



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

**NEILA CALDAS ABREU**

**PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DE FOLHELHOS DE SEÇÃO  
NEODEVONIANA DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS, BORDA OESTE DA BACIA  
DO PARNAÍBA**

Salvador

2019

**NEILA CALDAS ABREU**

**PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DE FOLHELHOS DE SEÇÃO  
NEODEVONIANA DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS, BORDA OESTE DA BACIA  
DO PARNAÍBA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, na Universidade Federal da Bahia, para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadora: Prof. Dra. Karina Santos Garcia  
Co-orientadora: Prof. Dra. Consuelo Lima Navarro de Andrade

Salvador

2019

**PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DE FOLHELHOS DE SEÇÃO  
NEO-DEVONIANA DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS, BORDA  
OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA**

por

**Neila Caldas Abreu.**

(Bacharela em Engenharia de Petróleo e Gás –Centro Universitário Jorge Amado – UNIJORGE -  
2016, Salvador - BA)

**Orientadora: Profa. Dra. Karina Santos Garcia**

**Coorientadora: Consuelo Lima Navarro de Andrade**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**


**Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de**

**MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL**

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

**APROVAÇÃO**

**BANCA EXAMINADORA**



---

**Profa. Dra. Karina Santos Garcia (NEA/IGEO/UFBA)**



---

**Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos (EP/UFBA)**



---

**Profa. Dra. Luzia Antoniloli (UERJ)**

**Data da Defesa Pública: 30/08/2019**

**SALVADOR-BAHIA**

**Agosto/2019**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que permitiu que tudo acontecesse da forma certa ao longo da minha vida, e não somente nestes anos como mestranda, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode ter. Também por me dar saúde e forças para superar as dificuldades.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro em um horizonte superior, principalmente ao corpo técnico do LEPETRO que fizeram e refizeram seus trabalhos com dedicação, para que o meu tivesse o grande valor que tem hoje.

Agradeço aos professores envolvidos, por me proporcionarem o conhecimento não apenas racional, mas no processo de formação profissional e suporte para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço a afeição e tempo que dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender, às minhas orientadoras.

Agradeço aos estagiários e aos colegas de curso, que viraram amigos, que fiz durante esse percurso, estes foram essenciais para superar este desafio e a realização do meu trabalho.

A Shell Brasil, que apoiou este trabalho através do financiamento do Projeto “GEOQPETROL-Fase 2”, no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia”.

O presente trabalho foi realizado com apoio da -

Agradeço também ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), que através do financiamento (Código de Financiamento 001) permitiu a realização do Mestrado, e ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), pela oportunidade de viver por dois anos nessa área de pesquisa.

Agradeço à minha família e amigos que me apoiaram direta e/ou indiretamente. À minha mãe pela paciência, pelo tempo que passou facilitando a minha rotina, por todas as vezes que organizou a minha bagunça, quando eu não tive tempo, e preparou minhas marmitinhas.

Agradeço ao meu companheiro Raphael, que muitas vezes enxugou as minhas lágrimas e me norteou por caminhos mais doces. Agradeço imensamente por suas palavras, apoio e paciência.

Por fim agradeço também aos obstáculos, que me fizeram mais madura, e à geologia, eu te superei!

