5.2 Geoquímica orgânica e palinofácies

5.2.1 Estratigrafia Química

5.2.1.1 Borda Leste: Sondagens

O gráfico apresentado na Figura 38 mostra os valores de COT obtidos para as amostras da Formação Pimenteiras nas sete sondagens estudadas. As sondagens *1-CT-01-PI*, *2-CT-02-PI* e *1-ST-04-PI* apresentaram teores de carbono orgânico total muito baixos (inferiores a 1%) em quase todas as amostras. Com exceção da amostra 28,10m do poço 1-CT-02-PI, com teor de COT igual a 0,97%, as demais amostras destas sondagens foram descartados sem a realização de análises geoquímicas complementares.

As amostras dos furos *1-PM-10-PI*, *1-ST-15-PI*, *3-PM-21-PI* e *3-VL-03-PI* apresentaram intervalos com teores de carbono orgânico mais elevados em relação aos demais furos, alcançando valores de até 3,24% no furo 1-ST-15-PI. Nestas sondagens foram selecionados intervalos para análises de pirólise, isótopos de carbono orgânico de rocha total, biomarcadores e palinofácies.

Os dados geoquímicos e de palinofácies da Formação Pimenteiras nos poços *1-ST-15-PI, 1-PM-10-PI, 3-PM-21-PI e 3-VL-03-PI* possibilitaram subdividir esta unidade litoestratigráfica em quatro unidades quimioestratigráficas, denominadas de L-I à L-IV da base para o topo (Figura 39). A unidade L-I está presente em todos os poços e a unidade L-II só ocorre nos poços 1-ST-15-PI e 1-PM-10-PI. Enquanto que as unidades L-III e L-IV foram constatadas nos poços 1-ST-15-PI e 1-PM-10-PI, respectivamente.





Nota: Em fundo amarelo os furos com teores de COT abaixo de 1% e em fundo verde furos com resultado mais significativos Fonte:

А

autora,

2019.



Figura 39 - Correlação geoquímica para o Devoniano Médio entre os poços 1-ST-15-PI, 1-PM-10-PI e 3-VL-03-PI. Localização na figura 17, seção Borda Leste.

Legenda: Carbono orgânico total (COT), isótopos de carbono orgânico total (d13C) e da razão matéria orgânica continental/matéria orgânica marinha (MOC/MOM), para o Devoniano Médio entre os poços 1-ST-15-PI, 1-PM-10-PI e 3-VL-03-PI. Fonte: A autora, 2019. Incluindo dados de Souza (2007)

5.2.1.1.1 Unidade L-I

Esta unidade abrange a base da Formação Pimenteiras com espessura média de 40 m, englobando a seção entre 82 a 42m nos poços 1-ST-15-PI e 1-PM-10-PI. Nos poços 3-VL-03-PI e 3-PM-21-PI só foi possível reconhecer parte desta unidade, onde a base se encontra à 42m (Figura 39). É composta por folhelhos com intercalações de arenitos finos e siltitos, sendo os folhelhos predominantes na base. Os poços 3-PM-21-PI, 1-PM-10-PI e 3-VL-03-PI apresentam lentes mais espessas de arenitos. De acordo Breuer e Grahn (2011) esta seção é de idade de Eifeliano à base do Givetiano.

Os teores de COT variaram de 0,5-3 %, sendo os valores mais elevados concentrados na base da unidade. Os valores de \Box^{13} C variaram entre -28 e -22‰ com os valores mais negativos na base (Figura 39), indicando uma maior contribuição de matéria orgânica marinha na parte inferior e terrestre no topo, conforme sugerido para outras bacias sedimentares por Maynard (1981); Lewan (1986); Rodrigues et al. (1995); Tyson (1995) e Chen et. al (2017).

Os dados de palinofácies mostraram uma maior contribuição de matéria orgânica amorfa (MOA), algas prasinófitas e acritarcos (~80% da matéria orgânica total) nas amostras da base e uma predominância de cutícula e esporos (~70% da matéria orgânica total) nas amostras do topo (Figuras 40, 41, 42, 43 e 44). Este comportamento refletiu nos menores valores da razão matéria orgânica continental/matéria orgânica marinha (MOC/MOM), nas amostras da base. Estes dados corroboram com os dados de \Box^{13} C (Figura 39).

Os valores do índice de hidrogênio (IH) variaram entre 100 e 300 mgHC/gCOT com uma tendência dos valores serem mais elevados na base, o que se mostroou coerente com a maior influência das algas prasinófitas que são mais ricas em lipídios e proteínas quando comparada com as cutículas e esporos (TISSOT e WELTE,1984). Ainda assim os valores do IH são baixos para estes tipos de matéria orgânica, o que sugere, em se tratando de amostras termicamente imaturas (discussão no item 5.2.1.3), a ocorrência de algum processo de oxidação. Este processo de oxidação foi visualizado nos dados de palinofácies, onde observou-se uma fraca a ausência de fluorescência da matéria orgânica (Figura 40).



Fonte: A autora, 2019.



Figura 41 - Dados de carbono orgânico total (COT) e de palinofácies do Devoniano Médio no poço 1-PM-10-PI. Dados deste estudo e de Souza (2007).

Fonte: A autora, 2019. Incluindo dados de Souza, 2007.



Figura 42 - Dados de carbono orgânico total (COT) e de palinofácies do Devoniano Médio no poço 1-ST-15-PI.

Fonte: A autora, 2019. Incluindo dados de Souza, 2007.



Figura 43 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e de palinofácies do Devoniano Médio no poço 3-VL-03-PI.

Fonte : a Autora, 2019.





Fonte : a Autora, 2019.

Os cromatogramas obtidos para as análises de biomarcadores se encontram no Apêndice. Através destes foram identificados e medidos a altura dos picos dos compostos utilizados nos cálculos das razões discutidas a seguir (Figuras 46, 47, 48 e 49).

Os valores maiores das razões C_{19}/C_{25} n-alcanos e C_{27}/C_{29} aca esteranos e menores das razões hopanos/esteranos, C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS diasterano, C₂₉/C₃₀ αβ hopanos e C₂₇Tm/C₃₀ αβ hopanos, coincide com valores mais negativos de δ^{13} C e com maior proporção relativa de algas prasinófitas e acritarcos na base desta unidade, sendo coerentes com uma maior contribuição de matéria orgânica marinha (Figura 45, 46, 47, 48 e 49). Já no topo da unidade, a inversão dos valores das mesmas razões estão de acordo com os valores de δ^{13} C menos negativos e com a predominância de cutículas e esporos (Figura 45, 46, 47, 48 e 49). A associação do aumento da razão C_{19}/C_{25} n-alcanos com o aumento da proporção relativa de algas marinhas já foi anteriormente sugerida por Gelpi et al. (1970). Autores como Huang e Meinschein (1979), Hoffmann et.al (1984) e Chen et al. (2017) também utilizaram o aumento dos valores das razões hopanos/esteranos, C₂₇Tm/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos e $C_{29}\!/C_{30}$ $\alpha\beta$ hopanos e a diminuição dos valores da razão $C_{27}\!/C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha R$ esteranos como indicadores de influência de matéria orgânica terrestre. Holba et. al. (2003) apontaram que a diminuição dos valores das razões hopanos/esteranos e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS diasterano indicaram uma maior influência de algas marinhas. O aumento dos valores da razão C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS diasterano relacionado com o aumento da matéria orgânica terrestre nunca foi anteriormente sugerido, porém esta mesma tendência foi observada em amostras da Formação Ponta Grossa (Devoniano da Bacia do Paraná, PEREIRA et al., em preparação).

A associação de todos os dados acima mencionados indica que esta unidade foi depositada durante um ciclo regressivo de 3ª ordem, como visto no capítulo anterior.



Figura 45 - Razão hopanos/esteranos (HOP/EST) versus razão $C_{27}\beta\alpha S$ diasterano/ $C_{30}R$ poliprenóide tetracíclico (DIA/TPP), na borda leste da Bacia do Parnaíba.

Fonte: a Autora, 2019.



Figura 46 - Dados geoquímicos para amostras do Devoniano Médio no poço 1-PM-10-PI. Dados deste estudo e de Souza (2007).

Legenda: Carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), razão matéria orgânica continental/matéria orgânica marinha (MOC/MOM), isótopos de carbono orgânico total (^{13}C) e das razões C_{19}/C_{25} *n*-alcanos, hopanos/esteranos (Hop/Est), $C_{10}Tm/C_{10}$ hopanos, C_{29}/C_{30} hopanos, C_{27}/C_{29} R esteranos e $C_{30}R$ poliprenóide tetracíclico/ C_{27} \Box \Box S diasterano (TPP/DIA). 2019. de 2007. Fonte: А autora, Incluindo dados Souza,



Figura 47 - Dados geoquímicos para amostras do Devoniano Médio no poço 1-ST-15-PI. Dados deste estudo e de Souza (2007).

Legenda: Carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), razão matéria orgânica continental/matéria orgânica marinha (MOC/MOM), isótopos de carbono orgânico total (δ^{13} C) e das razões C₁₉/C₂₅ *n*-alcanos, hopanos/esteranos (Hop/Est), C₂₇Tm/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos, C₂₉/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos, C₂₇/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ $\beta\alpha$ S diasterano (TPP/DIA).

Fonte: A autora, 2019. Incluindo dados de Souza, 2007.



Legenda: Carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), razão matéria orgânica continental/matéria orgânica marinha (MOC/MOM), isótopos de carbono orgânico total (\Box^{13} C) e das razões C₁₉/C₂₅ *n*-alcanos, hopanos/esteranos (Hop/Est), C $_{\Box\Box}$ Tm/C $_{\Box\Box}$ \Box hopanos, C₂₉/C₃₀ \Box hopanos, C₂₇/C₂₉ \Box \Box R esteranos e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ \Box S diasterano (TPP/DIA). Fonte: A autora, 2019.

Figura 48 - Dados geoquímicos para o Devoniano Médio no poço 3VL-03-PI.



Figura 49 – Dados geoquímicos para amostras do Devoniano Médio no poço 3-PM-21-PI

Legenda: Carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), razão matéria orgânica continental/matéria orgânica marinha (MOC/MOM), isótopos de carbono orgânico total (\Box^{13} C) e das razões C₁₉/C₂₅ *n*-alcanos, hopanos/esteranos (Hop/Est), C \Box Tm/C \Box \Box hopanos, C₂₉/C₃₀ \Box \Box hopanos, C₂₇/C₂₉ \Box \Box R esteranos e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ \Box \Box S diasterano (TPP/DIA).

Fonte: A autora, 2019. Incluindo dados de Souza, 2007.

5.2.1.1.2 Unidade L-II

Está inserida na seção entre 42 à 31m nos poços 1-ST-15-PI e entre 42 à 27m no poço 1-PM-10-PI (Figura 30), litológicamente representada por intercalações de folhelhos e siltitos, com idade Givetiana (Grahn et al.,2008; Breuer e Grahn,2011).

