submetida a uma lavagem rápida com solvente orgânico a fim de retirar os contaminantes químicos presos às superfícies dos fragmentos de rocha.

Finalizada a etapa de limpeza das amostras, tanto as amostras de calha quanto as de testemunhos e afloramentos seguem o mesmo fluxo de preparação e análises (Figura 19). Uma vez realizadas as amostras de rocha total (COT, Pirólises e Isótopos de carbono orgânico), são gerados os perfis geoquímicos. A avaliação destes perfis permitiu a seleção dos intervalos mais significativos para a realização das análises de biomarcadores.

Figura 19 - Fluxograma analítico

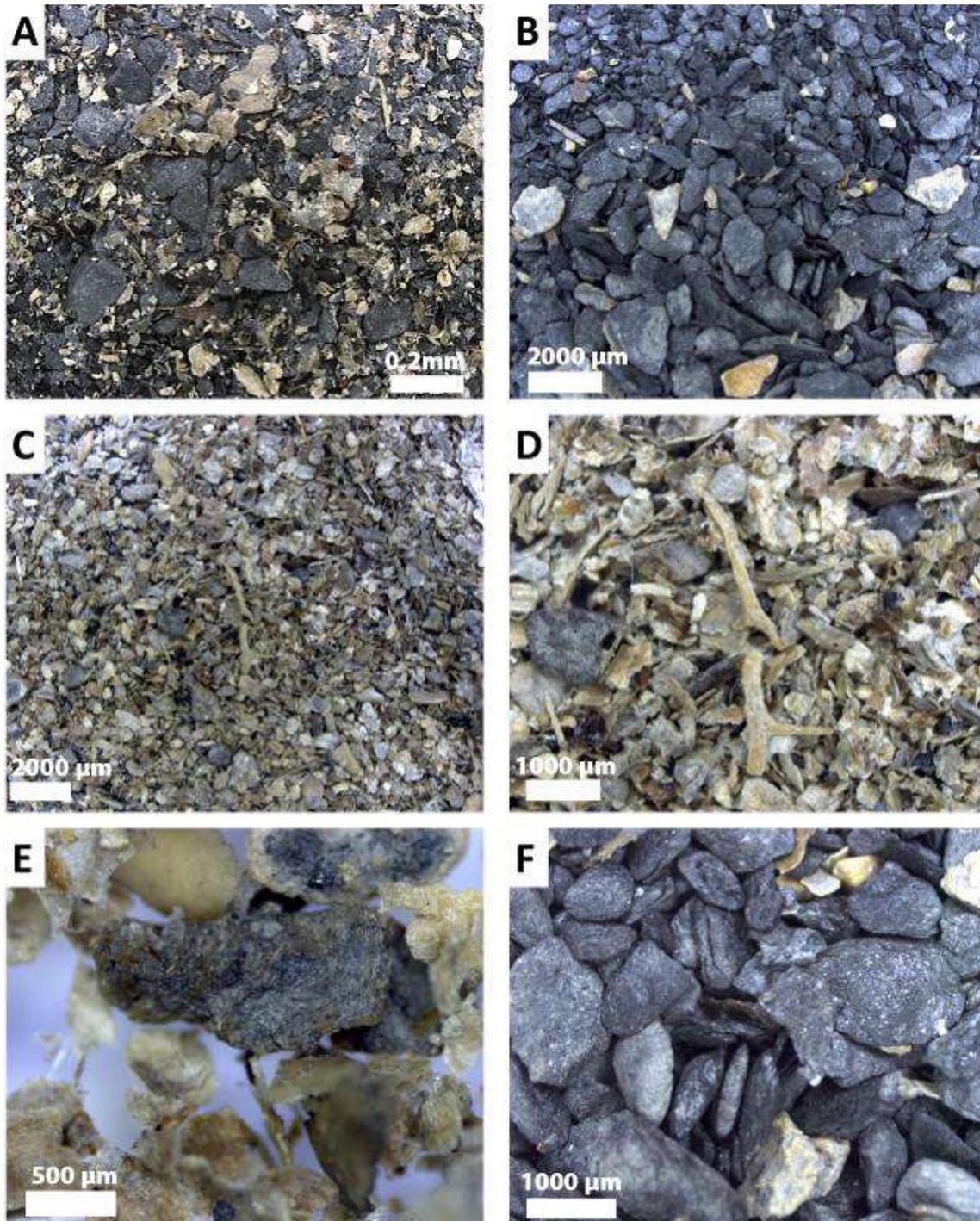


* após acidificação, a quantidade de amostra sólida necessária para a análise de Isótopos de carbono varia entre 5-10mg a depender do teor de COT.

Legenda: detalhando os procedimentos realizados nas fases de preparação e análises de amostras. Resíduo líquido= betume, extrato orgânico

Fonte: A autora, 2019.

Figura 20 - Fotomicrografias da amostra de calha nas diferentes etapas de limpeza.



Legenda: **A:** Amostra de calha após lavagem com água e sabão em peneira; **B:** Amostras após retirada do material contaminante por flutuação; **C:** Material sobrenadante retirado; **D:** foto de detalhe do material contaminante mostrando os diferentes tipos de material orgânico recente; **E:** material orgânico mais denso retirado por catação; **F:** Folhelhos retirado por catação das amostras de calha.

Fonte: A autora, 2019.

A amostra teste selecionada foi submetida as análises de Pirólise Rock Eval e Carbono Orgânico Total em três estágios de limpeza diferentes: 1.Original, amostra sem tratamento nenhum de limpeza; 2. Amostra Lavada com água e sabão neutro e 3. Amostra Lavada + DCM, amostra lavada com água e sabão e, após secagem em caixa de luz, lavada por 10 minutos com solvente orgânico (Diclorometano).

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 02. A Amostra 1 apresenta valores elevados para S1 e S2 quando comparada com a Amostra 2. No entanto, a Amostra 3 apresentou aumento significativo no valor de S2, esta variação está relacionada à raspa de casca de coco presente na amostra. Este é um material fibroso e poroso podendo ter absorvido, em parte, o solvente o que justifica o valor de S2 maior que nas amostras anteriores.

Tabela 2 - Resultados analíticos comparativos da amostra teste para as análises de Pirólise Rock Eval e COT.

Identificação da Amostra	S1 (mgHC/gRocha)	S2 (mgHC/gRocha)	S3 (mgCO ₂ /gRocha)	Tmax (°C)	COT (%)
AMOSTRA 1(ORIGINAL)	43,02	9,80	3,94	409	7,89
AMOSTRA 2 (LAVADA)	6,29	8,76	3,83	330	9,51
AMOSTRA 3 (LAVADA +DCM)	1,83	12,19	6,71	331	
FOLHELHO 1 (LAVADA)	3,29	3,89	1,57	396	3,55
FOLHELHO 2(LAVADA +DCM)	0,12	1,58	0,71	413,00	

Fonte a Autora, 2019.

A variação nos teores de COT nestas amostras está relacionada ao fato da Amostra 1 ter maior concentração de finos. Após a lavagem com água e sabão os sedimentos finos são eliminados na peneira menor que 0,062mm, concentrando os sedimentos com granulometria maiores que 0,062mm e o material orgânico recente. A Amostra 3 apresenta um leve aumento no teor de COT em relação a Amostra 2 devido ao fato do casca de coco ter absorvido parte do solvente orgânico.

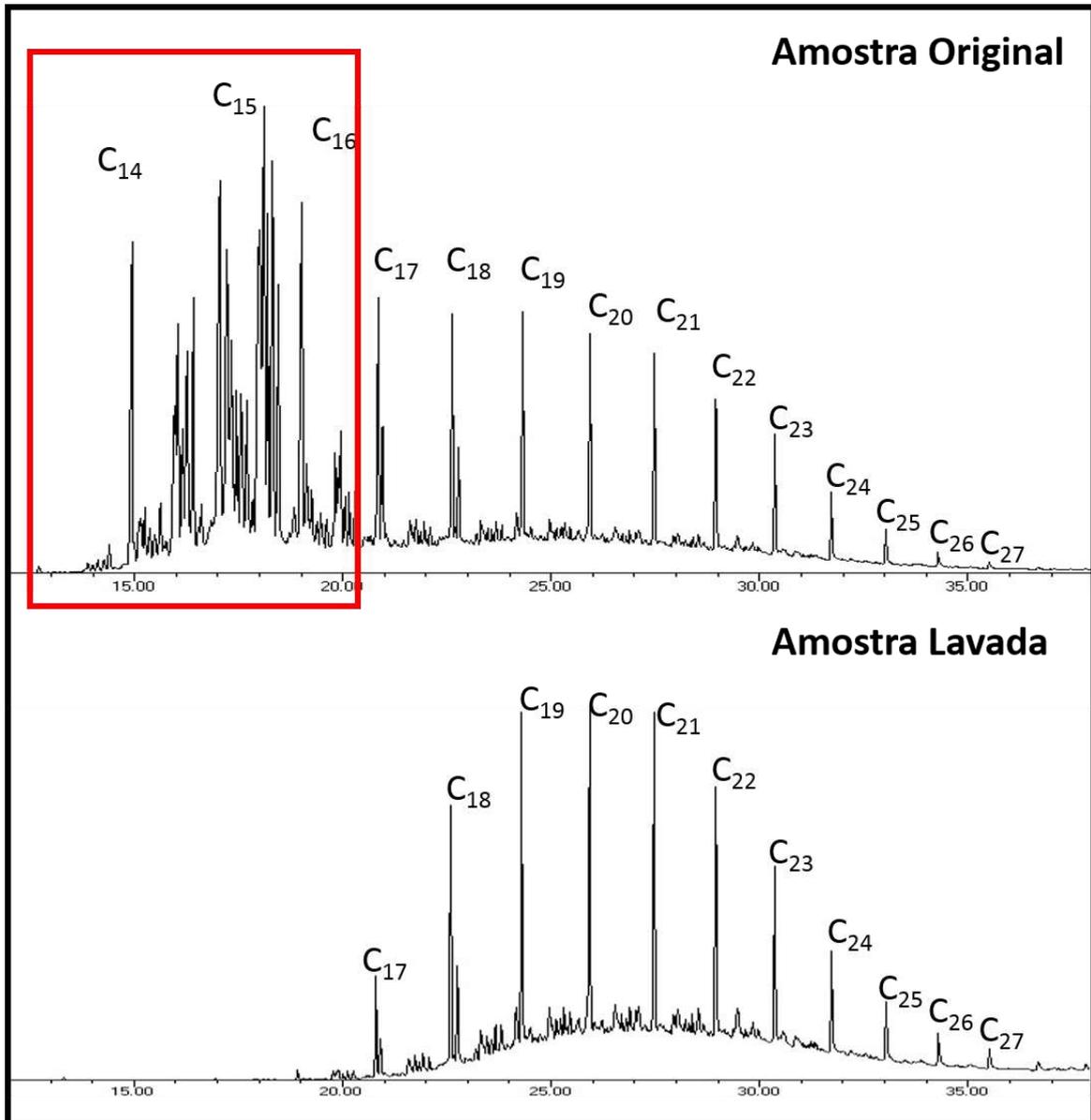
Além das amostras totais, foram realizados testes em folhelhos catados desta mesma amostra teste, em dois estágios de limpeza: folhelhos da amostra lavada com água e sabão e folhelhos da amostra lavada com água e sabão e extração rápida com solvente diclorometano.

Os resultados obtidos para as amostras de folhelhos foram mais satisfatório para a amostra lavada e extraída (Tabela 02), onde os valores de S1 e S2 estão mais coerentes com o tipo de amostra analisada.

A mesma amostra teste foi submetida à análise de cromatografia, sendo a Amostra 1 representada pela amostra original, e a amostra 2 lavada com água e sabão neutro.

A amostra 1 apresentou grande proporção de compostos orgânicos de baixo peso molecular (menores que C_{17}). Estes compostos não são observados na amostra 2 o que sugere que os mesmos estão relacionados ao fluido de perfuração e tenham sido eliminados da superfície dos grãos após o processo de lavagem da amostra (Figura 21).

Figura 21 - Cromatograma de massas das amostras original e lavada. Em destaque os compostos com baixo peso molecular, presentes apenas na amostra original.



Fonte: A Autora, 2019.

4.3 Análises de Palinofácies

A preparação química das amostras para as análises palinofaciológicas foram preparadas no Laboratório de Palinomacerais da Faculdade de Geologia da UERJ, utilizando as técnicas de processamento palinológico propostos por Tyson (1995) e Mendonça Filho (1999) que consiste na utilização de compostos químicos não oxidativos e obtenção de um resíduo concentrado de material orgânico (querogênio). Inicialmente foram fragmentadas 40g de cada amostra em tamanhos de 5,0mm aproximadamente, estas foram transferidas para béqueres de polipropileno, devidamente identificadas para o primeiro estágio da maceração por acidificação.

O ataque químico iniciou com a adição de ácido clorídrico (HCl) à 32% (aproximadamente 100ml ou uma quantidade suficiente para cobrir todo o material), a fim de eliminar a fração mineral carbonática possivelmente presente na amostra. Posteriormente, as amostras foram lavadas por três vezes em água destilada, para a eliminação do ácido.

Em seguida adicionou-se ácido fluorídrico (HF) à 40% (aproximadamente 100ml ou uma quantidade suficiente para recobrir todo material), repousando por aproximadamente 24 horas. Após a lavagem das amostras com água destilada, adicionou-se aproximadamente 50ml de HCl à 10% para a remoção de cristais de fluorsilicatos que possam ter sido precipitados durante o tratamento com HF, repousando por 1 hora e lavadas em seguida com água destiladas. A fração granulométrica maior que 4,0mm, correspondente a fração do material que não reagiu com os ácidos, foi descartada.