## RESUMO

A Bacia Sedimentar do Parnaíba está situada no nordeste brasileiro em maior proporção e ocupa aproximadamente 600.000 Km<sup>2</sup>, possui uma espessura de coluna sedimentar que atinge cerca de 3.500 m e está distribuído pelos estados do Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia e Ceará. Das suas formações, o grande destaque é a Formação Pimenteiras, que foi depositada durante sucessivas transgressões e regressões marinhas durante o devoniano. Durante a deposição dessa formação na idade do Frasniano, houve o evento de anoxia global através de uma grande inundação marinha e um período de extinção em massa na Terra. O presente trabalho tem por objetivo descrever o paleoambiente deposicional de folhelhos de seção Neodevoniana da Formação Pimenteiras na borda Oeste da Bacia do Parnaíba. A coleta das amostras foi realizada no município Aparecida do Rio Negro (TO), em afloramentos ao longo da rodovia, onde havia folhelhos negros e um possível contato entre as Formações de Pimenteiras e Cabeça. A caracterização do ambiente deposicional por geoquímica e palinofácies, permitiram avaliar as condições deposicionais com tendências proximais ao longo da seção estudada. Os resultados do índice de carbono orgânico total (COT: 0,21 – 2,43%) demonstram baixo a alto potencial de geração de hidrocarbonetos. Os dados da pirólise Rock-Eval sugerem pouca ou nenhuma geração natural e também imaturidade térmica, apresentando um baixo teor de hidrocarbonetos livres (S1) e baixos valores de T<sub>máx</sub>. Os valores de S2 indicaram baixo potencial de hidrocarboneto. Os resultados das leituras dos 300 componentes orgânicos em lâminas palinológicas das amostras de folhelhos, apresentam os principais grupos de matéria orgânica: Palinomorfos, Fitoclastos e Matéria Orgânica Amorfa (MOA). Algumas amostras resultaram de deposição em um ambiente com alto potencial de preservação e baixa energia com grande quantidade de MOA, porém com ambiente oxígeno. Outras amostras apresentaram ambientes próximos a fontes terrestres, com maior presença de esporos e fitoclastos. Um grande número de prasinófitas pertencentes aos gêneros *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosperidia*, *Tasmanites*, *Hemiruptia* e *Maranhites* foram identificados, indicando que houve ingressão marinha, afirmando um período de grandes inundações. A análise dos isótopos de carbono orgânico ( $\delta^{13}C$ ) apresentaram valores que variaram entre -25,9 a -29,5 valores característicos ora de ambiente marinho, ora de ambiente terrestre. Os biomarcadores saturados com distribuição dos esteranos regulares C27-C28-C29, também sugerem uma alternância no “input” da matéria orgânica, contudo, predominantemente terrestre.

**Palavras-Chave:** Geoquímica orgânica, Bacia do Parnaíba, palinofácies, paleoambiente deposicional, Devoniano.

## ABSTRACT

The Parnaíba Sedimentary Basin is in the northeast of Brazil in greater proportion and occupies approximately 600,000 Km<sup>2</sup>, has a sedimentary column thickness reaches about 3,500m and is distributed by the states of Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia and Ceará. From its formations, the great highlight is the Pimenteiras formation, which was deposited during successive transgressions and marine regressions during the Devonian. During the deposition of this formation in the age of Frasniano, there was the global Anoxia event through a large marine flood and a period of mass extinction on Earth. The objective of this work is to describe the depositional paleoenvironment of shins of the Neo Devonian section of the Pimenteiras Formation on the western edge of the Parnaíba basin. The samples were collected in the city of Aparecida do Rio Negro (TO), in outcrops along the highway, where there were black shins and a possible contact between the pepper and head formations. The characterization of the depositional environment by Geochemistry and Palynofacies allowed the evaluation of the demarcations conditions with proximal tendencies along the studied section. The results of the total organic Carbon index (TOC: 0.21 – 2,43%) claim low to high potential of hydrocarbon generation. Data from rock-eval pyrolysis suggest little or no natural generation and also thermal immaturity, presenting a low free hydrocarbon content (S1) and low Tmax values. S2 values indicated low hydrocarbon potential. The results of the readings of the 300 organic components in palynological slides of the samples of the shales, present the main groups of organic matter: palynomorphs, phyoclasts and amorphous organic matter (MOA). Some samples resulted from deposition in an environment with high preservation potential and low energy with a large amount of MOA, but with an oxic environment. Other samples showed environments near terrestrial sources, with greater presence of spores and phyoclasts. A large number of prasinophytes belonging to the genera *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosperidia*, *Tasmanites*, *Hemiruptia* and *Maranhites* were identified, indicating that there was a marine joining, affirming a period of major floods. The analysis of the isotopes of organic carbon ( $\delta^{13}C$ ) showed values ranging from -25.9 to -29.5 characteristic values of the marine environment, sometimes of terrestrial environment. The saturated biomarkers with distribution of the regular sternal C27-C28-C29, also suggest an alternation in the "input" of organic matter, however, predominantly Terrestrial land.