A unidade L-II diferencia-se da unidade L-I pela diminuição dos valores de δ^{13} C, da razão MOC/MOM e aumento dos valores das razões C₁₉/C₂₅ n-alcanos e C₂₇/C₂₉ αααR esteranos (Figuras 39 a 44). Os teores de COT apresentaram poucas variações, geralmente com valores inferiores a 1,0%.

Os dados de palinofácies da Unidade L-II mostraram uma mistura de matéria orgânica amorfa e marinha (algas prasinófitas e acritarcos variando de 40-60% da matéria orgânica total) com matéria orgânica terrestre (cutículas e esporos entre 40-60% da matéria orgânica total), figuras 40, 41, 42, 43 e 44. Quando comparados aos dados do topo da Unidade L-I foi possível notar que houve um aumento da matéria orgânica marinha, refletido nos valores menores da razão MOC/MOM (Figura 39). O incremento de matéria orgânica marinha também foi observado nos valores mais negativos de δ^{13} C (-28 à -26‰) e nos valores maiores das razões C₁₉/C₂₅ n-alcanos e C₂₇/C₂₉ αααR esteranos. A influência de matéria orgânica terrestre foi evidenciada pelos valores das razões hopanos/esteranos, C₂₇Tm/C₃₀ αβ hopanos, C₂₉/C₃₀ αβ hopanos e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS diasterano que se mantêm altos (Figuras 45, 46, 47, 48 e 49).

Ao comparar os dados de palinofácies, IH e δ^{13} C da unidade L-II observamos que o poço

1-PM-10-PI apresenta maior proporção relativa de cutículas e esporos, refletindo em valores de IH menores e valores de δ^{13} C ligeiramente maiores que os do poço 1-ST-15-PI (Figuras 45, 46, 47, e 48). Isto pode indicar que o poço 1-PM-10-PI está localizado em uma posição mais próxima da área fonte. Assim como na unidade L-I, a matéria orgânica da unidade L-II também passou por algum processo de oxidação, dado os baixos valores de COT (<1,0%) e IH (100 à 350mgHC/gCOT) e a fraca fluorescência para amostras compostas por uma mistura de algas prasinófitas, acritarcos, cutículas e esporos e termicamente imaturas (Figura 40).

Os dados geoquímicos e microscópicos acima mencionados podem ser considerados indicativos de que a Unidade L-II foi depositada durante um evento de inundação.

Esta unidade ocorre de 31 até 8m no poço 1-ST-15-PI e é composta por siltitos com delgadas intercalações de arenitos finos. Tais siltitos foram datados de idade givetiana por Breuner e Grahn (2011).

A unidade L-III é separada da Unidade L-II por valores de IH mais elevado na base da unidade III, pelo aumento dos valores de δ^{13} C, hopanos/esteranos, C₂₇Tm/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ $\beta\alpha$ S diasterano e diminuição dos valores das razões C₁₉/C₂₅ n-alcanos e C₂₇/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos.

Os teores de COT variaram entre 0,5-2% apresentando uma tendência de aumento para o topo da unidade, também coincidente com o aumento de esporos e cutículas de vegetais terrestres e diminuição de prasinófitas e acritarcos que são organismos marinhos (Figura 31). Esta maior influência terrestres está refletida no aumento dos valores de δ^{13} C, das razões MOC/MOM, hopanos/esteranos, razão C₂₇Tm/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos, C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ $\beta\alpha$ S diasterano e diminuição dos valores das razões C₂₇/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos e C₁₉/C₂₅ n-alcanos (Figura 45 e 47).

Os valores de IH variaram entre 100-300 mgHC/gCOT, sendo estes abaixo do esperado para amostras com predominância de cutículas e esporos. Estes dados, em amostras termicamente imaturas sugerem que a matéria orgânica sofreu alguma oxidação. Esta oxidação é visualizada na palinofácies pela fraca fluorescência da matéria orgânica (Figura 40).

Comparativamente à Unidade L-II, representativa de um evento de inundação, a redução dos teores de COT e valores de IH, o aumento dos valores de δ^{13} C e das razões MOC/MOM, hopanos/esteranos, C₂₇Tm/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos, C₂₉/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ $\beta\alpha$ S diasterano e diminuição dos valores das razões C₁₉/C₂₅ n-alcanos e C₂₇/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos indicaram que a Unidade L-III foi depositada durante um novo ciclo regressivo, uma vez que esta unidade foi depositada em condições relativamente mais rasas e proximais em relação a unidade anterior, o que possibilitou uma maior concentração de matéria orgânica terrestre.

Esta unidade compreende a seção entre 12,5 à 6m do poço 1-PM-10-PI, sendo composta por folhelhos de idade Givetiano, segundo Breuer e Grahn (2011), Grahn e Melo (2005).

Os valores de COT variaram de 0,5-1% com os teores mais elevados no topo da unidade. Os valores de IH em torno de 100mgHC/gCOT e a falta de fluorescência caracterizam uma predominância de matéria orgânica oxidada (Figura 40). Apesar desta predominância os valores de δ^{13} C ao redor de -28‰, sugerem que a pouca matéria orgânica preservada foi constituída essencialmente por algas marinhas (MAYNARD, 1981; Lewan 1986, RODRIGUES et al., 1995; Tyson 1995 e CHEN et. al., 2017). A análise de palinofácies também mostrou uma alta proporção relativa de matéria marinha (acritarcos) e MOA. Por outro lado, os valores da razão C₁₉/C₂₅ n-alcanos inferiores à 1, da razão hopanos/esteranos igual a 5, da razão C₂₉/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos igual à 0,7 e da razão C₂₇/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos inferiores à 1 indicaram a influência de matéria orgânica terrestre (HUANG e MEINSCHEIN, 1979; HOFFMANN et.al, 1984 e CHEN et al.,2017). O valor da razão C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ $\beta\alpha$ S diasterano igual à 1 também reforça as evidencias de influência de matéria orgânica terrestre (Figura 45). Os dados geoquímicos desta unidade apontaram para um segundo evento de inundação na área de estudo.

5.2.1.2 Borda Sudoeste: Afloramento A

Os dados de carbono orgânico total, índice de hidrogênio, isótopos estáveis de carbono de rocha total e de biomarcadores permitiram subdividir parte da Formação Pimenteiras, no afloramento A, em três unidades quimioestratigráficas denominadas da base para o topo de SO-I, SO-II e SO-III (Figura 41). Os dados de isótopos e os valores das razões hopanos/esteranos e C_{27} $\beta\alpha$ S diasterano/ C_{30} R poliprenóide tetracíclico indicaram que a matéria orgânica das amostras analisadas é predominantemente de origem marinha (Figura 41) e 42). As pequenas variações geoquímicas discutidas abaixo refletem a maior ou menor influência de vegetais superiores na composição da matéria orgânica.

5.2.1.2.1 Unidade SO-I

Esta unidade é composta por folhelhos variando de cinza-claros à cinza-escuros estando a coloração mais escura no topo. Os teores de COT variam entre 1 e 2,5%, com os valores aumentando para o topo, seguindo a mudança de coloração dos folhelhos para mais escuros na mesma direção. Os valores de δ^{13} C variaram entre -28 e -23‰, com os valores mais negativos no topo, indicando uma maior contribuição de matéria orgânica marinha na parte superior e terrestre na base. Os valores do índice de hidrogênio variaram entre 80 e 160 mgHC/gCOT com uma tendência dos valores serem mais elevados no topo, acompanhando o aumento do teores de COT. Isso se mostrou coerente com o aumento da preservação da matéria orgânica no topo desta unidade. No entanto, estes valores de IH ainda são baixos para amostras com predominância de matéria orgânica marinha bem preservada, o que sugere a ocorrência de um processo de oxidação. Os valores da razão C_{19}/C_{25} *n*-alcanos em torno de 1, da razão hopanos/esteranos inferiores à 1 e da razão C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS diasterano inferiores à 0,7 indicaram influência de matéria orgânica marinha, mas em grande parte degradada, considerando os baixos valores do índice de hidrogênio. Os valores da razão $C_{27}/C_{29} \alpha \alpha \alpha R$ esteranos variaram entre 0,6 a 0,8 com uma tendência dos valores serem mais elevados no topo, o que se mostrou coerente com a maior influência da matéria orgânica marinha no topo desta unidade (Figuras 50, 51 e 52). O aumento dos valores de COT, índice de hidrogênio e da razão $C_{27}/C_{29} \alpha \alpha \alpha R$ esteranos, da base para o topo da unidade, sugeriu que a mesma foi depositada durante um ciclo transgressivo, com o máximo de inundação situado onde estes valores são mais elevados (Figura 50).



Legenda: Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), isótopos de carbono orgânico total (δ¹³C) e das razões C₁₉/C₂₅ n-alcanos, hopanos/esteranos (Hop/Est), C₃₀ βα/C₃₀ αβ hopanos, C₂₇R/C₂₉ αααR esteranos, C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS diasterano (TPP/DIA) e C₂₈/C₃₀ hopano, para o afloramento A. Localização no mapa da figura 17. Fonte: A autora, 2019.



 $\label{eq:sigma} \begin{array}{l} \mbox{Figura 51 - Razão hopanos/esteranos (HOP/EST) versus razão C_{27} β αS diasterano/C_{30}R poliprenóide tetracíclico (DIA/TPP), no Afloramento A da borda sudoeste Bacia do Parnaíba. \end{array}$

Fonte: A autora, 2019.



Legenda: Alcanos lineares (íon m/z 85), hopanos e hopenos (íon m/z 191), esteranos (íon m/z 217), diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (íon m/z 259) de estrato orgânico da unidade quimioestratigráfica SO-I no Afloramento A. n-C₁₇ a n-C₃₁ = C₁₇ a C₃₁ n-alcanos; C₂₇ a C₃₁ = C₂₇ a C₃₁ hopanos; 396= C₂₉(13-18) hopeno; C₂₇ a C₂₉ = C₂₇ a C₂₉ esteranos; C₂₇ Dia = C₂₇ diasteranos; C₃₀ TPP = C₃₀ poliprenóides tetracíclicos.
Fonte: A autora, 2019.

É composta por folhelhos cinza-médios a cinza-escuros com intercalações muito finas de arenitos no topo. Os teores de COT variaram entre 1 e 2 %, com os valores mais elevados na base. Os valores de δ^{13} C variaram entre -28 e -26‰, com uma tendência dos valores mais elevados ocorrerem na parte superior, indicando uma maior contribuição de matéria orgânica terrestre nesta parte e marinha na base. O valores do índice de hidrogênio variaram entre 60 e 120 mgHC/gCOT com uma suave tendência dos valores serem mais elevados na base, o que se mostrou coerente com a maior influência de matéria orgânica marinha na base desta unidade (Figuras 50, 51 e 53). Contudo, estes valores de índice de hidrogênio, na base, são baixos para amostras com predominância de matéria orgânica marinha, o que sugere a ocorrência de oxidação. Comparando com a unidade SO-I, a base da unidade SO-II mostrou valores mais elevados das razões $C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta$ hopanos, hopanos/esteranos e $C_{30}R$ poliprenóide tetracíclico/C27BaS diasterano, também sugerindo um aumento na contribuição de matéria orgânica terrestre em direção ao topo. A diminuição dos valores de COT, do índice de hidrogênio e da razão $C_{27}/C_{29} \alpha \alpha \alpha R$ esteranos e o aumento dos valores de $\delta^{13}C$, da base para o topo da unidade, indicaram que a mesma foi depositada durante um ciclo regressivo (Figura 50). Devido ao fato desta unidade ter sido depositada em condições relativamente mais rasas e proximais em relação a unidade anterior, observou-se uma maior concentração de matéria orgânica terrestre, o que caracteriza um ciclo regressivo.