Na etapa seguinte as amostras foram separação por flotação utilizando um líquido de densidade intermediária entre o material orgânico e inorgânico, com o objetivo de separar a fração orgânica da fração inorgânica residual. O resíduo foi transferido para tubos de ensaio de 50ml, e adicionado, cloreto de zinco, com densidade de 1,9 a 2,0g/cm³. O material foi centrifugado por 30 minutos (velocidade 2000rpm), obteve-se duas frações. A fração sobrenadante (material orgânico) foi transferida para tubos de 50 ml e descartado o precipitado. Então o material sobrenadante foi lavado com álcool e água destilada e foram confeccionadas as lâminas organopalinológicas.

Para observação microscópica utilizou-se um microscópio petrográfico da Zeiss com fonte de fluorescência (lâmpada de mercúrio HBO – 100W), com oculares de aumento de 10X e objetivas com aumentos de 10X, 20X, 40X 50X e 100X.

A leitura das lâminas foi realizada através de trajetórias retilíneas e paralelas entre si e utilizando-se um retículo cruzado graduado. Desse modo, foi possível identificar e quantificar os três principais grupos de constituintes morfológicos que compõem o querogênio (fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa-MOA). Os dados percentuais quantitativos foram obtidos pela contagem de no mínimo 300 partículas com dimensões superiores a 10µm (TYSON, 1995). Após a contagem dos componentes orgânicos, os valores absolutos foram recalculados para valores percentuais e normalizados a 100%. Para caracterizar as variações entre a matéria orgânica continental (MOC) e marinha (MOM), realizou-se a razão entre o somatório dos valores percentuais de fitoclastos, esporos, resinas e algas *Gloeocapsomorfas* sp e o somatório dos valores percentuais de algas prasinófitas, acritarcos, escolocodontes e quitinozoários. As representações das análises quantitativas foram elaboradas utilizando-se o programa *Grapher* versão 8.0 para *Windows*, através do qual o valor percentual do tipo de componente orgânico foi obtido e representado em gráficos de linhas, permitindo a melhor visualização do perfil.

4.4 Análises Geoquímicas

Foram realizadas análises de COT; pirólise “Rock-Eval”, isótopos estáveis de carbono orgânico total, extração (orgânica), cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado para análise de biomarcadores.

Todas as análises geoquímicas foram desenvolvidas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia/UERJ.

Foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT) em 315 amostras, distribuídas em sete poços rasos localizados na borda leste da Bacia. Os intervalos com teores de COT superiores a 0,5% foram submetidos a análises de pirólise Rock Eval. As análises de isótopos de carbono orgânico de rocha total foram realizadas nas amostras que apresentaram os resultados mais significativos de COT e Pirólise. As amostras para biomarcadores e palinofácies foram selecionadas com base na integração dos resultados de COT, pirólise e isótopos de carbono orgânico de rocha total (Tabela 03). Além dos dados obtidos neste projeto, foram revisitados os dados de COT, pirólise Rock Eval e palinofácies de Souza (2007) dos poços 1-ST-15-PI e 1-PM-10-PI além de dados de Índice de Coloração de Esporos de Abreu (2005) e Souza (2007).

Tabela 3 - Listagem dos poços analisados apresentando o número de amostras analisadas em cada método.

Poço	Origem	Tipo de Amostra	Nº de Análises COT	Nº de Análises Pirólise	Nº de Análises Isótopos de Carbono Orgânico	Nº de Análises Biomarcadores	Nº de Análises palinofácies
1-CL-01-PI	DNPM	Testemunho	29	1	1	1	--
1-CL-02-PI	DNPM	Testemunho	17	1	1	1	--
1-PM-10-PI	DNPM	Testemunho	27	16	24	8	8
1-ST-04-PI	DNPM	Testemunho	24	3	3	3	--
1-ST-15-PI	DNPM	Testemunho	91	73	73	13	12
3-PM-21-PI	DNPM	Testemunho	35	35	35	8	8
3-VL-03-PI	DNPM	Testemunho	24	16	23	8	8
1-OGX-22-MA	OGX	Calhas	55	55	--	16	--
Afloramento A		Afloramento	13	13	12	12	--

Fonte: A autora, 2019.

4.4.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O COT refere-se à quantidade de matéria orgânica presente na rocha. Segundo TISSOT e WELTE (1984), esta quantidade é o resultado final da interação de fatores como a quantidade de biomassa disponível para acumulação no ambiente, a taxa de sedimentação no ambiente deposicional e o grau de preservação da biomassa durante a deposição e a diagênese precoce. O teor de COT também foi influenciado pela velocidade e tempo de soterramento sedimentar e pelas reações responsáveis na transformação da matéria orgânica em petróleo, diminuindo progressivamente ao longo da metagênese e catagênese.

De um modo geral, podemos considerar as amostras que apresentam teores de COT iguais ou acima de 1% como rochas potencialmente geradoras de petróleo (Peters e Cassa, 1994).

O processamento das amostras para análises de COT envolveu basicamente cinco etapas (Figura 19): 1- pulverização e peneiramento a 80 mesh, 2- pesagem de cerca de 0,25g da amostra pulverizada em cadinho de porcelana filtrante; 3- as amostras foram colocadas em bandeja de acrílico e acidificadas com ácido clorídrico (concentração 50%) a temperatura ambiente por 24h para a eliminação do carbono inorgânico que estava presente sob a forma de

carbonato; 4- lavagem das amostras por no mínimo quatro a cinco vezes, sendo a primeira com água destilada à quente (100° C) e mais três a quatro vezes com água fria para a eliminação total de cloretos formados no processo de acidificação; 5- secagem em estufa a 80°C e novamente pesagem, para o cálculo das quantidades de carbonatos eliminados e de resíduo insolúvel (RI). Os cálculos foram realizados da seguinte forma:

$$\text{RI (\%)} = \frac{\text{Peso do insolúvel} \times 100}{\text{Peso inicial da amostra}} \quad (4)$$

$$\text{Carbonatos (\%)} = 100 - \text{RI} \quad (5)$$

Para as análises de COT e enxofre total utilizou-se o analisador LECO SC-632. Este equipamento não-dispersivo foi projetado para medir carbono e enxofre total simultaneamente em uma grande variedade de materiais orgânicos e inorgânicos. O equipamento citado é constituído de um carrossel com capacidade para 50 amostras, um introdutor automático de amostras no forno de combustão e uma unidade de medida de dióxido de carbono (CO₂) e de dióxido de enxofre (SO₂) liberados na combustão.

Os volumes de CO₂ e SO₂ liberados na combustão são diretamente proporcionais à quantidade de matéria orgânica e enxofre presentes nas amostras, e são medidos por um detector de infravermelho. O conteúdo de carbono orgânico total e enxofre são expressos em percentagem de peso relativo à amostra original.

4.4.2 Pirólise Rock Eval

A pirólise Rock-Eval é uma das principais técnicas para identificar o tipo e o grau de maturação da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares e quantificar o seu potencial de geração de hidrocarbonetos (*e.g.* ESPITALIÉ et al., 1985; PETERS, 1986). Simula em condições de laboratório o processo natural de metagênese e catagênese da matéria orgânica e geração de hidrocarbonetos.

Nesta análise são obtidos três picos S₁, S₂ e S₃, além do valor de T_{máx}. O pico S₁ equivale à quantidade (em mgHC/gRocha) de hidrocarbonetos livres (betume), que podem ser

extraídos normalmente com solventes orgânicos por não terem sofrido migração. O pico S₂ corresponde a quantidade (em mgHC/gRocha) de hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio no equipamento, sendo denominado de potencial gerador e correspondendo à quantidade de petróleo que a rocha analisada teria condições de ainda produzir caso submetida às condições de soterramento adequadas. O pico S₃ representa a quantidade de dióxido de carbono (CO₂) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio (mgCO₂/gRocha) e que ainda está presente na rocha (ESPITALIÉ et al., 1985).

A temperatura (em °C) em que ocorre a máxima liberação de hidrocarbonetos durante o craqueamento do querogênio (corresponde ao topo do pico S₂) é denominada de T_{máx} e pode ser considerada como uma razoável aproximação da evolução térmica da matéria orgânica (ESPITALIÉ et al., 1985). Embora os valores de T_{máx} possam ser influenciados por fatores como, por exemplo, o tipo do querogênio e mudanças na matriz mineral, pode-se considerar como interpretações preliminares sobre a evolução térmica da matéria orgânica os seguintes limites (Tabela 04).

Tabela 4 - Relação entre os valores de T_{máx} e os estágios de evolução térmica correspondente.

T_{máx}	EVOLUÇÃO TÉRMICA
< 440°C	Imaturo
440-470°C	Maturo
> 470°C	Senil

Fonte: modificado de Espitalié et al., 1985.

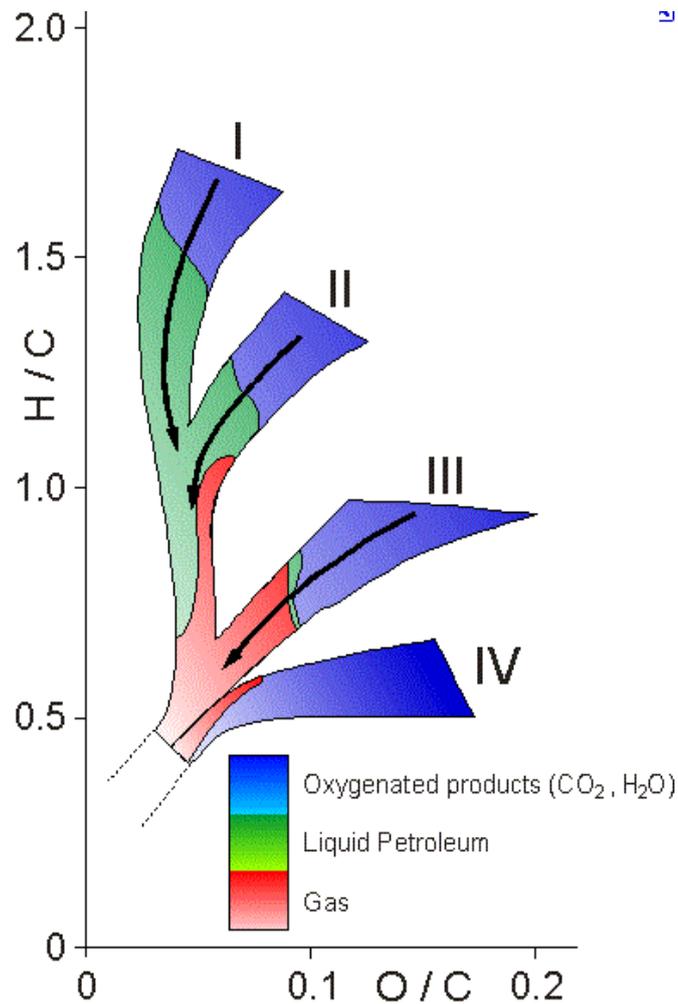
A utilização dos dados de pirólise como o S₂ e S₃ relacionados aos COT permitem obter o índice de hidrogênio (IH), medido em mg de hidrocarbonetos/g de COT e índice de oxigênio (IO), medido em mg de CO₂/g de COT, respectivamente ($IH = S_2/COT \times 100$; $IO = S_3/COT \times 100$). Esses últimos dados podem ser plotados num diagrama tipo “van Krevelen” (Figura 22). Considerando amostras não muito evoluídas termicamente, é possível identificar quatro tipos básicos de querogênio (ESPITALIÉ et al., 1985; BROOKS, 1981, apud RODRIGUES, 1995).

- a) querogênio tipo I: Matéria orgânica rica em hidrogênio e pobre em oxigênio, excelente para geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos; predominam cadeias alifáticas, com poucos núcleos aromáticos; associado a matéria orgânica geralmente de origem lacustre (material algal); possuem

valores mais altos de IH (>600-700 mgHC/gCOT) e baixos valores de IO (<100 mgCO₂/gCOT).

- b) querogênio tipo II: menos rico em hidrogênio que o tipo anterior, mas ainda adequado à formação de grandes volumes de hidrocarbonetos; possui maior proporção de núcleos aromáticos, anéis naftênicos e grupos funcionais oxigenados; associado à, predominantemente, biomassa marinha; apresentam valores de IH entre 400-700 mgHC/gCOT e valores baixos de IO tal qual o tipo I.
- c) querogênio tipo III: matéria orgânica com muito oxigênio e pouco hidrogênio, potencial de geração de hidrocarbonetos líquidos inferior aos dos querogênios tipos I e II e mais propício à geração de hidrocarbonetos gasosos; composto predominantemente por núcleos aromáticos e funções oxigenadas, como poucas cadeias alifáticas; sua origem é associada ao ambiente essencialmente terrestre (vegetais superiores); apresenta baixos valores de IH (<300 mgHC/gCOT) e altos de IO (>100-200 mgCO₂/gCOT).
- d) querogênio tipo IV: engloba a matéria orgânica oxidada, não possuindo qualquer potencial para geração de óleo ou gás.

Figura 22 - Diagrama tipo van Krevelen.