**Keywords:** Organic geochemistry, Parnaíba Basin, palynofacies, depositional paleoenvironment, Devonian.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	28
3.2	AMOSTRAGEM E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	29
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.4	ISOLAMENTO DO QUEROGÊNIO	32
3.4.1	PREPARAÇÃO DE LÂMINAS	32
3.5	TÉCNICAS DE MICROSCOPIA	32
3.6	TÉCNICAS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA	33
<b>3.6.1</b>	<b>Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio</b>	<b>32</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Pirólise de Rock-Eval</b>	<b>33</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Isótopos de Carbono Orgânico</b>	<b>33</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Biomarcadores Saturados</b>	<b>34</b>
3.7	<i>APRESENTAÇÃO DE TEXTO CIENTIFICO</i>	34
<b>4</b>	<b>PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DE FOLHELHOS DE SEÇÃO NEODEVONIANA DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS, BORDA OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA</b>	<b>35</b>
4.1	INTRODUÇÃO	36
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	38
<b>4.2.1</b>	<b>Área de estudo</b>	<b>38</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Técnicas de Palinofácies</b>	<b>40</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Técnicas de Geoquímica</b>	<b>41</b>
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
<b>4.3.1</b>	<b>Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval</b>	<b>42</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Palinofácies</b>	<b>44</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Índice de coloração de esporos (ICE)</b>	<b>52</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Isótopos de carbono</b>	<b>52</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Biomarcadores saturados</b>	<b>54</b>
4.3.5.1	<i>TPP</i>	55
4.3.5.2	<i>Razão Tr20/Tr21</i>	55
4.3.5.3	<i>Esteranos %C27 %C28 e %C29</i>	56
4.4	CONCLUSÃO	57
4.5	AGRADECIMENTOS	58
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>59</b>

<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>61</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>66</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>71</b>
<b>ANEXO</b>	<b>75</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O termo “rocha geradora” refere-se a uma rocha sedimentar que foi ou é geradora de petróleo, segundo Tissot e Welte (1984). Uma rocha geradora ativa é aquela que tem a capacidade de gerar e expulsar petróleo, pois está na janela de geração de óleo. Já uma rocha potencialmente geradora é aquela que não foi submetida à temperatura suficiente para que sua matéria orgânica se transformasse em petróleo. A rocha geradora é definida como inativa quando deixou de gerar petróleo, já a rocha em fase senil não tem mais a capacidade de gerar óleo, podendo gerar somente gás úmido e seco (PETERS; CASSA, 1994).

A caracterização da matéria orgânica contida em ambientes de deposição é importante para diversas áreas do conhecimento como a geologia do petróleo, geoquímica, geologia ambiental, biologia, oceanografia, engenharia dentre outras. As técnicas de microscopia e geoquímica associadas permitem a caracterização das fácies orgânicas e segundo Tyson (1995), isso requer estudo dos fatores ambientais, geomicrobiológicos e biogeoquímicos, processos ecológicos e sedimentológicos, geoquímicos e físicos que determinam a modificação da matéria orgânica durante a sua incorporação na geosfera.

O carbono se constitui na base da vida terrestre, sendo também um dos elementos mais abundantes do universo, ocorrendo tanto no manto quanto na crosta terrestre, hidrosfera, litosfera e atmosfera. O carbono ocorre na forma reduzida em compostos orgânicos e no carvão, em estado oxidado, dióxido de carbono, íons carbonato, íons bicarbonato em solução aquosa e carbonatos inorgânicos; e na forma nativa como grafite e diamante (FAURE, 1986; HOEFS, 1987).

A geoquímica é uma ferramenta que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, migração, acumulação exploração e produção do petróleo. Através dos dados de análises de geoquímica orgânica integrados, a evolução térmica e potencial de geração da matéria orgânica, grau de maturação e tipo de querogênio das rochas geradoras podem ser avaliados.