Legenda: Alcanos lineares (íon m/z 85), hopanos e hopeno (íon m/z 191), esteranos (íon m/z 217), diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (íon m/z 259) de estrato orgânico da unidade quimioestratigráfica SO-II no Afloramento A. n- C_{17} a n- $C_{31} = C_{17}$ a C_{31} n-alcanos; C_{27} a $C_{31} = C_{27}$ a C_{31} hopanos; 396= $C_{29}(13-18)$ hopeno; C_{27} a $C_{29} = C_{27}$ a C_{29} esteranos; C_{27} Dia = C_{27} diasteranos; C_{30} TPP = C_{30} poliprenóides tetracíclicos.

Fonte: A autora, 2019.

Composta por folhelhos cinza-escuros, esta unidade apresentou os maiores teores de COT variando entre 2 e 3 %. Os valores de δ^{13} C variando entre -28 e -27 ‰, e das razões C₁₉/C₂₅ *n*-alcanos em torno de 1, hopanos/esteranos em torno de 0,58, e C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇ $\beta\alpha$ S diasterano e torno de 0,3 são características de matéria orgânica predominantemente marinha (Figuras 50, 51 e 54). Os valores do índice de hidrogênio variando entre 80 e 120 mgHC/gCOT indicaram que esta matéria orgânica sofreu oxidação. Uma característica marcante desta unidade é a alta proporção relativa de C₂₈ $\alpha\beta$ hopano, que é um indicador de bactérias anaeróbicas sulfato-redutoras (GRANTHAM et al, 1980; MOLDOWAN et al., 1984; KATZ e EROLD 1983), coincidente com os valores mais elevados de COT e do índice de hidrogênio, o que indicaria o máximo transgressivo de um novo ciclo a partir da base desta unidade, a partir deste ponto, a diminuição destes valore para o topo desta unidade é sugestivo da reversão para um ciclo regressivo.





Legenda: Alcanos lineares (íon m/z 85), hopanos e hopeno (íon m/z 191), esteranos (íon m/z 217), diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (íon m/z 259) de estrato orgânico da unidade quimioestratigráfica SO-III no Afloramento A. n-C₁₇ a n-C₃₁ = C_{17} a C_{31} n-alcanos; C_{27} a $C_{31} = C_{27}$ a C_{31} hopanos; 396= C_{29} (13-18) hopeno; C_{27} a $C_{29} = C_{27}$ a C_{29} esteranos; C_{27} Dia = C_{27} diasteranos; C_{30} TPP = C_{30} poliprenóides tetracíclicos.

Fonte: A autora, 2019.

Os resultados de COT e pirólise *Rock-Eval* obtidos para o poço o 1-OGX-22-MA estão presentes na figura 55. Com base nos dados de COT foi possível identificar os folhelhos radioativos B e C descritos em Rodrigues (1995) e Rodrigues et al. (1995). Os folhelhos fora dos intervalos radioativos apresentaram teores de COT inferiores a 2%, aqueles pertencentes aos intervalos radioativos mostraram teores entre 2 e 6%. Os altos teores de COT observados nas amostras da base da seção analisada, indicaram que estas amostras caíram de intervalos mais acima, uma vez que estes valores não correspondem aos valores de gama e o intervalo referente ao folhelho radioativo A (não amostrado) está posicionado mais abaixo na seção. As correlações dos perfis geofísicos do poço 1-OGX-22-MA com os demais poços estudados, permitiram verificar que estes folhelhos radioativos B e C são coincidentes, respectivamente, com as superfícies B e C mapeadas (ver correlações nas Figuras 27 e 28).

A presença expressiva de intrusões de diabásio neste poço afetou diretamente as características originais da matéria orgânica presente nestes folhelhos, impossibilitando a utilização dos dados de pirólise *Rock-Eval* e biomarcadores como indicadores de fonte e ambiente deposicional da matéria orgânica. Portanto, apenas foram descritos estes intervalos de folhelhos radioativos em termos de concentração da matéria orgânica.

5.2.1.3.1 Folhelhos Radioativos B

Este intervalo é composto por folhelhos cinza escuro a pretos, com teores de COT variando entre 2 e 3,5 % (Figura 55). Correspondendo ao primeiro nível importante de afogamento após a superfície transgressiva (Della Fávera, 1990; Rodrigues, 1995).

5.2.1.3.2 Folhelhos Radioativos C

A litologia deste intervalo é caracterizada por folhelhos cinza escuro a pretos, duros com teores de COT variando entre 4 e 6 % (Figura 55). Representando os sedimentos

depositados durante o evento de inundação marinha máxima do Devoniano da Bacia do Parnaíba (DELLA FÁVERA, 1990; RODRIGUES, 1995; RODRIGUES et al., 1995).



Figura 55 - Dados geoquímicos de carbono orgânico total e pirólises do poço 1-OGX-22-MA, intervalo referente a Fm. Pimenteiras.

Nota: Intervalos em vermelhos representam as soleiras de diabásio. Litologias: Amarelo=Arenito; Verde=Folhelhos; Laranja = Metassedimentos.

Fonte: A autora, 2019.

5.2.2.1 Borda Leste: Sondagens

Pelos dados da Figura 56 observou-se que apenas um pequeno grupo de amostras com teores de COT entre 1,5% e 3,2% possuem um bom potencial gerador (S2 entre 5 e 10 mg HC/gRocha) para geração de gás e condensado (IH entre 200 e 300 mgHC/gCOT). No entanto, a maioria das amostras com estes mesmos teores de COT mostraram um moderado potencial gerador para gás.

Figura 56 - Dados de pirólise Rock-Eval e COT para amostras da Formação Pimenteiras na borda Leste da Bacia do Parnaíba. (A) relação S2 x COT e (B) relação IH x COT. Dados deste estudo e de Souza (2007).



Fonte: A autora, 2019.

Pelos dados da Figura 57 observou-se que os valores de S2 variaram entre 1 e 4,5mgHC/gRocha e de IH entre 60 e 160mgHC/gCOT, indicando que a Formação Pimenteiras apresenta no Afloramento A, borda Oeste da bacia, um pobre a moderado potencial gerador para gás. Os melhores valores de S2 e IH correspondem aos intervalos onde os teores de COT foram superiores a 1,5%. No entanto, convém salientar que estes valores estão em parte subavaliados em função da preservação das amostras coletadas.

Pelos dados da Figura 58 observou-se que apenas um pequeno grupo de amostras com teores de COT acima de 1,75% possuem um moderado potencial gerador (S2 entre 2 e 5 mg HC/gRocha) para geração de gás (IH inferior a 200 mgHC/gCOT).

Figura 57 - Dados de carbono orgânico total (COT), S2, índice de hidrogênio (IH), temperatura máxima (Tmáx) e reflectância da vitrinita equivalente (Ro equiv.), para o afloramento A.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 58 - Dados de pirólise Rock-Eval e COT para amostras da Formação Pimenteiras na borda Sudoeste da Bacia do Parnaíba. (A) relação S2 x COT e (B) relação IH x COT.



Fonte: A autora, 2019.

5.2.2.3 Centro-Norte: 1-OGX-22-MA

Apesar de estar evoluído termicamente pela influência do diabásio foi possível observar pelos dados de S2 e IH que o querogênio não foi todo transformado em hidrocarbonetos. No intervalo correspondente ao folhelho radioativo B, os valores de S2 entre 2 e 6 mgHC/gRocha e o IH entre 300 e 350 mgHC/gCOT indicaram um moderado potencial gerador para óleo (Figura 55). Nos folhelhos radioativos C, o s valores de S2 entre 6 e 11 mgHC/gRocha e IH em torno de 200 mgHC/gCOT indicaram um bom potencial gerador para gás (Figura 55).

5.2.3.1 Borda Leste: Sondagens

Os dados de biomarcadores (Figuras 59 e 60) expressos nos valores das razões $C_{31}\alpha\beta$ [S/(S+R)] hopanos inferiores à 0,5, $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ [S/(S+R)] esteranos inferiores à 0,4, baixa proporção relativa de $C_{29}\alpha\beta\beta$ esteranos e a presença marcante do composto insaturado $C_{29}(13-18)$ hopeno (composto identificado como nos espectros de massa da Figura 63, página 142) indicaram que a matéria orgânica da Formação Pimenteiras encontra-se termicamente imatura nos poços 1-ST-15-PI, 1-PM-10-PI e 3-VL-03-PI, sugerindo pouco soterramento da Formação Pimenteiras nesta parte da bacia. Pela equação de correlação entre a razão $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e reflectância da vitrinita, sugerida por Sofer et al. (1993), a matéria orgânica da Formação Pimenteiras alcançou nos poços 1-ST-15-PI,1-PM-10-PI e 3-VL-03-PI nível de evolução térmica correspondente a 0,45% de reflectância da vitrinita (Ro), Figuras 59 e 60. Os dados de Tmáx inferiores a 440°C e os valores do índice de coloração de esporos entre 3-5, adquiridos por Abreu (2005) e Souza (2007), são de acordo com a tabela padrão da *Robertson Research International Limited* compatíveis com Ro de 0,45%.

A presença de compostos insaturados em toda a seção estudada na borda leste associada a alta proporção dos moretanos indicaram que esta borda da bacia foi pouco soterrada após a deposição do Carbonífero Inferior.



Figura 59 - Dados geoquímicos para amostras do Devoniano Médio no poço 1-PM-10-PI.

Legenda: Carbono orgânico total (COT), temperatura máxima (Tmáx) da pirólise Rock Eval, das razões C31αβ [S/(S+R)] hopanos e C29ααα[S/(S+R)] esteranos e reflectância da vitrinita equivalente (Ro equiv). Nota: Dados deste estudo e de Souza (2007). Fonte: A autora, 2019.



Figura 60 - Dados geoquímicos para amostras do Devoniano Médio no poço 1-ST-15-PI

Legenda: Carbono orgânico total (COT), temperatura máxima(Tmáx) da pirólise Rock Eval, das razões C31αβ [S/(S+R)] hopanos e C29ααα[S/(S+R)] esteranos e reflectância da vitrinita equivalente (Ro equiv). Nota: Dados deste estudo e de Souza (2007). Fonte: A autora, 2019.