Fonte: Modificado de Espitalié et al., 1985

O aumento de maturação térmica produz a formação de CO₂ e posteriormente hidrocarbonetos, o que representa, respectivamente, perdas de oxigênio e hidrogênio do querogênio (RODRIGUES, 1995), deslocando os pontos em direção ao vértice no diagrama “tipo van Krevelen”, dificultando a identificação do tipo de querogênio original.

Os valores do pico S₂ (mgHC/gRocha) e de índice de hidrogênio (mgHC/gCOT) permitem avaliar o potencial gerador da matéria orgânica presente em cada amostra. As escalas sugeridas para cada um dos casos são as seguintes (ESPITALIÉ et al., 1985) (Tabelas 05 e 06).

Tabela 5 - Relação entre os valores de IH e os hidrocarbonetos gerados.

IH (mgHC/gCOT)	Hidrocarbonetos Gerados
< 200	Gás
200-300	Gás e condensado
>300	Óleo

Fonte: modificado de Espitalié et al.,1985.

Tabela 6 - Relação entre os valores do pico S2 e o potencial.

S ₂ (mgHC/gRocha)	Potencial Gerador
< 2	Baixo
2-5	Moderado
5-10	Bom
> 10	Excelente

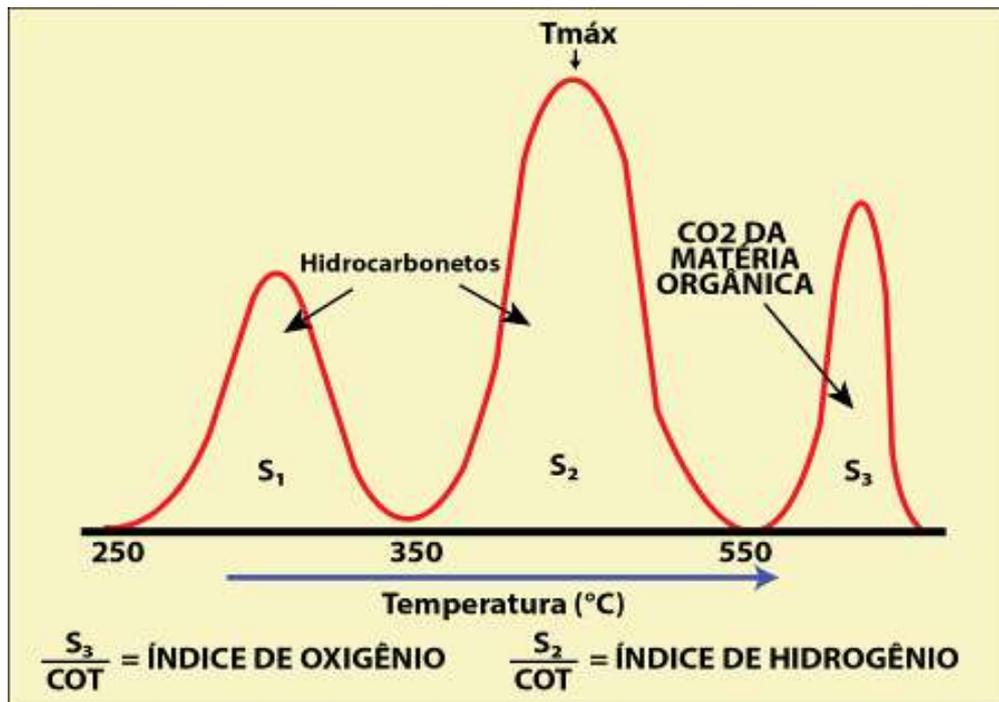
Fonte: modificado de Espitalié et al.,1985.

Para esta análise foram utilizados os procedimentos estabelecidos por Espitalié et al. (1977). Pesa-se de 10 a 100mg de amostra pulverizada e peneirada (80 mesh) em cadinho de aço. Os cadinhos foram colocados no equipamento de pirólise *Rock Eval 6* da marca Vinci, onde cada amostra foi aquecida em atmosfera inerte de 300 a 650°C, utilizando nitrogênio como gás carreador.

Os gases provenientes do aquecimento foram divididos em duas partes, uma parte passa por um detector de ionização de chama, enquanto a outra, por uma célula de infravermelho. O detector de ionização de chama foi responsável pela quantificação dos hidrocarbonetos gerados pela amostra. O primeiro pico foi medido a temperatura de 300°C, recebe a denominação de S₁ e é expresso em mgHC/gRocha. O segundo pico (S₂) foi formado pelos hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico do querogênio durante o aquecimento a temperatura entre 300 e 650°C; também determinado na unidade mgHC/gRocha (Figura 23).

A temperatura do pico S₂, em que houve a maior liberação de hidrocarbonetos, ou seja, sua altura máxima é denominada T_{máx}. Já o CO₂ liberado durante o aquecimento foi quantificado por uma célula de infravermelho, correspondendo ao pico S₃, que representa a quantidade de oxigênio presente no querogênio e foi medido em mgCO₂/gRocha.

Figura 23 - Exemplo de registro obtido como resultado da Pirólise “Rock-Eval.



Fonte: modificado de Espitalié et al.,1985.

4.4.3 Isótopos de Carbono Orgânico

Isótopos são elementos químicos cujos núcleos possuem o mesmo número atômico, mas possuem massas atômicas, diferentes. Assim, os isótopos de um elemento químico apresentam em seus núcleos o mesmo número de prótons, mas um número diferente de nêutrons.

A grande maioria dos elementos químicos possui isótopos em proporções variáveis. Os isótopos podem ser radioativos ou estáveis. Nos isótopos radioativos, o núcleo atômico é instável devido ao excesso de energia. Ao se transformar em isótopos mais estáveis o núcleo emite essa energia em forma de ondas eletromagnéticas (raios gama) ou em forma de partículas do tipo alfa e beta. Essa emissão radioativa pode ou não ser perigosa para a saúde.

Os isótopos estáveis possuem um núcleo estabilizado e não apresenta riscos para a saúde. Entre os isótopos estáveis mais comuns podemos citar: Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre, Cloro, Bromo.

A maioria dos elementos químicos possuem no mínimo dois isótopos estáveis. Por exemplo: o Hidrogênio possui 2 isótopos: o Hidrogênio propriamente dito, com um próton e

um elétron e o Deutério, com um próton, um elétron e um nêutron. O Carbono possui 2 isótopos estáveis: o ^{12}C e o ^{13}C . O ^{12}C possui seis nêutrons e o ^{13}C possui sete nêutrons no seu núcleo.

4.4.3.1 Espectrômetro de Massas para Determinação de Razão Isotópica (IRMS)

O Espectrômetro de Massas para Determinação de Razão Isotópica (IRMS) é um instrumento feito para separar moléculas ionizadas baseado na massa, sendo utilizado especificamente para medir as proporções de determinados isótopos. O grau de precisão de *Delta V Advantage (IRMS) ThermoFinnigan* é de 0,05‰.

O (IRMS) é um equipamento feito para medir a razão isotópica de H/D, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ e outros elementos que possam ser transformados em substâncias gasosas. Os gases neste tipo de equipamento são: CO_2 , H_2 , N_2 , NO , N_2O , O_2 , SO_2 , CH_3Cl , etc.

O equipamento é dividido em duas partes: um Analisador de Elementos de Fluxo Contínuo (CFEA) e o espectrômetro de massas para a determinação da razão isotópica (IRMS). Os gases utilizados são: Hélio (puro 99,999%), como carreador; O_2 (concentração 99,998%), para combustão e CO_2 (concentração 99,995%), como padrão.

Um computador encontra-se conectado com o equipamento. O *Isodat 2.5* é o software utilizado para o controle do sistema, aquisição e avaliação dos dados obtidos, e é uma parte integral do sistema. Todos os aspectos do MS são controlados pelo *Isodat 2.5*, incluindo a geração de íons, a separação de massas e a detecção de íons. Durante a análise surgem na tela do computador diferentes picos que correspondem as diferentes massas atômicas. Os resultados finais são fornecidos em números.

A preparação das amostras sólidas segue os mesmos procedimentos que as amostras submetidas à análise de COT, onde a acidificação com HCl se faz necessária para evitar que, durante a combustão das amostras, a possível presença de carbonato libere CO_2 e afete os resultados da análise isotópica. A quantidade necessária de amostra a ser utilizada na análise varia de acordo com o teor de COT presente na rocha e é expressa por uma relação inversa entre a quantidade de amostra e o teor de COT (%). No laboratório para uma amostra sólida cujo teor de COT varia entre 0,2 e 2% é preciso 20mg de material para análise. Para amostras sólidas em que estes teores se concentram entre 2 e 10% é preciso apenas 5mg de material.

4.4.4 Análises de Biomarcadores

Existem diferentes técnicas analíticas para a identificação dos biomarcadores. A cromatografia gasosa (CG) com coluna capilar separa o maior número de compostos em uma mistura complexa. No entanto, esta técnica não fornece uma identificação direta de nenhum destes componentes. A fração de hidrocarbonetos saturados, por exemplo, separada por cromatografia em fase líquida, é detalhada por cromatografia em fase gasosa, que permite a obtenção de informações sobre a composição do extrato, principalmente das parafinas normais e das isoparafinas (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

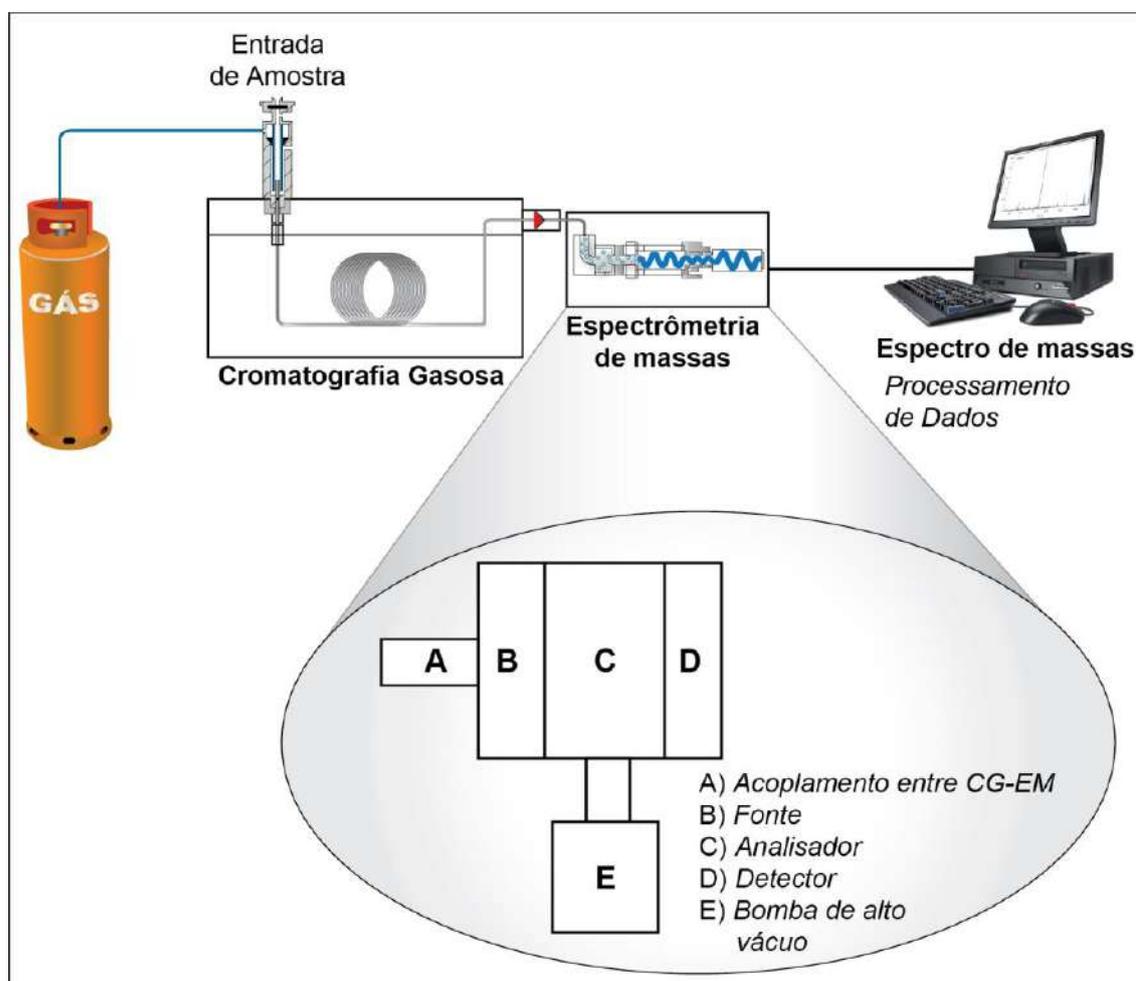
A combinação da cromatografia gasosa com a espectrometria de massas (EM) resulta em uma poderosa técnica analítica que separa e identifica muitos compostos. Este acoplamento leva à obtenção do espectro de massas de cada analito que é eluído da cromatografia gasosa (CG). A interpretação do espectro de massas (EM) permite a identificação dos componentes de interesse.

Cada composto separado no cromatógrafo apresenta uma distribuição específica de fragmentos de massas, ou seja, um EM característico, assim como cada pico e cada EM correspondem a um único composto.