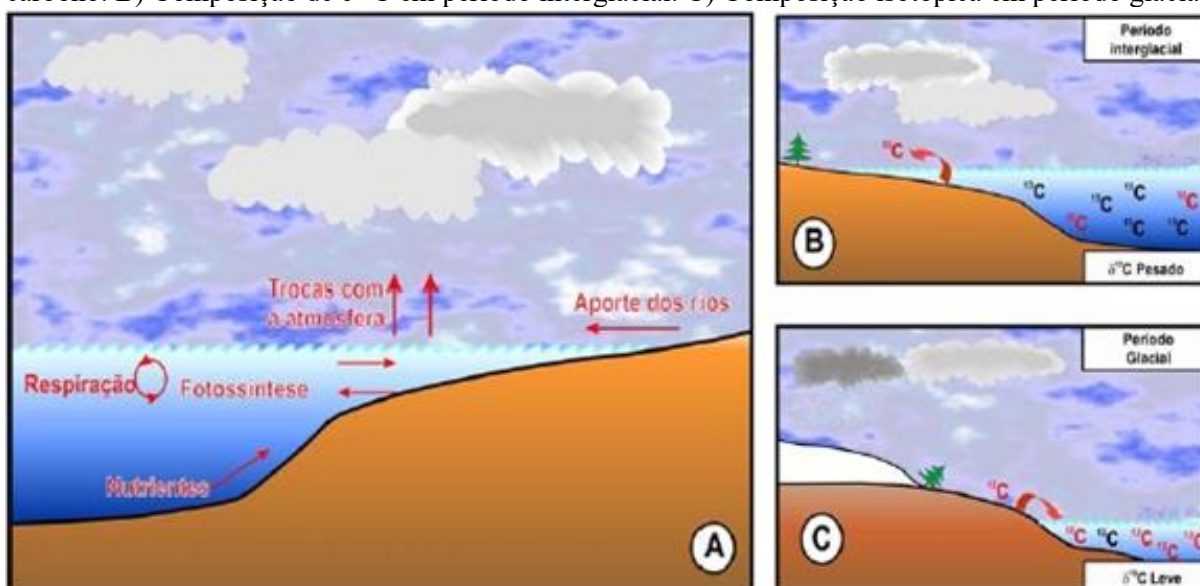
O teor de carbono orgânico total (COT) avalia quantitativamente a matéria orgânica da rocha e, os dados de pirólise, a qualidade dessa matéria orgânica. A análise de pirólise de Rock-Eval simula o processo natural de metagênese e catagênese da matéria orgânica e geração de petróleo. Outras formas de avaliar as condições ambientais de deposição, são os estudos geoquímicos dos isótopos de carbono e biomarcadores.

Os isótopos ambientais são usados há mais de seis décadas como “traçadores” naturais. Eles ocorrem na atmosfera e na hidrosfera em concentrações variáveis e não controláveis pelo homem. Os isótopos de carbono ( $^{12}\text{C}$  apresentam 98,89% de abundância relativa e  $^{13}\text{C}$  o mais raro e mais pesado 1,11%) são os isótopos mais utilizados para caracterização de ambientes, pois estão presentes no sistema aquoso como constituinte de compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos (ZERFASS et al., 2011).

Os isótopos de um dado elemento químico possuem propriedades químicas idênticas, mas diferentes massas do elemento original. Esse fato faz com que possuam propriedades físicas diferentes que induz uma variação da composição isotópica inicial, como por exemplo, a velocidade de reação e o fracionamento isotópico (ZERFASS et al., 2011).

Os isótopos de carbono são fracionados por diversos processos naturais incluindo a fotossíntese e as relações de troca de isótopos entre compostos de carbono. A fotossíntese leva ao enriquecimento em  $^{12}\text{C}$  uma vez que o processo de síntese do carbono orgânico utiliza preferencialmente o isótopo mais leve (Figura 1).

**Figura 1-** Ciclo dos isótopos do carbono. A) Principais fatores que afetam a razão isotópica de carbono. B) Composição de  $\delta^{13}\text{C}$  em período interglacial. C) Composição isotópica em período glacial



Fonte: Zerfas e colaboradores (2011).