No poço 1-CT-02-PI, localizado mais a norte em relação aos poços acima mencionados, observou-se valores maiores das razões $C_{27}Ts/C_{27}Tm$ hopanos, $C_{31}\alpha\beta$ [S/(S+R)] hopanos, $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ [S/(S+R)] esteranos, $C_{29}[\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)]$ esteranos, a ausência dos compostos C_{27} 17 β hopano e o insaturado C_{29} (13-18) hopeno, e menor proporção relativa dos e β a hopanos, quando comparados com as amostras dos poços 1-ST-15-PI,1-PM-10-PI e 3-VL-03-PI (Figura 61). Isto indicou que na área do poço 1-CT-02-PI a matéria orgânica da Formação Pimenteiras apresenta um grau de evolução térmica maior. Pela equação de correlação entre a razão $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e reflectância da vitrinita, sugerida por Sofer et al. (1993), a matéria orgânica da Formação Pimenteiras alcançou no poço 1-CT-02-PI nível de evolução térmica correspondente a 0,83% de reflectância da vitrinita, estando assim dentro da janela de geração de óleo. Dados de ICE (8 - 8,5) adquiridos por Abreu (2005) para este mesmo poço confirmam este mesmo nível de evolução térmica.

Esta diferença na evolução térmica deve estar associada a ocorrência de rochas intrusivas próximas a área do poço 1-CT02-PI, uma vez que a unidade L-I encontra-se em profundidade entre 28 e 80m na borda leste da bacia.

Figura 61 - Hopanos e hopeno (íon m/z 191) e esteranos (íon m/z 217) de estratos orgânicos da unidade quimioestratigráfica L-I nos poços 1-PM-10-PI e 1-CT-02-PI. C₂₇ a C₃₁ = C₂₇ a C₃₁ hopanos; 396= C₂₉ i(13-18) hopeno; C₂₇ a C₂₉ = C₂₇ a C₂₉ esteranos.



Fonte: A autora, 2019.

Os valores de Tmáx inferiores a 427°C, a presença marcante de moretanos $(C_{27}17\beta, C_{29}\beta\alpha, C_{30}\beta\alpha e C_{31}\beta\alpha e compostos insaturados (C_{29} (13-18) hopeno, Figuras 62 e 63), e os valores das razões <math>C_{31}\alpha\beta$ [S/(S+R)] hopanos inferiores à 0,3, $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ [S/(S+R)] esteranos inferiores à 0,1 e $C_{29}[\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)]$ esteranos inferiores a 0,2 (Figura 62) indicaram que a matéria orgânica da Formação Pimenteiras encontra-se termicamente muito imatura no afloramento A, sugerindo pouco soterramento após a deposição da Formação Pimenteiras na borda sudoeste da bacia. Pela equação de correlação entre a razão $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e reflectância da vitrinita, sugerida por Sofer et al. (1993), a matéria orgânica da Formação Pimenteiras alcançou no afloramento A um baixo nível de evolução térmica correspondente a 0,39% de reflectância da vitrinita (Figura 57).

A exemplo do que acontece na borda leste, a presença de compostos insaturados e a alta proporção relativa de moretanos nas amostras do Afloramento A, localizado na borda sudoeste, indicaram que esta borda da bacia também foi pouco soterrada após a deposição do Carbonífero Inferior.



Figura 62 - Fragmentogramas dos íons m/z 191 e m/z 217 para amostras do afloramento A.

Legenda: Hopanos e hopeno (íon m/z 191) e esteranos (íon m/z 217) de estratos orgânicos da Fm. Pimenteiras no afloramento A. C₂₇ a C₃₁ = C₂₇ a C₃₁ hopanos; 396= C₂₉(13-18) hopeno; C₂₇ a C₂₉ = C₂₇ a C₂₉ esteranos. Fonte: A autora, 2019.



Figura 63 - Hopanos e hopeno (íon m/z 191) e espectro de massas para a identificação do composto insaturado $396 = C_{29}(13-18)$ hopeno; $398 = C_{29}\alpha\beta$ norhopano, e $398=C_{29}Ts$ (norneohopano).

Fonte: A autora, 2019.

5.2.3.3 Centro-Norte: 1-OGX-22-MA

No intervalo dos folhelhos radioativos B, mais distantes do diabásio, os valores menores das razões C_{15}/C_{21} *n*-alcanos, C_{23} terpano tricíclico/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano e (3+2)/(9+1) metilfenantrenos e maiores para a razão pristano/ C_{17} *n*-alcano indicaram um menor nível de evolução térmica (Figuras 55 e 56). Nos folhelhos radioativos C, mais próximos do diabásio, os valores maiores das razões C_{15}/C_{21} *n*-alcanos, C_{23} terpano tricíclico/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano e (3+2)/(9+1) metilfenantrenos e menores para a razão fitano/ C_{17} *n*-alcano indicaram um maior nível de evolução térmica (Figuras 64 e 65). Pela equação de correlação entre o índice dos metilfenantrenos e reflectância da vitrinita, sugerida por Radke et al. (1986) observou-se que os folhelhos radioativos C, mais próximos do diabásio, estão na zona de geração de gás seco (Ro entre 2 e 2,4 %). Este maior nível de evolução térmica explica os menores valores de IH obtidos nos folhelhos radioativos C (Figura 65), depositados junto a superfície marinha de inundação máxima (DELLA FÁVERA, 1990; RODRIGUES, 1995; RODRIGUES et al., 1995), onde a composição da matéria orgânica original era melhor.



Figura 64 - Alcanos lineares (íon m/z 85) para amostras do poço 1-PGX-22-MA. n C_{17} a n $C_{27} = C_{17}$ a C_{31} n-alcanos

Fonte: A autora, 2019.



Figura 65 - Dados geoguímicos das amostras do poço 1-OGX-22-MA

Legenda: Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), biomarcadores e raios gama (GR). $P/C17 = razão pristano/C_{17} n$ -alcano; $C_{23}Tri/C_{30}Hop = razão C_{23} tricíclico/ <math>C_{30}\alpha\beta$ hopano; (3+2)/(9+1) = razão (3+2)/(9+1) metilfenantrenos e Ro (ARO) = reflectância equivalente dos aromáticos. Fonte: A autora, 2019.

CONCLUSÕES

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). Além destas, foram identificadas e rastreadas outras sete superfícies de maior resolução, que associadas às superfícies principais delimitam onze ciclos de 4ª ordem. O detalhamento da seção cronoestratigráfica nas sondagens da borda leste possibilitou a identificação de ciclos de 5ª ordem dentro da sequência AB.

No mapa de isópacas da sequência AB são reconhecidos dois depocentros: depocentro Oeste com espessura máxima de 170m e depocentro Leste com espessura atingindo até 150m, estando estes condicionados aos principais lineamentos decorrentes das ativações do Lineamento Transbrasiliano.

No mapa de isópacas da sequência BC observa-se uma zona de maior espessura que atravessa a bacia de NO-SE, feição esta aparentemente controlada pelos lineamentos Gurupi, Picos-Santa Inês e pelos desdobramentos estruturais do Lineamento Transbrasiliano. À semelhança do anterior, o mapa da sequência C-Cab apresenta a zona de maior espessura alinhada segundo o eixo de NO-SE, aparentemente também condicionada aos 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.

Quando observados o conjunto dos mapas de isópacas, verifica-se 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 isópacas de diabásio total presente na bacia mostra espessuras que ultrapassam os 500m na região central da bacia. Já o mapeamento das intrusivas que influenciaram termicamente a Formação Pimenteiras, apresenta duas áreas de maior espessura (até 460 m), ambas concentradas na parte central da bacia. Estas áreas estão separadas por um lineamento decorrente das ativações do Lineamento Transbrasiliano. Vale destacar que a área onde se concentram os campos em produção de gás natural está localizada na região central da bacia, 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. Na borda sudoeste, a principal inundação é representada pela unidade quimioestratigráfica SO-III.

Na borda leste, foi reconhecido bom potencial gerador para gás e condensado em 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 mostram um moderado potencial gerador para gás. Já na borda sudoeste, amostras com estes mesmos teores de COT apresentam um moderado potencial gerador para gás.

A Formação Pimenteiras encontra-se termicamente imatura nos poços 3-PM-21-PI, 1-ST-15-PI, 1-PM-10-PI e 3-VL-03-PI e no Afloramento A. A presença de compostos insaturados, a alta proporção relativa de moretanos e a predominância de hopanos estendidos C_{31} a C_{35} com a configuração 22R e de esteranos $\alpha\alpha\alpha R$, nas amostras das bordas leste e sudoeste, indicam que estas bordas foram pouco soterradas após a deposição do Carbonífero Inferior.

Na área do poço 1-CT-02-PI, localizado mais ao norte da borda leste, a matéria orgânica da Formação Pimenteiras apresenta um grau de evolução térmica indicativo da janela de geração de óleo, estando associada à ocorrência de rochas intrusivas, embora estas não tenham sido constatadas neste poço.

Este estudo enfatiza a importância da aplicabilidade dos biomarcadores na reconstituição da história de soterramento em seções termicamente pouco evoluídas. Além de constituir uma ferramenta de grande utilização em sistemas de geração atípica, onde o efeito das intrusões pode não ser perceptível por outras metodologias.

Os teores de COT obtidos para o poço 1-OGX-22-MA possibilitaram identificar os intervalos de folhelhos radioativos B e C, descritos na literatura, que são coincidentes, respectivamente, com as superfícies B e C mapeadas neste estudo. Apesar dos folhelhos radioativos B e C estarem evoluídos termicamente pela influência do diabásio, foi possível observar pelos dados de S2 e IH que o querogênio não foi todo transformado em hidrocarbonetos. No intervalo correspondente ao folhelho radioativo B, estes parâmetros

indicam um moderado potencial gerador para óleo, já nos folhelhos radioativos C, indicam um bom potencial gerador para gás. Em termos de maturação os folhelhos radioativos B, mais distantes do diabásio, encontram-se na zona de geração de gás úmido, ao passo que os folhelhos radioativos C, mais próximos do diabásio, estão na zona de geração de gás seco.