Segundo Ourisson et al. (1982), a superposição de compostos de estruturas semelhantes pode dificultar a interpretação. Os espectros de massas são utilizados na identificação dos compostos orgânicos porque estes possuem fragmentações típicas, rompendo-se em suas ligações químicas mais fracas. Assim, podem-se monitorar seletivamente os compostos, obtendo perfis de distribuição para o íon de uma determinada razão massa/carga (m/z), os chamados fragmentogramas ou cromatogramas de massas. A identificação dos picos é efetuada pela interpretação do espectro de massas e do tempo de retenção de cada composto. As razões entre os compostos são calculadas de acordo com a altura dos picos medidos nos cromatogramas de massas.

Os espectrômetros de massas constam de quatro partes básicas (Figura 24): um sistema de manipulação para introduzir a amostra desconhecida no equipamento; uma fonte de íon, na qual é produzido um feixe de partículas proveniente da amostra; um analisador que separa partículas de acordo com a massa; um detector, no qual os íons separados são recolhidos e caracterizados.

Figura 24 - Esquema de um espectrômetro de massas.



Fonte: A autora, 2019.

Nestes equipamentos, os fragmentos de íons gerados são acelerados na direção do analisador de massas por uma diferença de potencial. No analisador de massas, os íons são separados de acordo com sua razão massa-carga (m/z) em um analisador de massas magnético ou quadrupolo, onde somente íons positivos são detectados por meio de um multiplicador de elétrons (SILVERSTEIN et al., 1994; PETERS et al., 2005).

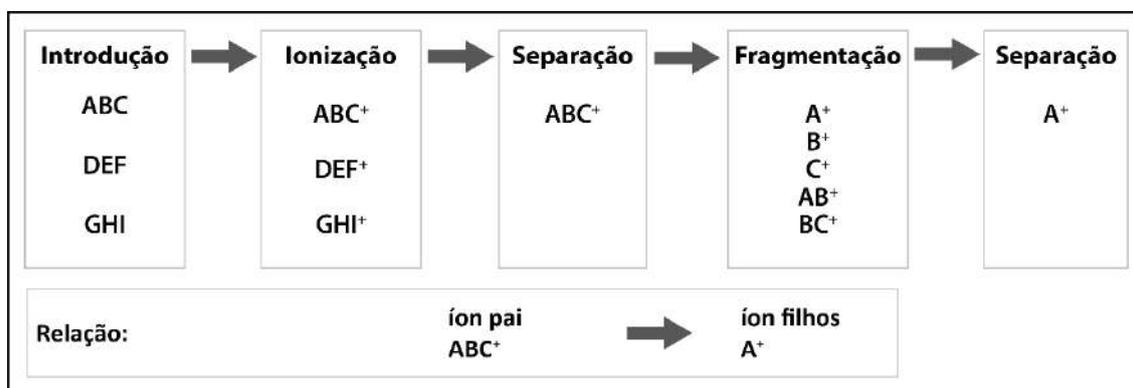
O espectrômetro de massas pode operar de duas maneiras: monitoramento seletivo de íons (MSI) e varredura linear (scan). Quando o espectrômetro de massas está operando no modo MSI, pode-se medir a intensidade de um íon específico ou de um conjunto de íons separadamente. Cada gráfico de intensidade da razão carga-massa (m/z), em função do tempo, é chamado de fragmentograma ou cromatograma de massas. No modo de varredura linear (scan), são medidas as intensidades de todas as razões massa-carga (m/z) numa faixa selecionada, gerando um espectro de massas completo.

Sendo assim, os dados obtidos pelas análises são encaminhados a uma estação de trabalho e as variáveis normalmente são tempo de retenção, íons analisados e abundância relativa.

O desenvolvimento da espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas (EM-EM) deriva de outro conceito: o uso de espectrômetros de massas acoplados em sequência como instrumentos de separação de componentes individuais presentes em misturas e a execução de uma série de operações sob um fluxo de íons (COOKS et al., 1981).

A EM-EM é uma técnica pela qual um composto presente em uma mistura complexa é separado através do primeiro analisador de massas, sendo fragmentado pela colisão com um gás em uma câmara de colisão, de maneira que os fragmentos resultantes possam ser separados pelo segundo analisador de massas. Esta operação é descrita como sendo a aquisição do espectro de massas de um íon especificamente selecionado (Figura 25).

Figura 25 - Processos realizados durante a análise de uma amostra (mistura dos componentes ABC,DEF, GHI) através da EM-EM, sendo que estes processos podem ser efetuados para todas as moléculas ionizadas, bem como para os fragmentos produzidos.



Fonte: modificado de De Grande et al., 1990

4.4.4.1 Procedimento analítico

Para o procedimento analítico de biomarcadores, foi realizada a extração da fração solúvel da matéria orgânica das amostras em sistema tipo Soxhlet, com solvente diclorometano P.A., por 48 h. O betume extraído foi concentrado em rotaevaporador e fracionado por cromatografia líquida, como descrito por Obermajer et al. (1998), para se obter

uma fração com compostos orgânicos saturados e outra com compostos insaturados, somente os compostos saturados foram analisados neste projeto.

A fração de compostos orgânicos saturados foi injetada no cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 6890, acoplado a um detector de massas da mesma marca, modelo 5973 Network. O trabalho foi desenvolvido com a coluna capilar HP-5MS da Agilent, com as seguintes dimensões: 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura do filme de fase estacionária.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Estratigráfica

A análise estratigráfica da área estudada inclui todo o intervalo da Formação Pimenteiras, parte superior da Formação Itaim, a Formação Cabeças e a Formação Longá. A seção estudada está compreendida em um intervalo de tempo que se estende do Mesodevoniano ao Eocarbonífero com cerca de 37 milhões de anos (LOBOZIAK et al., 1992; BREUER e GRAHN, 2011).

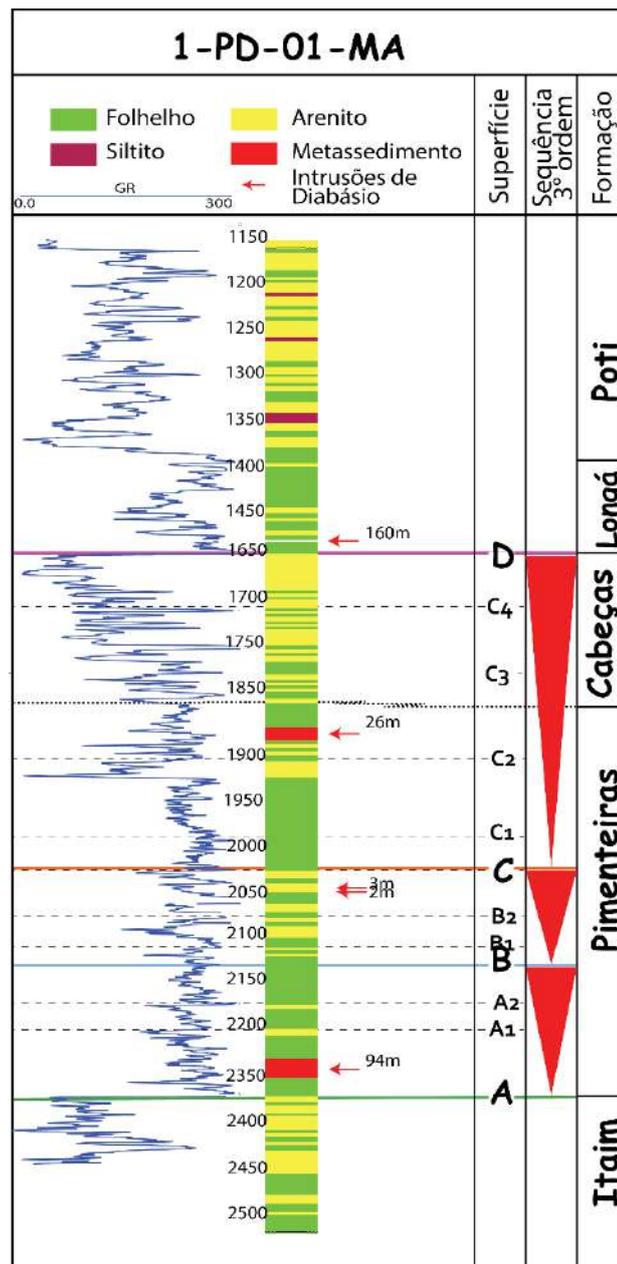
O modelo utilizado neste estudo foi baseado em Galloway (1989) que propôs uma sequência estratigráfica genética, com base nos conceitos de Fischer e McGovern (1967) e Frazier (1974). A diferença entre a sequência de Galloway e a sequência de Vail consiste nas superfícies delimitadoras das unidades, as quais Galloway considera as superfícies de inundação máxima como superfícies limites. A razão para a aplicação do método de Galloway para a delimitação das sequências deve-se à relativa facilidade na identificação das superfícies de inundação máxima em perfis de raios gama. Além de tais superfícies serem representativas de eventos cronoestratigráficos. Seguindo este conceito, foram reconhecidas para a seção estudada quatro superfícies de inundação denominadas de A a D da base para o topo (Figura 26).

Foram elaboradas três seções cronoestratigráficas de correlação regional (seção I, seção II e seção III, figuras 27, 28 e 29, localização das seções no mapa da figura 17), utilizando como parâmetro para a identificação das superfícies de inundação os perfis de raios gama, potencial espontâneo (SP) e perfis acústicos e, eventualmente, as curvas de resistividades. Para a realização destas seções de correlação foram subtraídos dos poços os intervalos de ocorrência de rochas intrusivas, com o objetivo de facilitar a visualização dos padrões de empilhamento dos estratos. As ocorrências de intrusivas estão indicada ao lado dos poços, nas seções de correlação, por uma seta com o valor correspondente a espessura retirada.

A seção I está orientada ao longo do mergulho deposicional (seção *dip*) e está localizada na região Centro-Norte da bacia, sendo o poço 1-IZ-02-MA o poço mais a oeste e o poço 1-MA-01-PI o poço mais a leste. A seção II é uma seção SO-NE localizada no centro da bacia com orientação ao longo do *strike* deposicional, engloba oito poços sendo o poço 1-TM-

01-MA o poço mais a sul e o poço 1-OGX-22-MA o poço mais ao norte desta seção. A seção III é uma seção de orientação mista *strike-dip* com mudança de direção no poço 1-MD-01-MA onde passa a ter a orientação no sentido do mergulho deposicional em direção à borda leste da bacia.

Figura 26 - Perfil de referência estratigráfica poço 1-PD-01-MA.



Fonte: A autora, 2019.

As superfícies A, B e C estão presentes dentro da Formação Pimenteiras e apresentam valores de raios gama mais elevados, estando associadas aos folhelhos radioativos mapeados ao longo da bacia (Figura 26). Estas superfícies são coincidentes com as superfícies mapeadas

pro Rodrigues (1995). A superfície A é reconhecida em todos os poços analisados e nas sondagens da borda leste, coincide com o início da deposição da seção pelítica da Formação Pimenteiras com idade eifeliana (LOBOZIAK et al., 1992; MELO et al. 1992; RODRIGUES et al., 1995; GRAHN e MELO 2005; BREUER e GRAHN, 2011), representando uma superfície de inundação. A superfície B está posicionada a cerca de 75 a 100m acima da superfície A, sendo datada do Givetiano (RODRIGUES et al., 1995; GRAHN e MELO 2005) e representa um segundo importante evento de inundação marinha. A superfície C está posicionada na porção médio-superior da Fm. Pimenteiras, a cerca de 100m acima da superfície B, foi reconhecida com o pico mais radioativo desta seção e foi depositada durante o Frasniano (RODRIGUES et al., 1995), mesmo período em que foram depositados os folhelhos geradores de petróleo das bacias do Solimões e Amazonas. Este intervalo representa o evento de inundação marinha máxima do Devoniano, em todas as bacias paleozoicas brasileiras, segundo Rodrigues et al. (1995). A superfície D é uma superfície de inundação marinha que marca o limite entre as formações Cabeças e Longá e tem idade Neofameniano (VAZ et al., 2007). Estas superfícies limitam as sequências de 3ª ordem AB, BC e CD.

A sequência AB tem o limite inferior representado por uma superfície de inundação marinha coincidente com o limite entre as formações Itaim e Pimenteiras. Esta superfície de inundação marca o rápido afogamento dos sistemas transicionais e marinhos rasos proximais da Fm. Itaim. Após esta importante inundação observa-se, nos perfis de raios gama, vários ciclos, em geral progradacionais, com espessuras individuais variando de 15 a 25 metros. Na seção I, de orientação *dip*, observou-se um afinamento desta sequência em direção a borda oeste da bacia, na área do poço 1-IZ-02-MA. Nos demais poços desta seção a espessura desta sequência se mantém relativamente homogênea, com espessuras ao redor de 100m (Figura 27). Dentro desta sequência foram reconhecidos três ciclos de mais alta frequência. Estes estão melhor representados nos poços rasos da borda leste da bacia, caracterizados no item 5.1.1.