Os novos dados contribuem para o melhor entendimento da estratigrafia, evolução geológica, quantidade, qualidade e maturação térmica da matéria orgânica presente nos folhelhos da Formação Pimenteiras, possibilitando a seleção de áreas mais atrativas para a exploração de óleo e gás.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D.M., 2005. Caracterização dos componentes orgânicos particulados em seções devonianas da bacia do Parnaíba. Trabalho de Conclusão de Curso, IGEO-UFRJ, Rio de Janeiro. 131p. (Graduação em Geologia.)
- AGUIAR, G.A. 1971. Revisão geológica da bacia paleozoica do Maranhão. Anais do 25° Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, 3: 113-122.
- ALBUQUERQUE, C.R.M. 2000. Subdivisão estratigráfica do Devoniano da Bacia do Parnaíba. UERJ, Faculdade de Geologia, Dissertação de Mestrado, 2000.
- ALBUQUERQUE, H.J.T.R., Coelho, J.M., Farias, C.E.G., 1972. Projeto São Miguel do Tapuio. Recife, CNEN/CPRM. 2v. (Relatório interno.)
- ALBUQUERQUE, O.R. e Dequech, V. 1946. Contribuição para a geologia do meio-norte, especialmente Piauí e Maranhão. Anais do 2º Congresso Pan-americano de Engenharia de Minas e Geologia, Ouro Preto, 3: 69-109.
- ALMEIDA, F.F.M. 1969. Diferenciação tectônica da plataforma brasileira. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 23, Salvador, Anais, 29-46.
- ALMEIDA, F. F. M.; Carneiro, C. D. R. 2004. Inundações marinhas fanerozoicas no Brasil e recursos minerais associados. In: Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C. D. R.; Brito-Neves, B. B. (Org.). Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca, 2004. p.43-58.
- AMARAL, P. F., Hidalgo, R., Barbosa, R. C. M., Nogueira, A. C. R. (2013). Palinomorfos da Formação Pimenteiras (Devoniano): Contribuição na avaliação do potencial de geração de petróleo da borda oeste da Bacia do Parnaíba, região de Pedro Afonso (TO). XIII Simpósio de Geologia da Amazônia, 111-113. Pará: SBG.
- ANAISSE JÚNIOR, J.; Truckenbrodt, W.; Rossetti, D. F. Fácies de um sistema estuarinolagunar no Grupo Itapecuru, Área de Açailândia – MA, Bacia do Grajaú. In: ROSSETTI, D. F.; GÓES, A. M.; TRUCKENBRODT, W. (Ed.). O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2001. p.119-150.
- ANDRADE, S. M.; Daemon, R. F. 1974. Litoestratigrafia e .bioestratigrafia do flanco sudoeste da bacia do Parnaíba (Devoniano e Carbonífero). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, Anais ... Porto Alegre, SBG, v. 2, p. 129.
- AQUINO NETO, F.R., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P., Ourisson, G.,1982. "Novel tricyclic terpanes (C19,C20) in sediments and petroleums", Tetrahedron Letters, v.23, pp. 2027-2030.

- AQUINO NETO, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P.A., 1983. "Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum", In: Bjoroy, M. et al (eds), Advances in Organic Geochemistry, Wiley, pp. 659-667.
- AQUINO NETO, F.R.A., Nunes, D.S.S., 2003. Cromatografia Princípios básicos e Técnicas afins. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda.
- ARAUJO C. C. de; 1979, Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia do Parnaíba. Subprojeto Hidrogeologia. Folha 2-Terezina-SO, Relatório Final. DNPM/CPRM, Recife, 2V.
- ARAUJO C. C. de; Miranda, J.L.F. de, 1979, Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia do Parnaíba. Subprojeto Hidrogeologia. Folha 17-São Francisco-NO, Relatório Final. DNPM/CPRM, Recife, 2V.
- ASMUS, H.E.; Porto, R. 1972. Classificação das bacias segundo a tectônica de placa. Anais do 26º Congresso Brasileiro de Geologia, Belém, 2: 67-90.
- BAPTISTA, M.B., Braun, O.P.G., Campos, D.A., 1984. Léxico estratigráfico brasileiro. Brasília, DNPM/CPRM. 584p.
- BARBOSA, O.; Gomes, F.A. 1957. Carvão mineral na Bacia Tocantins-Araguaia. Brasil Divisão de Geologia e Mineralogia. Boletim..., Rio de Janeiro. n 174,34P.
- BRAY, E. E.; Evans, E. D., 1961. Distribuition of N-paraffins as a Clue to Recognition of Source Beds. Geochim. Cosmochim. Acta, 22: pp. 2-15.
- BREUER, P.; GRAHN, Y. 2011. Middle Devonian spore stratigraphy in the eastern outcrop belt of the Parnaiba Basin, northeastern Brazil. Revista Española de Micropaleontologia, 43:19–38.
- BRITO, I.M. 1965. Novos microfósseis devonianos do Maranhão. Publicações Avulsas da Escola de Geologia da Bahia, Salvador, n. 2, p. 1-4.
- BRITO, I.M.; Santos, A.S. 1965. Contribuição ao conhecimento dos microfósseis silurianos e devonianos da Bacia do Maranhão. Parte I. Divisão de Geologia e Mineralogia. Notas preliminares e Estudos. Rio de Janeiro, n.129, p.1-22, est.1-2
- BRITO, I.M. 1966. Contribuição ao conhecimento dos microfósseis silurianos e devonianos da Bacia do Maranhão; Parte II (Acritarcha Polygonomorphitae e Pteromorphitae), Sociedade Brasileira de Geologia. Publicação do Núcleo do Rio de Janeiro, 1, p. 78-79.
- BRITO, I.M., 1967a. Os Acritarcha. Departamento Nacional da Produção Mineral. Divisão de Geologia e Mineralogia. Rio de Janeiro. Brasil, p.4-21. (Notas preliminares e estudos, no 138).

- BRITO, I.M. 1967b. Silurian and Devonian Acritarcha from Maranhão Basin, Brazil. *Micropaleontology*, **13**(4):473-482.
- BRITO, I.M. 1968. Contribuição ao conhecimento dos microfósseis silurianos e devonianos da bacia do Maranhão. Parte III. Geodiversitas, Rio de Janeiro, n. 2, p. 11-14, est. 1-2
- BRITO, I.M., 1969. Os Acritarcha e sua utilização na estratigrafia siluriana e devoniana do Brasil, Rio de Janeiro (Tese de livro docência).
- BRITO, C. 1971. Plataforma continental, relatório preliminar de interpretação sísmica das bacias de barreirinhas, fortaleza e potiguar. Petrobras. Relatório Técnico.
- BRITO, I. M. 1976. História geológica das bacias sedimentares do Nordeste do Brasil. An. Acad. Bras. Cio Rio de Janeiro, v.48, n.3, p.463-474.
- BRITO, I. M. 1979. Estratigrafia da Bacia do Parnaíba. I A sequência sedimentar inferior. An. Acad. Bras . Ci., 51 (4): 695-727.
- BRITO, I.M.; Quadros, L.P. 1984. Novas ocorrências de Acritarchae no Devoniano da bacia do Parnaíba. Boletim do Instituto de Geociências, São Paulo, Ser. Cient. n.15, p.15-19.
- BRITO, I.M.; Quadros, L.P. 1985. Pseudolunulidia, um fóssil-índice do Devoniano Superior (Acritarcha Netromorphitae). Coletânea de Trabalhos Paleontológicos, Série Geologia, DNPM, Brasília, n.27, p. 285-287.
- BRITO NEVES, B.B. 1985. As grandes falhas do Nordeste e as bacias sedimentares. Textos didáticos do Departamento de Geologia da UFPE, Recife, 5 (série D): 14-18.
- BRITO M., Rodrigues R., Baptista R., Duarte L. V., Azeredo A. C., Jones c. M.2017, Geochemical characterization of oils and their correlation with Jurassic source rocks from the Lusitanian Basin (Portugal). Marine and Petroleum Geology 85 (2017) 151e176.
- BUDZINSKI, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., Oudin, J. L., 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. Geochimica et Cosmochimica Acta 59,2043-2056.
- CALDASSO, A.L.S. 1978 A sedimentação mesozoica e seu relacionamento com a evolução geomorfológica na Bacia do Parnaíba. An. XX Cong. Bras. Geol. 2: 784-792 (Recife).
- CAMPBELL, D.F., Almeida, L.A., Silva, S.O., 1949. Relatório preliminar sobre a geologia da bacia do Maranhão. Rio de Janeiro, Conselho Nacional do Petróleo. 160p. (Boletim, 1)

- CAMPOS, L. F. G. 1925. Notas sobre algumas localidades da costa norte e nordeste do Brasil. Servo Geol. Miner. Brasil, Rio de Janeiro, Monografia, n. 4, p. 667-699.
- CAMPOS, D.R.B. 1985. Catálogo de Fósseis tipo e figurados das coleções paleontológicas do DNPM. In: Invertebrados. Brasil, DNPM, Brasília, Geologia26. Paleontologia e Estratigrafia 1, 99 p.
- CAPUTO, M. V., 1984. Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of Northern Basins of Brazil. 586 p. Thesis (Doctorate) - University of Califórnia, Santa Bárbara.
- CAPUTO, M.V.; Lima, E.C. 1984. Estratigrafia, idade e correlação do Grupo Serra Grande. Anais 33º Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, 2: 740-753.
- CAPUTO, M.V. e Crowell, J.C., 1985. migration of galcial centers across Gondwana during Paleozoic Era .Geological Society od American Bulletin, 96: 1020-1036
- CAROZZI, V.C., Falkenhein, F.U.H., Carneiro, R.G., Esteves, F.R., Contreiras, C.J.A., 1975. Análise ambiental e evolução tectônica sinsedimentar da seção siluro-eocarbonífera da bacia do Maranhão. Rio de Janeiro, Petrobras. 2v. (Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Exploração de Petróleo, 7)
- CARVALHO M.G.P. 1995. Trilobitas Devonianos da bacia do Parnaíba (Formações Pimenteira, Cabeças e Longa). Tese de Doutorado, IGEO/UFRJ, Rio de Janeiro. 132p.
- CASSANI, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U., 1988. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. Organic Geochemistry 13,73-80.
- CASTRO, J. S. 1968. Trilobitas da Formação Pimenteira, Devoniano do Estado do Piauí. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 40:481–489.
- CASTRO, D.L., Fuck, R.A., Phillips, J.D., Vidotti, R.M., Bezerra, F.H.R. e Dantas, E.L. 2014. Crustal structure beneath the Paleozoic Parnaiba basin revealed by airborne gravity and magnetic data, Brazil. Tectonophysics, 614, 128–145.
- CASTRO, D.L., Bezerra, F.H.R., Fuck, R.A. e Vidotti, R.M. 2016. Geophysical evidence of pre-sag rifting and post-rifting fault reactivation in the Parnaíba basin, Brazil. Solid Earth, 7, 529–548.
- CHEN J., Deng C., Wang H., Sun X., Main oil generating macerals for coal-derived oil: A case study from the Jurassic coal-bearing Turpan Basin, NW China. Organic Geochemistry 111 (2017) 113–125
- CONNAN, J., Bouroulec, J., Dessort, D., Albrecht, P., 1986. "The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach", Organic Geochemistry, v.10, pp. 29-50.

COOKS, R.G., Glish, G.L., 1981.Chem. Eng. News. 50,40.

- COSTA, M, J.; França, J. B.; Lins, C. A.; Bacchiega, C.; Habekost, C. R. e Cruz, W. B., 1973. Projeto Jaibaras. Relatório Final, Recife, DNPM/CPRM, 5 v.
- CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 1978a. Projeto São Nicolau Argila. Recife, CPRM. (Relatório interno.)
- CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 1978b. Projeto São Miguel do Tapuio - Fosfatos. Recife, CPRM. (Relatório interno.)
- CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 1978c. Projeto São Nicolau Fosfato. Recife, CPRM. (Relatório interno.)
- CRUZ, W. B.; LIMA, E. A. M.; Leite, J. F.; Quinho, J. S. Angelim, L. A. A.; Vale, P. A. B. R. 1973a. Projeto carvão da bacia do Parnaíba. Relatório Fin al da l' Etapa. DNPM/CPRM, Recife, 3 v.
- CRUZ, W. B.; Aborrage, A. M.; Santos, M. E. C. M. 1973b. Projeto carvão da bacia do Parnaíba. ReI. Progresso, Etapas Ir e 111, DNPM/CPRM, Recife, 2 v.
- CUNHA, F. M. B., 1986. Evolução paleozoica da Bacia do Parnaíba e seu arcabouço tectônico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 107 pp.
- CUNHA, P.R.C., Bianchini, A.R., Caldeira, J.L., Martins, C.C. Parnaíba Basin The Awakening of a Giant. ACGGP Technical Committee, 2008
- DAEMON, R.F. 1974. Palinomorfos-guias do Devoniano Superior e Carbonífero das bacias do Amazonas e do Parnaíba. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, 46: 546-587.
- DAEMON, R.F. 1976. Correlação bioestratigráfica entre os sedimentos do Siluriano, Devoniano e Carbonífero das bacias do Amazonas, Parnaíba e Paraná. Anais 29° Congresso Brasileiro de Geologia, Ouro Preto, 2: 189-194.
- DE GRANDE, S.M.B., Aquino Neto, F.R., 1990. "A espectrometria de massas acoplada a espectrometria de massas EM-EM)", Química Nova 13, pp. 191-199.
- DE GRANDE, S.M.B., Aquino Neto, F.R., Mello, M.R., 1993. "Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums", Organic Geochemistry, v.20, pp. 1039-1047.
- DELLA FÁVERA, J.C. 1982. Devonian storm and tide-dominated shelf deposits, Parnaíba Basin, Brazil. AAPG Bulletin, Tulsa, 66: 562.

- DELLA FÁVERA, J.C. 1984. Eventos de sedimentação episódica nas bacias brasileiras. Uma contribuição para atestar o caráter pontuado do registro sedimentar. Anais do 33° Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, 1: 489-501.
- DELLA FÁVERA, J.C. 1990. Tempestitos da Bacia do Parnaíba. Tese de Doutoramento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 290p.
- DELLA FÁVERA J.C. 2001. Fundamentos da estratigrafia moderna. Ed UERJ, Rio de Janeiro. 263p.
- DELLA FÁVERA, J.C., Begossi, R., Medeiros, M.A.M., 2003. Prodelta Hummocky crossstratified sandstone Lobes: a New Model for Brazilian Paleozoic Deltas. Vol. 3. IAS, Latinamerican Congress of Sedimentology, Belém, pp. 119–120.
- DERBY, O. A. 1884. Estructura geológica e mineraes. In: J.E. Wasppaeus (ed.) A geografia phísica do Brasil. Rio de Janeiro, G. Lenziger: 43-59.
- DIDYK, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassel, S.C., Eglinton, G., 1978. "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation", Nature, v.272, pp. 216-222.
- EGLINTON, G.; Murphy, M. T. J., 1969. Organic geochemistry; methods and results. Berlin, Springer Verlaag.
- EGLINTON, G.; Calvin, M., 1967. Chemical Fossils. Sci. Am., 216: pp. 32-43.
- El-SABAGH S.M., El-Naggar A.Y., El Nady M.M., Ebiad M.A., Rashad A.M., Abdullah E.S., 2018. Distribution of triterpanes and steranes biomarkers as indication of organic matters input and depositional environments of crude oils of oilfields in Gulf of Suez, Egypt. Egyptian Journal of Petroleum (27) 969–977
- EMILIANI, C., 1954a. Hábitats de profundidade de algumas espécies de foraminíferos pelágicos, conforme indicado pelas razões isotópicas de oxigênio. American Journal of Science 252: 149–158
- EMILIANI, C., 1954b. Temperatura das águas do fundo do Pacífico e águas superficiais polares durante o terciário. Science 119: 853–855
- EMILIANI, C., 1956a. Oligoceno e Mioceno temperatura do Oceano Atlântico equatorial e subtropical. Jornal de Geologia 64: 281–288
- EMILIANI, C., 1956b. Em paleotemperaturas de águas de fundo do Pacífico. Ciência 123: 460-461
- EMILIANI, C., 1957. Análise de temperatura e idade de núcleos de profundidade. Ciência 125: 383–385

- ESPITALIÉ, J.; Madec, M.; Tissot, B.; Mennig, J.J., Leplat, P. 1977. Source rock characterization method for petroleum exploration. Proceedings of the 9th Annual Offshore Technology Conference, Houston 1977, p. 439-44. (Paper OTC 2935).
- ESPITALIÉ, J., Derod, M., Marquis, F., 1985. La Pyrolise Rock-Eval et sés aplications. Rev. Inst. Français Pétrol., v. 40, p. 755-784.
- FIGUEIREDO A.M.E; Gabaglia G.P R. 1986. Sistema classificatório aplicado às bacias sedimentares brasileiras. Rev.Bras. de Geoc., 16: 350-369.
- FISHER, W.L., McGowen, J.H., 1967. Depositional systems int he Wilcox Group of Texas and their relationship to occurrence of oil and gas. Geological Circular 67-4, Bureau of Economic Geology, The University of Texas at Austin.
- FONSECA, V.M.M. da; Melo, J.H.G. de. 1987.Ocorrência de Tropidoleptus carinatus (Conrad) (Brachiopoda, Orthida) na Formação Pimenteira e sua importância paleobiogeográfica. In: Congresso Brasileiro De Paleontologia, 10,1987, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, v. 2,p. 505-537.
- FRAZIER, C.V., 1974. Depositional episodes: their relationship to the Quaternary stratigraphic framework in the northwestern portion of the Gulf Basin. Bureau of Economic Geology Geological-Circular 74-1. The University of Texas at Austin, 28p.
- FREITAS, E.L., 1990. Análise estratigráfica da sequência Devoniana aflorante na bacia do Parnaíba entre as cidades de Picos e Oeiras (PI). Dissertação de Mestrado, EM-UFOP, Ouro Preto. 175p.
- GALLOWAY, W. E. (1989). Genetic stratigraphic sequences in basin analysis, I. Architecture and genesis of flooding-surface bounded depositional units. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Vol. 73, pp. 125–142.
- GELPI, E., Schneider, H., Mann, J e Oro, J. 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. Phytochemistry, Vol. 9, p. 603-612.
- GÓES, A.M.O.; Souza, J.M.P. e Teixeira, L.B. 1989. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. In: Seminário de Interpretação Exploratória (sintex), rio de janeiro, 1989. Rio de Janeiro, Petrobras, p. 25-34.
- GÓES, A. M. O, Souza, J. M. P., Teixeira, L.B., 1990. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobras, 4, 55-64.
- GÓES, A.M.O, Travassos, W.A e Nunes, K.C. 1993. Projeto Parnaíba Reavaliação da bacia e perspectivas exploratórias. Belém, Petrobrás. Rel. interno.
- GÓES, A. M. O., Feijó, F. J., 1994. Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobras, 8, 57-67.

- GÓES, A.M.O. 1995. A Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba. Tese de Doutoramento, Universidade de São Paulo, São Paulo, 180p.
- GÓES, A. M.; Rossetti, D. F., 2001 Gênese da Bacia de São Luís-Grajaú. In: ROSSETTI, D. F.; Góes, A. M.; Truckenbrodt, W. (Ed.) O Cretáceo da Bacia de São Luís-Grajaú, Belém: MPEG Editoração. p. 15-29.
- GRAHN, Y. 1992. Revision of Silurian and Devonian strata of Brazil. Palinology, London, 16: 35- 61.
- GRAHN, Y., Loboziak, S., Melo, J.H.G., 2001. Integrated miospore-chitinozoan Biozonation of the Parnaíba Basin and its correlation with PETROBRAS (Müller 1962) Silurian – Lower Carboniferous palynozones. p.81-89. (Ciência- Técnica-Petróleo, Seção Exploração de Petróleo, 20)
- GRAHN, Y.; Melo, J. H. G. 2005. Middle and Late Devonian Chitinozoa and biostratigraphy of the Parnaíba and Jatobá Basins, northeastern Brazil. Palaeontographica, Abteilung B, 272. Stuttgart, Oktober 2005.
- GRAHN, Y.; Melo, J. H. G.; Steemans, P. 2005. Integrated chitinozoan and miospore zonation of the Serra Grande Group (Silurian-Lower Devonian), Parnaíba Basin, Northeast Brazil. Revista Española de Micropaleontología, Madrid, v. 37, n. 2, p.183-204, mayo/ago.
- GRAHN, Y., Young, C. and Borghi, L. 2008. Middle Devonian chitinozoan biostratigraphy and sedimentology in the eastern outcrop belt of the Parnaíba Basin, northeastern Brazil. Revista Brasileira de Paleontologia, 11, 137-146.
- GRANTHAM, P.J., Posthuma, J., Degroot, K., 1980. Variation and significance of the C27 and C28triterpane content of a North Sea core and various North Sea crude oils, In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (eds.), Advances in Organic Geochemistry. Pergamon Press, New York, pp. 29-38.
- GREENWOOD, P.F., Arouri, K.R., George, S.C., 2000. "Tricyclic terpenoid composition of tasmanites kerogen as determined by pyrolysis GC-MS", Geochimica et Cosmochimica Acta, v.64, pp. 1249-1263.
- HOLBA, A.G., Tegelaar, E., Ellis, L., Singletary, M.S., 2000. "Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input", Geology, v.28, pp. 251-254.
- HOLBA, A.G., Dzou, L.I., Wood, G.D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., Albercht, P., Greene, T., Hughes, W.B., 2003. "Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments", Organic Geochemistry, v. 34, pp. 441-469.