A sequência BC é limitada na base por uma importante superfície de inundação marinha (superfície B) que marca uma rápida elevação do nível relativo do mar no Eogivetiano. De acordo com Della Fávera (1990), os depósitos deste intervalo podem ser interpretados como plataformas terrígenas, com barras de costa a fora (*offshore bars*) dominados por tempestades de grande intensidade (arenitos finos a médios com estratificação cruzada *hummocky*), intercalados com depósitos de menor energia (folhelhos/siltitos com intercalações de *wavy* e *linsen*). À semelhança da sequência anterior, se observou igualmente um afinamento desta sequência em direção à borda oeste da bacia (seção I, figura 27). A

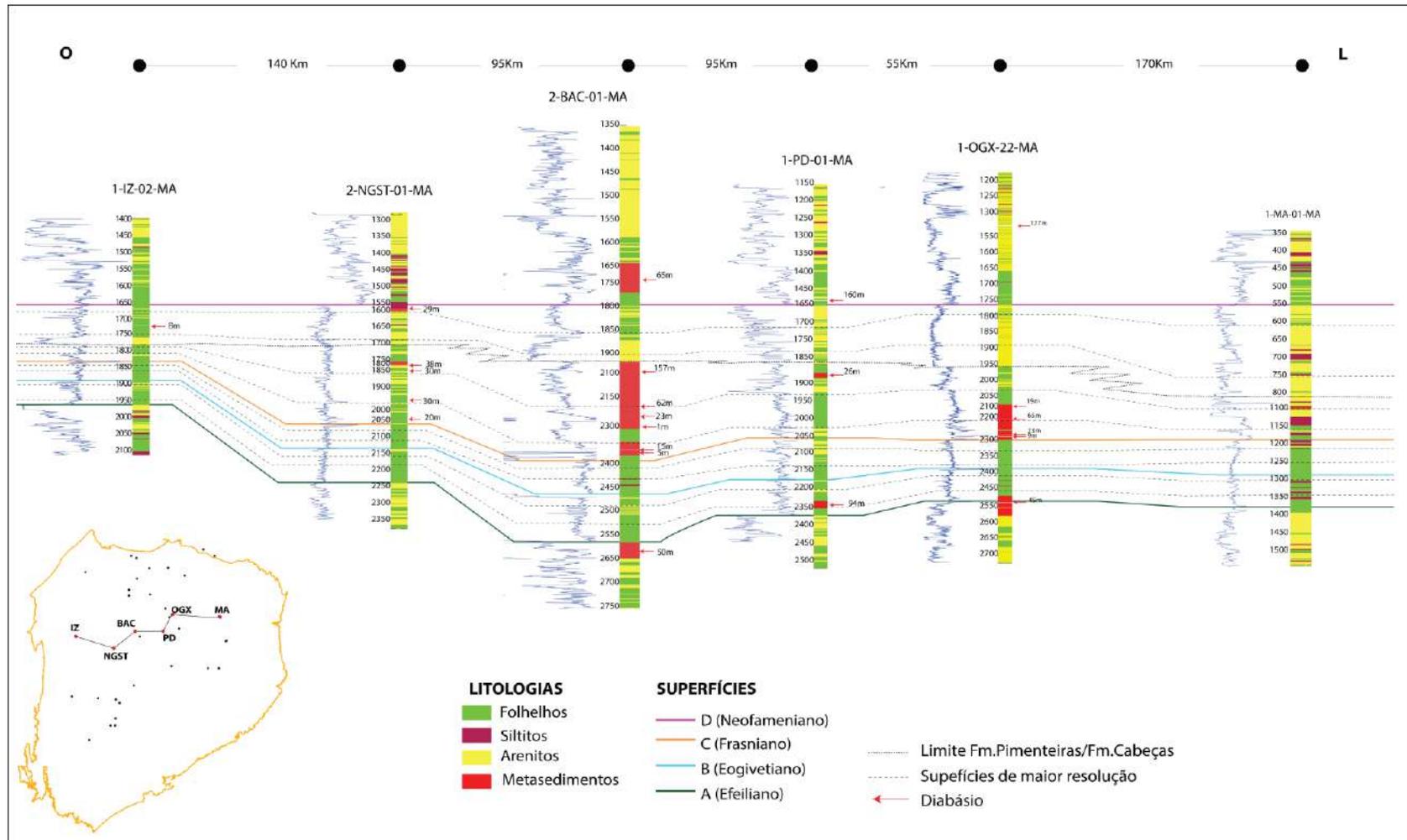
espessura da sequência BC atinge valores máximos de 130m no depocentro da bacia. No interior desta sequência foram reconhecidos três ciclos de mais alta frequência (B-B1, B1-B2 e B2-C), onde as espessuras máximas individuais atingem, respectivamente, 40m, 40m e 50m. No conjunto, a Sequência BC exhibe, na maior parte dos poços, um padrão prográdacional (seções II e III, figuras 28 e 29).

A sequência CD é limitada na base por uma inundação de idade frasniana, que corresponde ao evento de inundação máxima do Devoniano da Bacia do Parnaíba (RODRIGUES,1995; RODRIGUES et al., 1995). O limite de topo desta sequência coincide com o limite entre as formações Cabeças e Longá, sendo reconhecido por um aumento abrupto nos valores de raios gama observados neste horizonte. Este horizonte correspondeu a um rápido afogamento da bacia ocorrido no Neofameniano, segundo Vaz et al. (2007). Desta forma a sequência CD abrange o intervalo de topo da Formação Pimenteiras e toda a Formação Cabeças. Litologicamente a sequência CD corresponde às fácies de folhelhos, siltitos e arenitos do topo da Formação Pimenteiras, interpretadas como depósitos de plataforma distal, submetida a ondas normais e de tempestades (DELLA FÁVERA, 1990), e arenitos, siltitos e, eventualmente, diamictitos da Formação Cabeças, tidos como de idade fameniana (DAEMON, 1976; QUADROS, 1982), interpretados como uma progradação de sedimentos depositados em plataforma proximal, com ação de marés e tempestades e frentes deltáicas (DELLA FÁVERA, 1990). Os diamictitos ocorrem eventualmente na parte superior da Fm. Cabeças. De acordo com Caputo e Crowell (1995), tilitos, pavimentos e seixos estriados, ocasionalmente registrados, indicaram um ambiente glacial a periglacial para estes sedimentos. De modo geral, este intervalo é representado, na maior parte dos poços estudados, por um padrão prográdacional, implantado após a máxima inundação no Frasniano.

Na seção I, se observou que a espessura da sequência CD na porção centro-leste é da ordem de 370m, atingindo espessura máxima de 450m na área do poço 2-BAC-01-MA. Em direção à borda oeste da bacia, a espessura desta unidade diminui acentuadamente. Foram reconhecidos cinco ciclos de mais alta frequência (C-C1, C1-C2, C2-C3, C3-C4 e C4-D) na sequência CD. Além das superfícies C1, C2, C3, e C4 (que limitam os ciclos de mais alta frequência), foi mapeado o limite entre as formações Pimenteiras e Cabeças, sendo este uma superfície diacrônica que é progressivamente mais jovem em direção a oeste da bacia (figura 27). Nas seções II e III observa-se que este contato se torna mais jovem em direção a sudoeste.

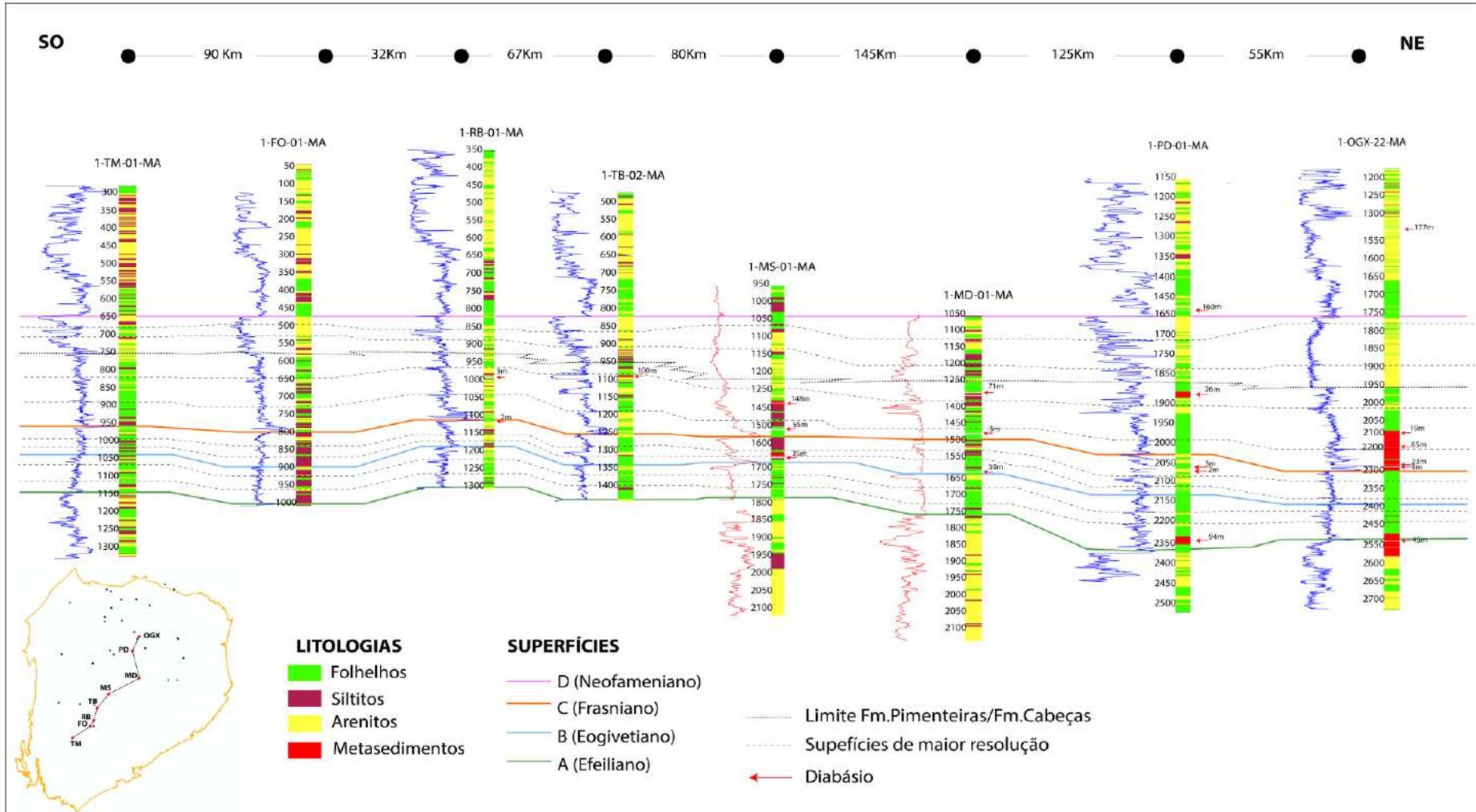
O pacote superior acima da superfície D representa um novo ciclo marinho raso plataformal implantado no Neofameniano.

Figura 27 - Seção I, localização no mapa apresentado na figura 17.



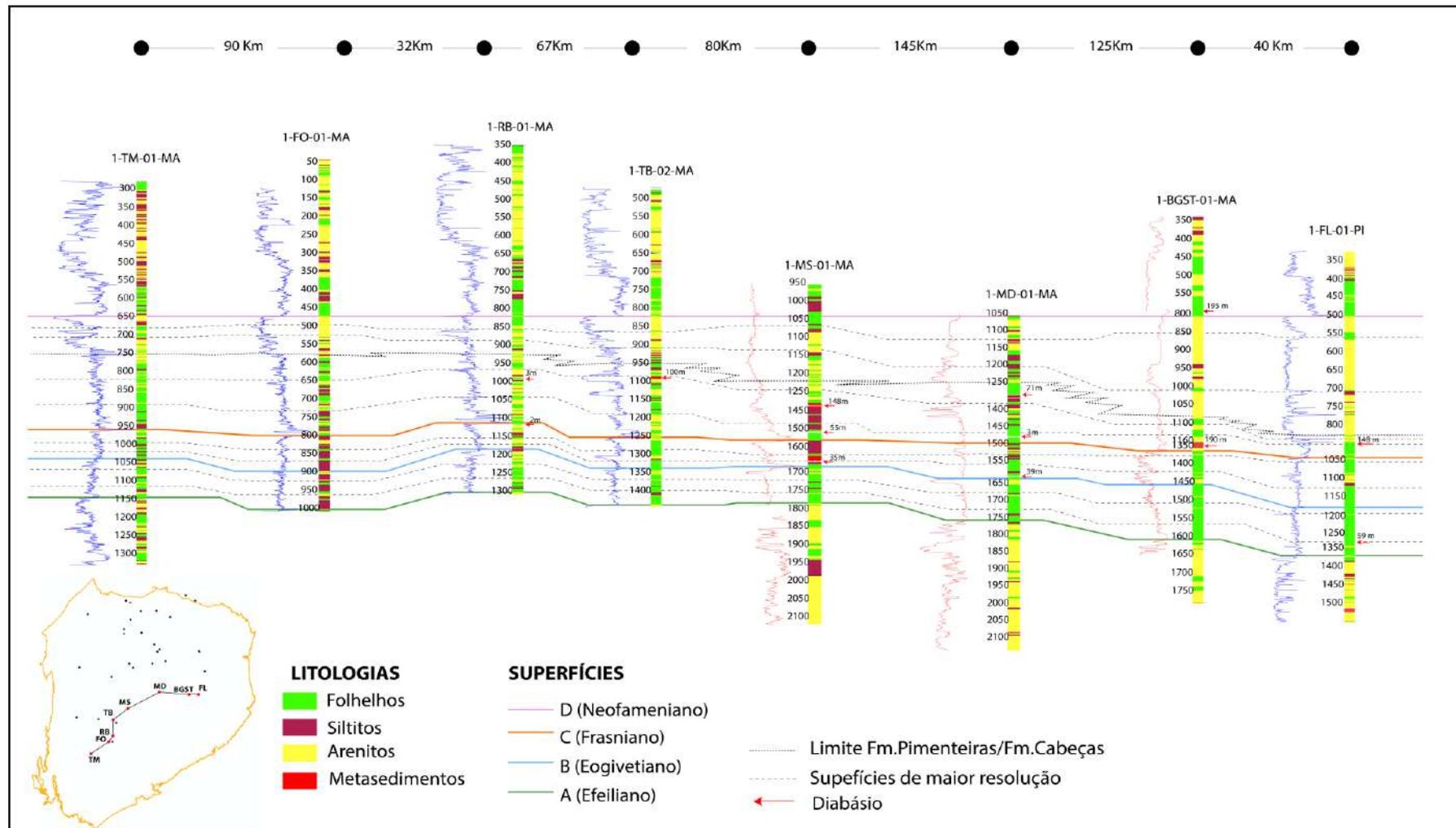
Fonte: A autora, 2019.