- HOFFMANN, C.F., Mackenzie, A.S., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., Oudin, J.L., Durand, B., Vandenbroucke, M., 1984. A biological marker study of coals, shales and oils from the Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia. Chemical Geology 42, 1-23.
- HUANG, W.Y., Meinschein, W.G., 1979. "Sterols as ecological indicators", Geochimica et Cosmochimica Acta, v.43, pp. 739-745.
- HUGHES, W. B., Holba, A. G., Dzou, L. I. P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 3581-3598.
- HUNT, J.M., 1979. Petroleum Geochemistry. San Francisco; pp. 617.
- KATZ, B.J., Elrod, L.W., 1983. Organic geochemistry of DSDP 467, offshore California, Middle Miocene to Lower Pliocene strata. Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 267-275.
- KEGEL, W e Costa, M. T. 1951. Espécies neop aleozóicas do Brasil, da família Aviculopectinidae, ornamentadas com costelas fasciculadas. B. Div. Geol. Mineral. Rio de Janeiro, n. 137, p. 1-48.
- KEGEL, W. 1951. Sobre alguns trilobitas carboníferos do Piauí e do Amazonas. B. Div. Geol. Mineral. Rio de Janeiro, n. 135, p. 1-38.
- KEGEL, W. 1952. Sobre a Formação Piauí (Carbonífero Superior) no Araguaia. Notas prelim. Est. Div. Geol. Mineral., Rio de Janeiro, n.56, p. 1-8.
- KEGEL, W., 1953. Contribuição para o estudo do Devoniano da bacia do Parnaíba, Rio de Janeiro, DNPM. 48p. (Boletim DGM, 141)
- KEGEL, W. 1954. Lamelibrânquios da Formação Poti, Carbonífero Inferior do Piauí. Notas Preliminares e Estudos da DGM, Rio de Janeiro, 24: 1-14.
- KEGEL, W. 1955. Relatório da Seção de Geologia. In: Relatório Anual do Diretor, 1954. Div. Geol. Mineral., Rio de Janeiro, p. 52-55.
- KEGEL, W. 1956. As inconformidades da Bacia do Parnaíba e zonas adjacentes. Boletim da DGM, Rio de Janeiro, 160: 1-60.
- KEGEL, W. 1957. Sobre vermes recentes fósseis. Nota prelim. Est. Div. Geol. Mineral. Rio de Janeiro, n. 100, 11 p.
- KEGEL, W. 1961. Restos de um trilobita (? Homalonatus) do Devoniano Inferior do Piaui. An. Acad. Bras. Cio Rio de Janeiro; V. 33, n. 2, p. 163-167.

- KEGEL, W. 1965. Rastos de Bilobites no DevonianoMédio do Piauí. Divisão de Geologia e Mineralogia.Notas preliminares e Estudos, Rio de Janeiro, n.122, 11p
- KEGEL, W. 1966. Rastos do Devoniano da Bacia do Parnaíba, Brasil. B. Div. Geol. Mineral. Rio de Janeiro, n. 233, p-1-32.
- LEITE, J. F.; Aboarrage, A. M. e Daemon, R. F. 1975. Projeto Carvão da Bacia do Parnaíba. Relatório Final das Etapas .II e IH, DNPM/CPRM, Recife, 5v.
- LEWAN, M.D., 1986. Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from Phanerozoic sedimentary rocks. Geochimica Cosmochimica Acta 50, 1583e1591.
- LIMA, E. A. M.; Leite, J. F. 1978. Projeto estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba: integração geologico-metalogenetica: relatório final da etapa III. Recife: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 212 p.
- LIMA, M.R.de. 1991. Estudo Palinológico das camadas Nova Iorque, Terciário do estado do Maranhão, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DEPALEONTOLOGIA. 12. Boletim de Resumos, São Paulo, p.45.
- LIMA FILHO, F.P.; Caldas, E.B. 1987. Nota sobrea ocorrência de pseudofósseis na Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba. In: CONGRESSOBRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 10, 1987, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, v.2, p. 975-981
- LISBOA, M. A. R. 1914. The Permian Geology of Northern Brazil. Amer.louro Sei. New Haven, ser. 4, V. 37, n. 221, p. 425-443.
- LOBOZIAK, S., Melo, J.H.G., Streel, M. e Caputo, M.V. 1992. Middle Devonian and Lower Carboniferous miospore stratigraphy in the central Parnaíba Basin. Annals of Society of Geology of Belgium, Bruxelles, 115: 215-226.
- LOEFGREN, A. 1936. Reconhecimento geológico nos rios Tocantins e Araguaia. B. Serv: Geol. Mineral. Rio de Janeiro, 80, 56 p.
- MACKENZIE, A.S., Quirke, J.M.E., Maxwell, J.R., 1980. "Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes", Geochimica et Cosmochimica Acta, v.44, pp. 1709-1721.
- MAGOON L.B. e Dow, W.G. 1994. The Petroleum System. In: Magoon L.B. e Dow W.G. (eds) The pretroleum system from source to trap: AAPGMenoir 60, p.3-24
- MAYNARD, J.B., 1981. Carbon isotopes as indicators of dispersal patterns in Devonian-Mississippian shales of the Appalachian Basin. Geology 9, 262-265;

- MELLO M. E. C. de, 2015. Um francês nos trópicos: Francis de Castelnau: o olhar de um viajante no século XIX / organização Maria Elizabeth Chaves de Mello. 1. ed. Rio de Janeiro : 7Letras, 2015.
- MELLO, M.R., Gaglianone, P.C., Brassel, S.C., Maxwell, J.R., 1988a. "Geochemical and biological marker assessment of deposicional environments using Brazilian offshore oils", Marine and Petroleum Geology, v.5, pp. 205-223.
- MELLO, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chiccarelli, M.I., Brassel, S.C., Maxwell, J.R., 1988b. "Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins", Organic Geochemistry, v.13, pp. 31-45.
- MELLO, M.R., Maxwell, J.R., 1990. Organic Geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin, In: B.J.Katz (eds), Lacustrine basin exploration: case studies and modern analogs, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 77-99.
- MELO, J. H. G. 1985. A província' malvinocáfrica no Devoniano do Brasil, estado atual dos conhecimentos. Rio de Janeiro - Instituto de Geociências - UFRJ. Dissertação de Mestrado, 3 V
- MELO, J.H.G., 1988. The Malvinocaffric Realm in the Devonian of Brazil. In: McMillan, N.J., Embry, A.F., Glass, D.J. (eds), The Devonian of the World. Calgary, Canadian Society of Petroleum Geologists, p.669-703. (Memoir, 14)
- MELO, J. H. G., Quadros, L. P. e Grahn, Y. 1992. Bacia do Parnaíba. In: Beurlen, G. e Quadros, L. P. (eds).Bioestratigrafia das bacias Paleozóicas brasileiras. Rio de Janeiro. Petrobras. Relatório Técnico, p. 49-61.
- MELO, J.H.G. 2002 Revisão da biocronoestratigrafia de miósporos do Devoniano -Carbonífero Inferior da Bacia do Amazonas e correlação com outras bacias paleozóicas brasileiras. Tese de Doutorado Em Geologia Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2002
- MENDONÇA FILHO, J. G. Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânica em rochas do Paleozoico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. 1999. 2 volumes, 338 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1999.
- MESNER, J.C.; Wooldridge, C.P., 1964. Maranhão Paleozoic basin and Cretaceous coastal basins, North Brazil. AAPG Bulletin, 48:1475-1512.
- MICKIRDY, D. M.; Cox, R. E.; Volkman, J. K.; Howell, V. G.,1986. Botryococcane in a New Class of Australian Non-marine Crude Oils. Nature, 320: pp. 57-59.

- MILANI, E.J., Zalán, P.V. 1998. Brazilian Geology Part 1: the Geology of Paleozoic Cratonic Basins and Mesozoic Interior Rifts of Brazil. In: AAPG, International Conference e Exhibition, Rio de Janeiro. Short Course Notes
- MIRANDA, J. L. F. de 1979. Projeto Estudo Globaldos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar doParnaíba. Subprojeto Hidrogeologia. Folha 01- SãoLuís-NO, Relatório Final, Recife, 2 v
- MOLDOWAN, J.M., Seifert, W.K., Arnold, E., Clardy, J., 1984. Structure proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 1651-1661.
- MOLDOWAN, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. Am. Assoc. Petroleum Geol. Bull. 69, 1255e1268.
- MORAES REGO, L. F. 1931. As possibilidades de existência de carvão nos vales do Parnahyba e Tocantins. Rev. Bras. Engenharia, Rio de Janeiro, ano11, v. 22, n. 3, p. 102-104.
- MORAES REGO, L. F. 1933. Notas geographicas e geológicas sobre o rio Tocantins. B. Mus. Paranaense Emilio Goeldi, Belém, n. 9, p. 273-288.
- MÜLLER, H. 1962. Report on palynological results of samples examined from wells in Maranhão. Salvador. Petrobras. Relatório Técnico 500.
- OBERMAJER, M., Fowler, M.G., Snowdon, L.R., 1998. A geochemical characterization and a biomarker re-appraisal of the oil families from southwestern Ontario, Canada. Bulletin of Canadian Petroleum Geology 46, 350-378.
- OLIVEIRA J.C.; Barros F.L. 1976. Projeto fosfato São Miguel do Tapuio. DNPMCPRM, Recife, 4v.
- OLIVEIRA, D.C., 2001. Stratigraphic interplays between igneous and sedimentary events in the Early Palaeozoic Jaibaras Trough (Northeast Brazil). Revista Brasileira de Geociências, 30p.
- OLIVEIRA, J.C.; Barros, F.L., 1976. Projeto Fosfato de São Miguel do Tapuio. Recife, DNPM/CPRM. 4v. (Relatório interno.)
- OURISSON, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. "Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes", Trends in Biol Sciences, v.7, pp. 236-239.
- PAIVA, G.; Miranda, J. 1937. Geologia e recursos minerais do meio norte. B. Servo Fom. prod. Mineral. Rio de Janeiro, n. 15,55 p.

- PEREIRA E., Brito M., Castro C.O., Rodrigues R., Bergamaschi S., Antonioli L., Oliveira R. M. A. G., Souza Maria S. P., Jones C. M., Caracterização quimioestratigráfica das flutuações eustáticas do Givetiano-Frasniano na região noroeste da Bacia do Paraná (Brasil); em preparação.
- PETERS, K.E.1986. guidelines for evoluating petroleum dource rock using programmed pyrolysis. American Association of the Petroleum Geologists Bulletin 70: 318-29
- PETERS, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, New Jersey, Prentice-Hall Inc.
- PETERS, K. E., Cassa, M. R. Applied source rock geochemistry. Memoirs-American Association of Petroleum Geologists, p. 93, 1994.
- PETERS, K.E., Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A., FAGO, F.J., 1996. "Selective biodegradation of extended hopanos to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics", Organic Geochemistry, v.24, pp. 765-783.
- PETERS, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarker Guide:Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 2ndEdition, Vol.1, Cambridge University Press.
- PHILP, R.P. e Gilbert, T.D., 1986. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material, In: Leythaeuser, D., Rullkotter, J. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1983, Pergamon Press, Oxford, pp. 73-84.
- PLUMMER, F.B. 1946. Report on Maranhão-Piauí geosyncline. Rio de Janeiro, Conselho Nacional do Petróleo, 70p.
- PLUMMER, F.B., Price, L.I. e Gomes, F.A. 1948. Estados do Maranhão e Piauí (Geologia). Conselho Nacional do Petróleo (ed.) Relatório de 1946. Rio de Janeiro, CNP: 87-134.
- PORTO, A. L., 2013. Mapeamento Sísmico de Intrusões Ígneas na Porção Sudeste da Bacia do Parnaíba e suas Implicações para um Modelo de Sistema Petrolífero Não Convencional. Rio de Janeiro, Monografia – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ – Faculdade de Geologia, Departamento de Estratigrafia e Paleontologia, 2013.
- PORTO, A., Daly, M.C., Terra, E., Fontes, S. 2018. The pre-Silurian Riachão basin: a new perspective on the basement of the Parnaíba basin, NE Brazil. em DALY, M. C., Fuck, R. A., Julià, J., Macdonald, D. I. M.; Watts, A. B. (eds) Cratonic Basin Formation: A Case Study of the Parnaíba Basin of Brazil. Geological Society, London, Special Publications, 472, https://doi.org/10.1144/SP472.2
- QUADROS, L.P. 1982. Distribuição bioestratigráfica dos Chitinozoa e Acritarchae na Bacia do Parnaíba. Ciência-Técnica-Petróleo, Rio de Janeiro, 12: 3-28.

RADKE, M., Willsch H., and Welte D. H., 1986. Organic Geochemistry. 10, 51.

- RODRIGUES R. 1995. A Geoquímica Orgânica na bacia do Parnaíba. Tese de Doutorado, IG/UFRGS, Porto Alegre. 225p.
- RODRIGUES, R., Loboziak, S., Melo, J.H.G., Alves, D.B., 1995. Geochemical characterization and miospore biochonostratrigraphy of the Frasnian anoxic event in the Parnaíba Basin, Northeast Brazil. Bull. Centres Rech. Explo. e Prod. Elf Aquitaine 19 (2), 319e327.
- RODRIGUES, R. 2005. Chemostratigraphy. In: Koutsoukos, E. (eds.). Applied Stratigraphy, Springer, 165-178.
- ROSSETTI, D. F.; Truckenbrodt, W.; Santos Junior, A. E. 2001. Clima do cretáceo no meionorte brasileiro. In: ROSSETTI, D. F.; Góes, A. M.; Truckenbrodt, W. (Ed.). O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2001. p. 67-76.
- SANTOS, R. S. 1961. Peixes fósseis do Devoniano Inferior de Picos, Estado do Piauí. An. Acad. Bras. Cio Rio de Janeiro, v. 33, n. 3/4, p. 32.
- SANTOS, M. E. C. M.; De Carvalho, M. S. S. 2009.Paleontologia das Bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís.1 ed. Rio de Janeiro: CPRM Serviço Geológico do Brasil, 2009. 226 p.
- SEIFERT, W.K., Moldowan, J.M., 1979. "The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils", Geochimica et Cosmochimica Acta, v.43, pp. 111-126.
- SEIFERT, W.K., Moldowan, J.M., 1980. "The effect of thermal stress on sourcerock quality as measured by hopane stereochemistry", Phys. Chem. Earth, v.12, pp. 229-237.
- SEIFERT, W.K., Moldowan J.M., 1981. Paleoreconstruction by biological markers. Geochim. Cosmochim.Acta 45, 783-794.
- SEIFERT, W.K., Moldowan, J.M., DEMAISON, G.J., 1984. "Source correlation of biodegraded oils", Organic Geochemistry, v.6, pp. 633-643.
- SEIFERT, W.K., Moldowan, J.M., 1986. "Use of biological markers in petroleum exploration". In: Jonhs, R.B. (eds), Methods in Geochemistry and Geophysics, v.24, Elsevier, Amsterdam, pp. 261-290.
- SILVA, F.A.C. da. 1979. Projeto Estudo Global de Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba. Subprojeto Hidrogeologia. Folha 03 São Luís-SO; Relatório Final, Recife, 2v.

- SILVA, F.A.C. da; SOARES FILHO, A.R. 1979. Projeto Estudo Global de Recursos Minerais da bacia Sedimentar do Parnaíba. Subprojeto Hidrogeologia. Folha22 Rio São Francisco -SO, Relatório Final, Recife, 2v.
- SILVA, S. M. O. A. 2005. Revisão sistemática de icnofósseis da Formação Pimenteira, Devoniano da bacia do Parnaíba, no Estado do Piauí. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SILVERSTEIN, R.M., Bassler, G.C., Morril, T.C, 1994. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5a ed., Editora Guanabara Koogan S.A, pp. 3-39.
- SMALL, H., 1914. Geologia e suprimento d'água subterrânea no Ceará e parte do Piauhy. Rio de Janeiro, Inspetoria de obras contra as Secas, 70p. (Série Geologia, 25)
- SOARES FILHO, A.R. 1979. Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da bacia sedimentar do Parnaíba. Subprojeto Hidrogeologia. Folha 07 Teresina-NO, Relatório Final, Recife, 2v.
- SOARES, P.C., Landim, P.M.B., Fúlfaro, V.J. 1974. Avaliação Preliminar da Evolução Geotectônica das Bacias Intracratônicas Brasileiras. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre. Anais, 4:61-83
- SOARES, P.C., Landim, P.M.B., Fúlfaro, V.J. 1978. Tectonic cycles and sedimentary sequences in the Brazilian intracratonic basins. Geol. Soc. Am. Bull. 89:181-191
- SOFER, Z., REGAN, D.R., MULLER, D.S., 1993. Sterane isomerization ratios of oils as maturity indicators and their use as an exploration tool, Neuquen basin, Argentina. In: XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas I, pp. 407–411.
- SOUZA, IGOR V.A.F. 2007. Faciologia Orgânica de seções Devonianas da Bacia do Parnaíba (Formação Pimenteiras): Implicações para Geração de Petróleo Dissertação de Mestrado. IGEO-UFRJ, Rio de Janeiro,160p.
- SPEERS, G. C.; Whitehead, E. V. Crude petroleum. In: Eglinton, G.; Murphy, M. T. J. (Ed.). Organic geochemistry : methods and results. New York: Springer-Verlag, 1969. p. 638-675.
- TISSOT, B. P., Califet-Debyser, Y., Deroo, G. and Oudin, J. L., 1971. Oriain and evolution of hvdrocarbons in Early Toarcian siales Am. Assoc. Petrol. Gebf. Bull. 55,2177-2193.
- TISSOT, B. P. e Welte, D. H., 1984. Petroleum formation and occurrence, 2nd edn, Springer-Verlag, Berlin, pp. 699.
- TYSON R.V. 1995. Sedimentary Organic Matter: Organic facies and palynofacies.Chapman e Hall. Londres. 615 p.

- UREY, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances, Jour. Chem. Soc., April, p. 562.
- VAZ, P.T.; Rezende, N.G.A.M.; Wanderley Filho, J.R. e Travassos, W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobrás, 15(2):253-263.
- VOLKMAN, J.K., 1986. "A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter", Organic Geochemistry, v.9, pp.83-99.
- VOLKMAN, J.K., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, In: A.J.Fleet, K.Kelts, e M.R.Talbot (eds), Lacustrine Petroleum Source Rocks, Oxford, Blackwell, pp.103-122.
- YOUNG, C.G.K, 2003. Contribuição à análise da Formação Pimenteiras (Devoniano, bacia do Parnaíba): caracterização de um potencial intervalo de rochas-reservatório. Trabalho de Conclusão de Curso, IGEO-UFRJ. 84p.
- YOUNG, C.G.K. e Borghi, L., 2003. Pimenteiras Formation (Devonian, Parnaíba Basin, Brazil): a new prospect for hydrocarbon reservoirs. In: IBP, Congresso Brasileiro de PeD em Petróleo e Gás, 2, Rio de Janeiro, 2003. Anais, CD-ROM. 6p.
- YOUNG, C., 2006, Estratigrafia de alta resolução da Formação Pimenteiras (Devoniano, bacia do Parnaíba) 174 p. Dissertação (Mestrado em Paleontologia e Estratigrafia) -Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ZAMBRANO, E. R.N., Oliveira, O.M.C. e Severiano Ribeiro H.J.P. et al., 2017 Caracterização geoquímica com indícios paleoambientais de folhelhos da Formação Pimenteiras, estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. Geolologia USP, Série Científica, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 67-78, Setembro 2017

APÊNDICE – Fragmentogramas



Figura 66 - Alcanos lineares (íon m/z 85) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas I e II no poço 1-PM-10-PI. n- C_{17} a n- $C_{31} = C_{17}$ a C_{31} n-alcanos.

Fonte: A autora, 2019.

Figura 67 - Hopanos e hopeno (íon m/z 191) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas L-I e L-II no poço 1-PM-10-PI. C_{27} a $C_{31} = C_{27}$ a C_{31} hopanos; 396= C_{29} i(13-18) hopeno.



Fonte: a Autora,2019.

Figura 68 - Esteranos (íon m/z 217) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas L-I e L-II no poço 1-PM-10-PI. C_{27} a $C_{29} = C_{27}$ a C_{29} esteranos.



Fonte: A autora, 2019.



Figura 69 - Diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (íon m/z 259) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas L-I e L-II no poço 1-PM-10-PI. C_{27} Dia = C_{27} diasteranos; C_{30} TPP = C_{30} poliprenóides tetracíclicos.

Fonte: A autora, 2019.



Figura 70 - Alcanos lineares (íon m/z 85) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas L-II e L-III no poço 1-ST-15-PI. n- C_{17} a n- $C_{31} = C_{17}$ a C_{31} n-alcanos.

Fonte: a Autora



Figura 71 - Hopanos e hopeno (íon m/z 191) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas L- II e L-III no poço 1-ST-15-PI. C₂₇ a C₃₁ = C₂₇ a C₃₁ hopanos; 396= C₂₉ (13-18) hopeno.

Fonte: a Autora

LaaR Íon m/z 217 Unidade III (8,85 m) 1-ST-15-PI 40.00 36.00 38.00 C₂₉000R Unidade II (35,50 m) 1-ST-15-PI 36.00 38.00 40.00

Figura 72 - Esteranos (íon m/z 217) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas L-II e L-III no poço 1-ST-15-PI. C_{27} a $C_{29} = C_{27}$ a C_{29} esteranos.

Fonte: A autora, 2019.

Figura 73 - Diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (íon m/z 259) de estratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas L-II e L-III no poço 1-ST-15-PI. C_{27} Dia = C_{27} diasteranos; C_{30} TPP = C_{30} poliprenóides tetracíclicos.



Fonte: a Autora, 2019.



Figura 74 - Fragmentogramas da Unidade IV para a amostras 6,70m do poço 1-PM-10-PI

Legenda: Alcanos lineares (íon m/z 85), hopanos e hopeno (íon m/z 191), esteranos (íon m/z 217), diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (íon m/z 259) de estrato orgânico da unidade quimioestratigráfica L-IV no poço 1-PM-10-PI. n- C_{17} a n- $C_{31} = C_{17}$ a C_{31} n-alcanos; C_{27} a $C_{31} = C_{27}$ a C_{31} hopanos; 396= C_{29} (13-18) hopeno; C_{27} a $C_{29} = C_{27}$ a C_{29} esteranos; C_{27} Dia = C_{27} diasteranos; C30 TPP = C_{30} poliprenóides tetracíclicos.

Fonte: a Autora, 2019.