Figura 28 - Seção II, localização no mapa apresentado na figura 17.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 29 - Seção III, localização no mapa apresentado na figura 17.



Fonte:

A

autora,

2019.

5.1.1 Borda Leste

Na análise estratigráfica de detalhe realizada nas sondagens da borda leste foram identificadas duas das quatro superfícies de inundação principais, quais sejam A e B, e sete de mais alta frequência, estando três dentro da Formação Itaim, fora do intervalo de estudo. As superfícies de inundação de maior amplitude (A e B) limitam a base e o topo do intervalo estudado nestas sondagens. Estas duas superfícies definem uma sequência genética de Galloway progradacional-retrogradacional (sequência AB), interpretada aqui como de 3ª ordem. Outros sete ciclos de mais alta frequência e menor espessura foram reconhecidos nesta seção (Figura 30).

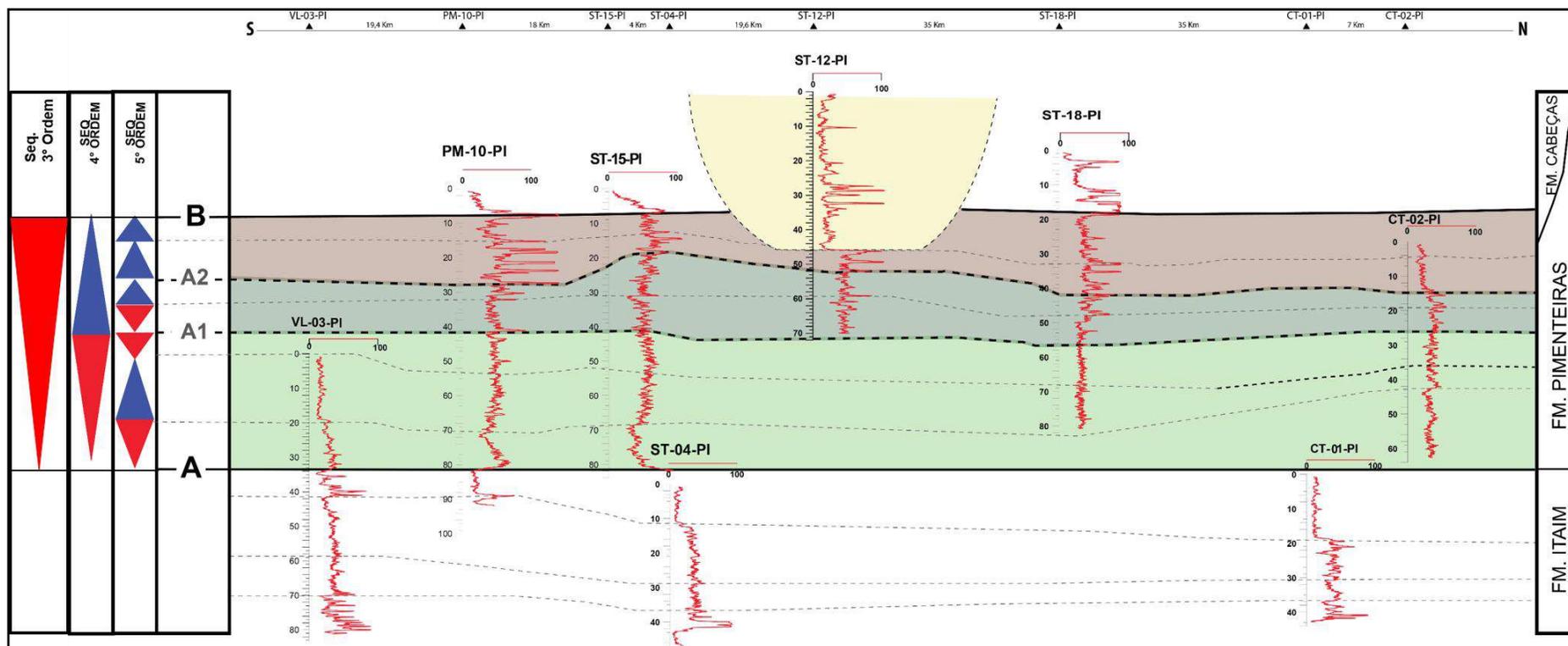
A superfície A é marcada por um aumento abrupto na curva de raios gama sendo mapeada nos poços VL-03-PI e 1-PM-10-PI, coincidindo com o início da deposição da seção pelítica da Formação Pimenteiras. Da mesma forma, a superfície B é marcada pela subida nos valores de raios gama e pode ser rastreada nos poços VL-03-PI, 1-PM-10-PI, ST-15-PI e ST-18-PI, estando posicionada a cerca de 75m acima da superfície A. Estas duas superfícies apresentam valores de raios gama mais elevados, estando associadas aos folhelhos radioativos mapeados ao longo da bacia.

Na sequência AB, duas outras superfícies de inundação com menor amplitude foram mapeadas (A1 e A2). Estas foram identificadas por uma mudança no padrão do perfil de raios gama, representada por um pico radioativo dentro da seção pelítica, sendo reconhecidas nos poços 1-PM-10-PI, 1-ST-15-PI, 1-ST-18-PI e 1-CT-02-PI. Desta forma, as superfícies A, A1, A2 e B limitam três sequências genéticas (A-A1, A1-A2 e A2-B) de menor ordem (4ª ordem) inseridas na sequência AB.

Como visualizada na figura 30, a sequência A-A1 foi dividida em três ciclos de mais alta frequência (5ª ordem), e as sequências, A1-A2 e A2-B foram subdivididas em duas sequências de 5ª ordem. Breuer e Grahn (2011) dataram intervalos que englobam as superfícies A e B obtendo para a superfície A idade Eifeliano/Givetiano e para a superfície B idade Givetiano tardio.

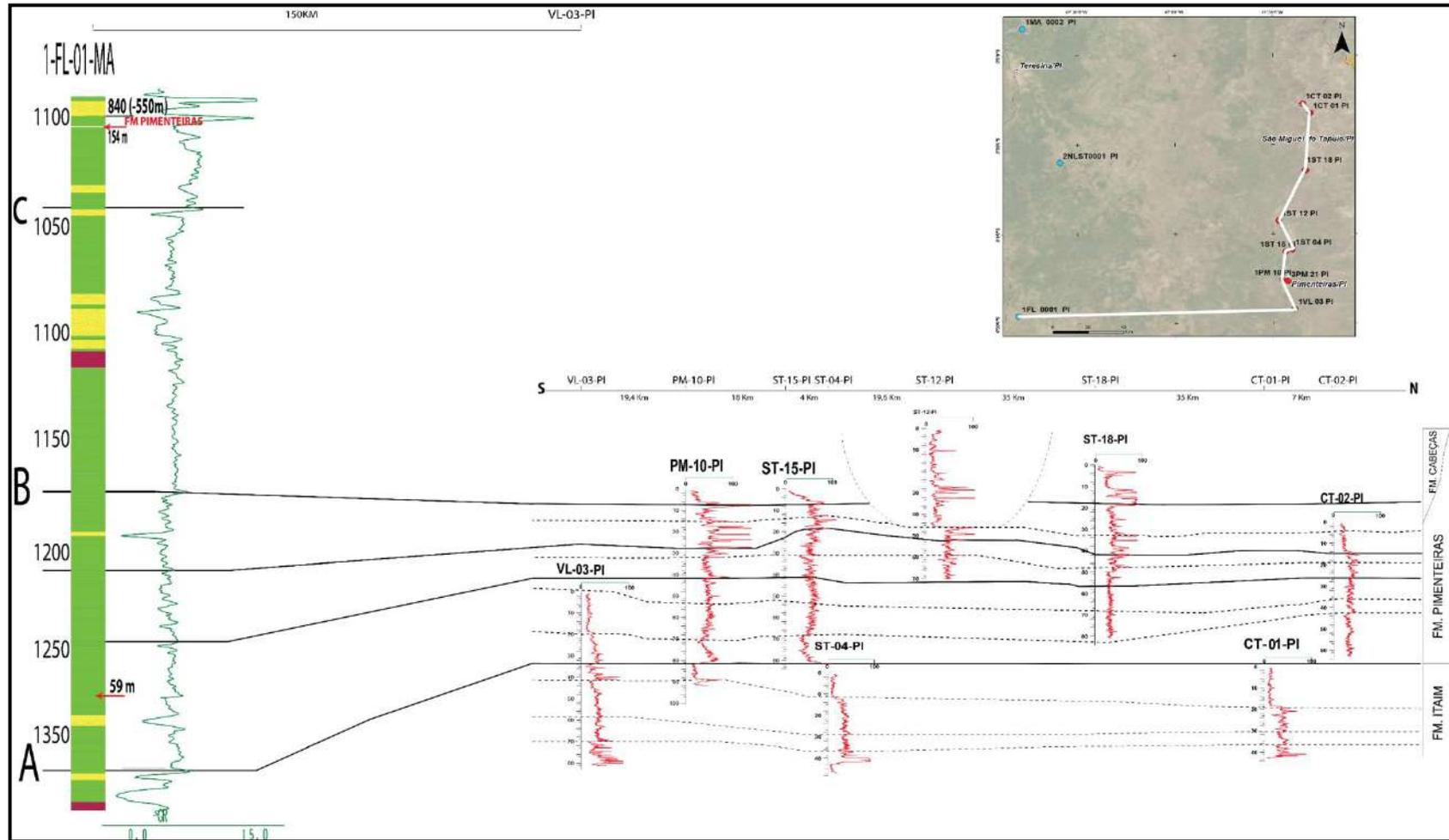
A figura 31 mostra a correlação dos poços rasos da CPRM com o poço 1-FL-1-PI, onde foi observado o espessamento das sequências de 3ª e 4ª ordens em direção ao centro da bacia.

Figura 30 - Seção de correlação cronoestratigráfica das sondagens na borda Leste da Bacia do Parnaíba. Localização no mapa apresentado na figura 17.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 31 - Seção de correlação cronoestratigráfica das sondagens na borda Leste da Bacia do Parnaíba. As setas em vermelho indicam a posição e espessura da intrusiva.



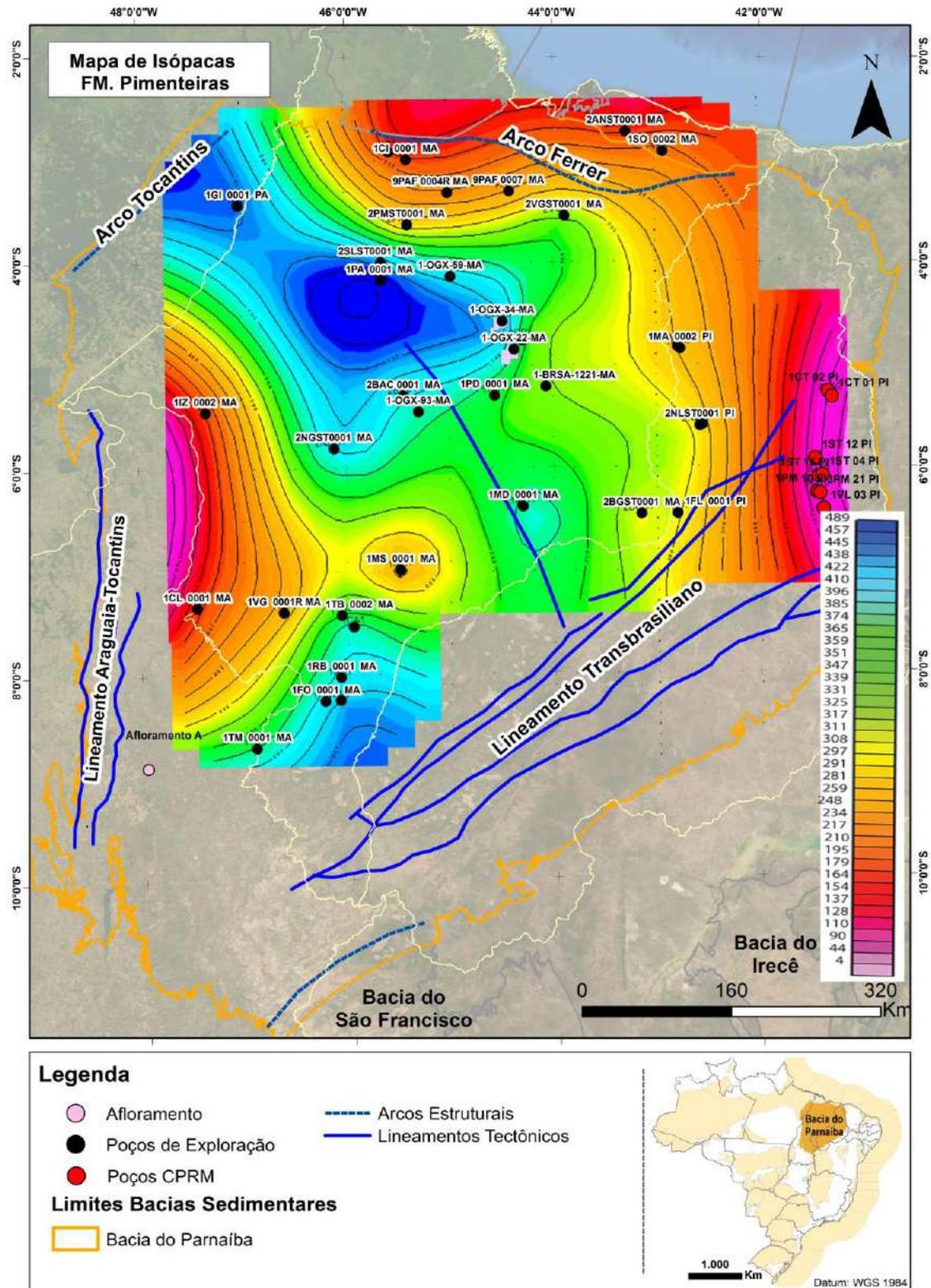
Fonte: A autora, 2019.

5.1.2 Mapas de Isópacas

O mapeamento das superfícies A, B, C e do limite entre as formações Cabeças e Pimenteiras permitiu gerar os mapas de isópacas para as sequências AB, BC e C-Cab, estando os folhelhos mais radioativos presentes nestas sequências. Além destes mapas foram gerados dois mapas de espessuras para as rochas intrusivas, um com a espessura geral de diabásio presente nos poços estudados e outro englobando apenas as intrusivas que influenciaram na maturação térmica dos folhelhos da Formação Pimenteiras.

O mapa de isópacas da Formação Pimenteiras (Figura 32) mostra um depocentro principal a noroeste alinhado segundo a direção SE-NO e com espessuras de até 480m na região do poço 1-PD-01-MA, e um depocentro secundário a sudoeste com espessura de até aproximadamente 300m (poços 1-FO-01-MA, 1-FM-01-MA e 1-RB-01-MA). As grandes espessuras da Formação Pimenteiras a noroeste, de encontro ao Alto Estrutural Tocantins, sugerem que esta feição é posterior a deposição desta unidade. Este espessamento da unidade corrobora com hipótese de conexão marinha a partir deste domínio da bacia (CARO ZZI et al., 1975). O espessamento a sudoeste pode indicar uma possível conexão com a Bacia do Paraná postulada por alguns autores (MELO, 1988). O mapa de isópacas desta formação exhibe o afinamento desta sequência em direção às bordas norte, leste e oeste.

Figura 32 - Mapa de Isópacas da Formação Pimenteiras, cores quentes representam menores espessuras e cores frias maiores espessuras.



Fonte: A autora, 2019.

O mapeamento das superfícies A e B nos poços profundos no interior da bacia e nas sondagens da borda leste permitiu gerar mapas de isópacas para a seção AB (Eifeliano-Givetiano, BREUER e GRAHN, 2011), Figura 33.

No mapa de isópacas da sequência AB observam-se dois depocentros, estando um a leste com espessura máxima atingindo 170m e outro a oeste, com espessura máxima até 150m, separados por uma faixa de deposição menos espessa no centro da bacia com orientação aproximada N-S (figura 33).

O depocentro a oeste tem o eixo maior orientado segundo a direção N-S, está posicionado sobre o graben proterozoico (CASTRO et al., 2014, 2016; PORTO et al., 2018). Castro et al., 2016 apresenta mapas de anomalia gravimétrica onde os as anomalias negativas são coincidentes com este depocentro. O flanco oeste deste depocentro reflete a estrutura do Lineamento Araguaia-Tocantins de mesma direção (N-S) e ao norte este controle se dá pela zona de falhas Gurupi. No depocentro leste observa-se que o seu flanco sudeste está refletindo a estrutura do Lineamento Transbrasiliano com orientação NE-SW.

O espessamento das sequências mapeadas na seção estratigráfica de correlação entre poços rasos da CPRM e o poço 1-FL-01-PI está evidenciado no mapa de isópacas da sequência AB (Figura 33).

O mapa de isópacas da sequência BC (Figura 34) apresenta uma zona de maior espessura que atravessa a bacia de NO-SE, esta feição está aparentemente controlada pelos lineamentos Gurupi e Picos-Santa Inês e também sofre influência pelos desdobramentos estruturais do Lineamento Transbrasiliano (CASTRO et al., 2014 e 2016). A maior espessura deste intervalo encontra-se a noroeste na área do poço 1-GI-01-PA atingindo espessuras de 180m, na porção sudoeste e na área norte da bacia encontram-se as menores espessuras para esta sequência.

O mapa de isópacas da sequência C-Cab (Figura 35), à semelhança do anterior, apresenta a zona de maior espessura alinhada segunda o eixo de NO-SE, aparentemente também condicionada ao lineamentos Gurupi e Picos-Santa Inês. Ao contrário do observado nas duas sequências anteriores, a área de maior espessura agora está posicionada no centro da bacia, na área do poço 1-PA-01-MA atingindo espessura máxima de 300m. As bordas norte, leste e o este apresentam as menores espessuras.

A observação do conjunto dos mapas acima citados possibilitou perceber uma migração do depocentro de leste para noroeste do intervalo tempo que se estende do Eifeliano ao Frasniano.

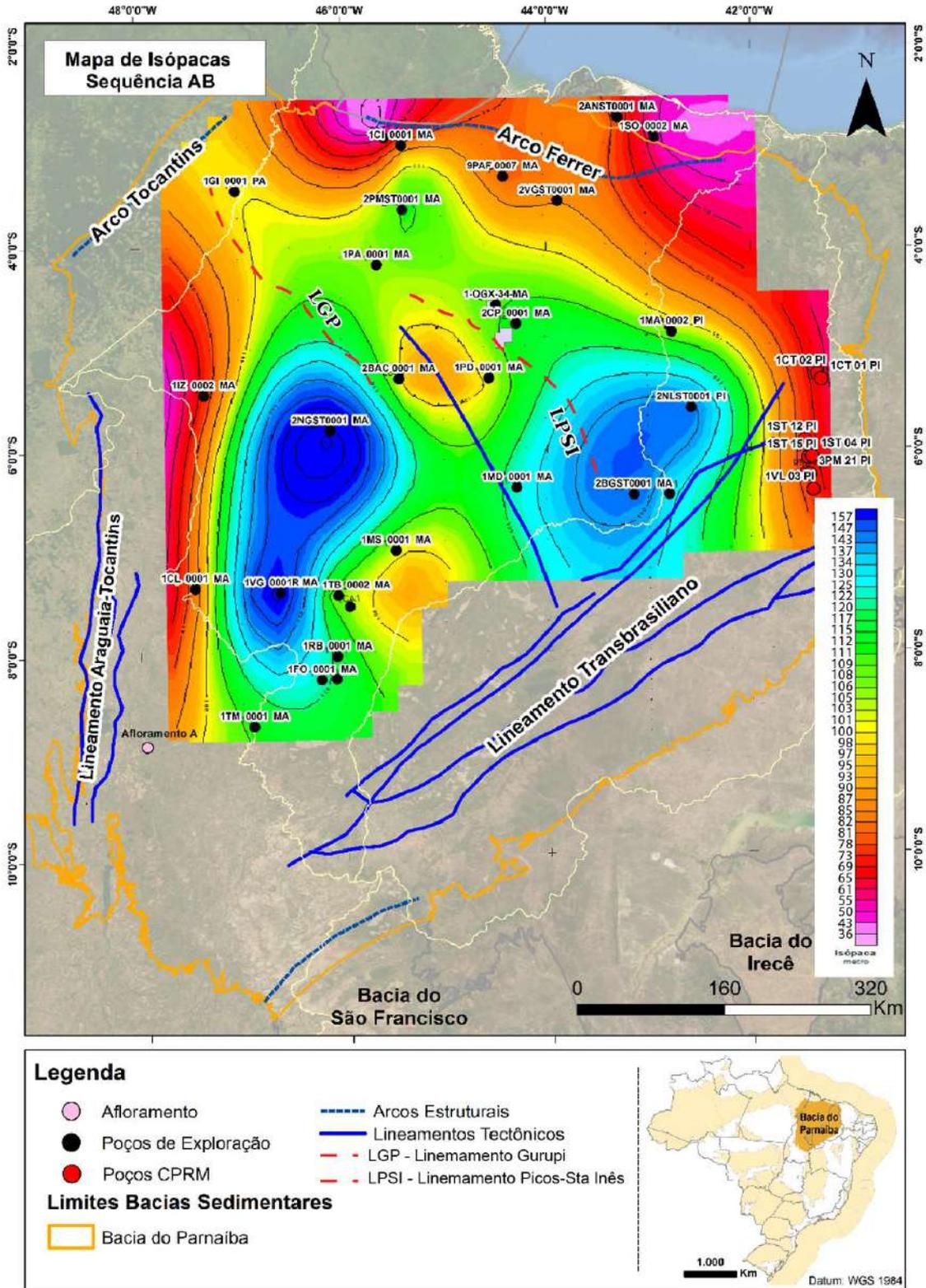
Os mapas de isópacas das rochas intrusivas foram gerados a partir da medição das espessuras dos corpos de diabásio presentes nos poços estudados. O mapa de isópacas de

diabásio total (Figura 36) mostram a zona de maior espessura concentrada na região central da bacia com um deslocamento para leste, com alongamento no eixo N-S, englobando a área dos poços 1-MD-01-MA e 1-BRSA-1221-MA. As maiores espessuras ultrapassam os 500m.

O mapa apresentado na figura 37 incorpora apenas os corpos de diabásio que afetaram termicamente os folhelhos geradores da Formação Pimenteiras. Rodrigues (1995) considerou que o efeito térmico de rochas intrusivas se estendem uma distância até duas vezes e meia a espessura destes corpos. Seguindo este conceito foram incluídos neste mapa os corpos presentes na Formação Pimenteiras e nas áreas de influência das formações Itaim e Cabeças.

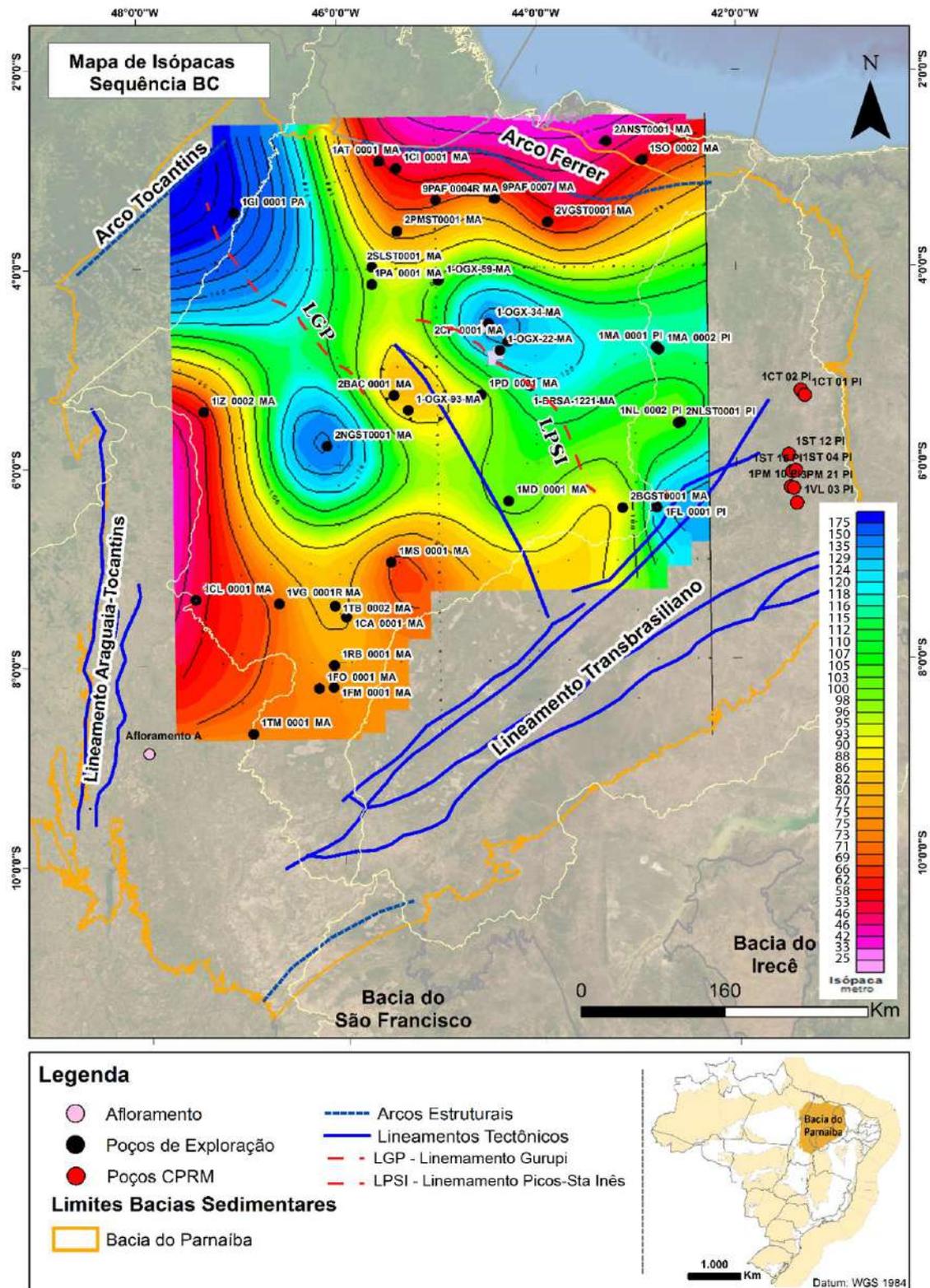
O mapa de isópacas de diabásio que influenciaram termicamente a Formação Pimenteiras apresenta duas áreas de maior espessura, ambas concentradas na parte central da bacia. Estas áreas estão separadas por um lineamento destacado no mapa da figura 37 (mapeado por CASTRO et al. 2014 e 2016), sendo a área mais a leste com espessuras maiores atingindo até 460m. Os poços nas proximidades das bordas noroeste, oeste e sudoeste não foram encontrados corpos intrusivos neste intervalo. Vale destacar que a área onde se concentram os campos de produção de gás natural está localizada na região central da bacia, entre as áreas de maior ocorrência de rochas intrusivas na figura 37.

Figura 33 - Mapa de Isópacas da sequência AB, cores quentes representam menores espessuras e cores frias maiores espessuras.



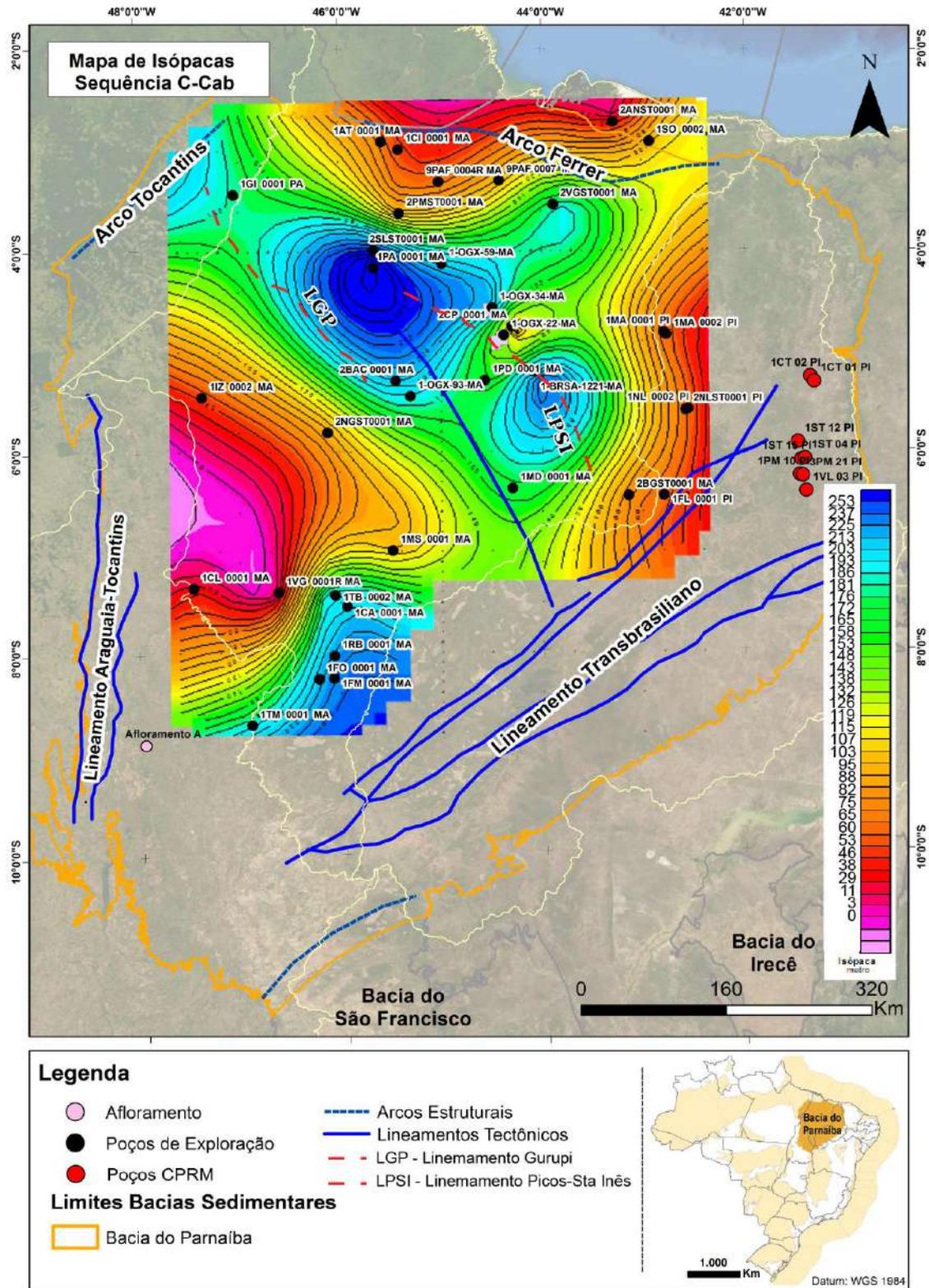
Fonte: A autora, 2019.

Figura 34 - Mapa de Isópacas da sequência BC, cores quentes representam menores espessuras e cores frias maiores espessuras.



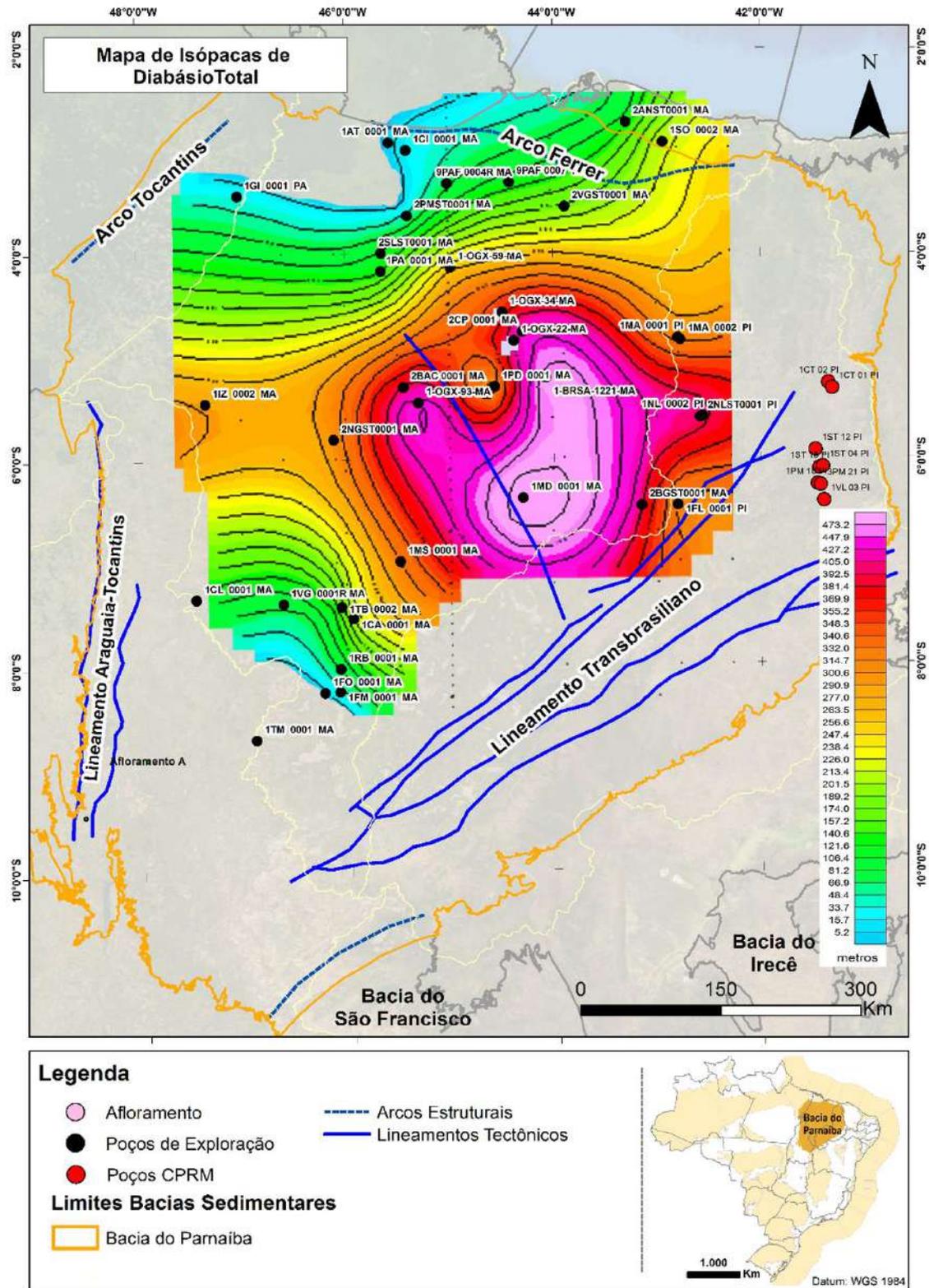
Fonte: A autora, 2019.

Figura 35 - Mapa de Isópacas da sequência C-Cabeças, cores quentes representam menores espessuras e cores frias maiores espessuras.



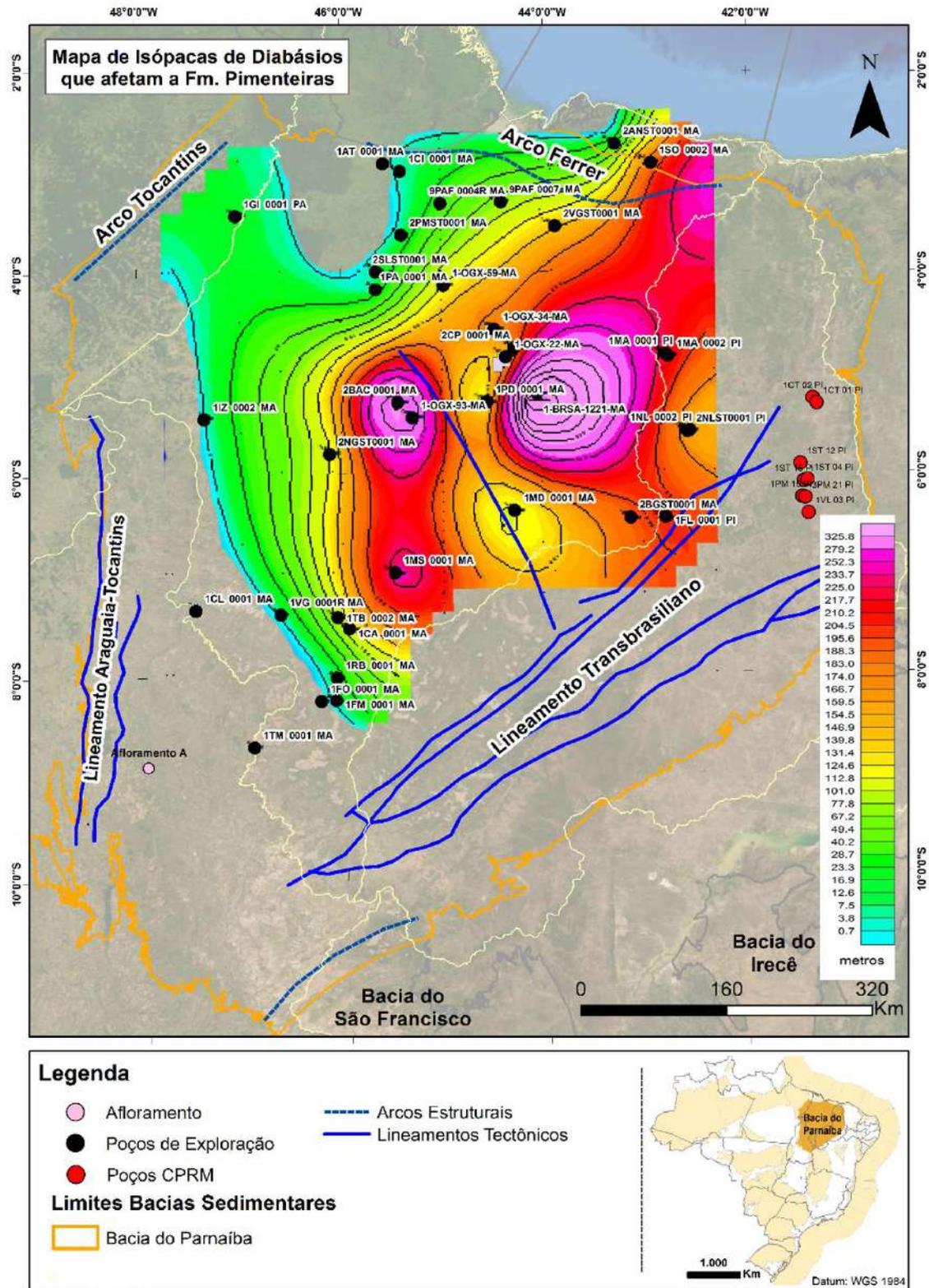
Fonte: A autora, 2019.

Figura 36 - Mapa de Isópacas do diabásio total, cores quentes representam maiores espessuras e cores frias menores espessuras.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 37 - Mapa de Isópacas do diabásio que influencia termicamente a Fm. Pimenteiras, cores quentes representam menores espessuras e cores frias maiores espessuras.



Fonte: A autora, 2019.