Mudanças na produtividade do fitoplâncton ou na oxidação bacteriana da matéria orgânica na coluna da água afetam significativamente os valores da razão  $\delta^{13}\text{C}$  da água dos oceanos. A produtividade do fitoplâncton na água superficial é controlada pelos fluxos de entrada e de saída de nutrientes, os quais são adicionados através do aporte fluvial e da

reciclagem de nutrientes em águas oceânicas profundas em zonas de ressurgência e através da movimentação das águas oceânicas (WEFER et al., 1999).

A remoção do isótopo leve do sistema se dá pelo soterramento ou oxidação da matéria orgânica. Assim o decréscimo nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  indica uma redução na produtividade ou da preservação da matéria orgânica. Por outro lado, as reações de troca de isótopos entre  $\text{CO}_2$  e o carbonato em solução aquosa, tendem a enriquecer os carbonatos em  $^{13}\text{C}$  (FAURE, 1986)

A avaliação dos biomarcadores possibilita informações de identificação de origem e dos processos de deposição e degradação da matéria orgânica, petróleo e derivados (MENDES, 2013). Os biomarcadores são fósseis geoquímicos provenientes de organismos vivos, conhecidos como marcadores biológicos. São moléculas sintetizadas por plantas e animais e estão presentes em sedimentos e óleos, apresentando também pouca ou nenhuma alteração na sua estrutura durante a sedimentação e soterramento da matéria orgânica, quando comparados a seus precursores presentes em organismos vivos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005)

Para Peters e colaboradores (2005), os biomarcadores geoquímicos são estruturas orgânicas complexas encontradas nos sedimentos, rochas e petróleo, que oferecem informações acerca: do paleoambiente deposicional (marinho, lacustre e deltaico), das fontes biológicas da matéria orgânica, das condições de oxidação ou anoxia durante a deposição, da maturidade térmica, da biodegradação, da litologia da rocha e da idade dos sedimentos. Todos esses parâmetros auxiliados, também, pelas razões entre os compostos encontrados nas análises cromatográficas. A variação do aporte de matéria orgânica geralmente é devida aos diferentes tipos e quantidades relativas de algas, bactérias e vegetais superiores (PETERS et al., 2005).

O pristano e fitano são moléculas encontradas em quantidades muito pequenas nos óleos e extratos de rocha geradora e dão informações relevantes relacionadas à origem, à caracterização e a reconstrução do paleoambiente deposicional, e ainda, aos processos responsáveis pela formação dos hidrocarbonetos (PETERS et al., 2007). A razão  $\text{C}_{35}/\Sigma \text{C}_{31}\text{-C}_{35}$  homohopanos (22s e 22R) chamada de índice de homohopanos, é usada como indicadora das condições redox em sedimentos marinhos (PETERS; MOLDOWAN, 1991). Valores de TR20/TR21 caracteriza a presença de algas marinhas:  $\leq 1$  indicam baixa contribuição marinha, para TR20/TR21  $> 1$  apontam presença de algas com quantidades mais significativas.

O poliprenóide tetracíclico (TPP) é mais abundante nos sedimentos depositados em ambientes lacustres de água doce/salobra associado à contribuição de matéria orgânica de origem terrestre. Todavia, podem ser encontrados em ambientes marinhos em menores

quantidades (HOLBA et al., 2003; HOLBA et al., 2000). A razão  $TPP/(TPP+DIA)$  é usada para reconhecer o input de algas de água doce/salobra em rochas lacustres, deltáicas, fácies de rochas transicionais marinhas/não-marinhas, incluso em rochas geradoras marinhas transicionais (HOLBA, 2003). Além disso, a razão TPP pode informar a ocorrência de transgressões marinhas através da relação inversa do COT.

Os terpanos pentacíclicos (hopanos, moretanos e homohopanos) são derivados das membranas de algumas bactérias, enquanto os esteranos (importantes componentes da membrana e dos hormônios em organismos eucariontes) são encontrados na maioria das plantas superiores, algas, fungos e leveduras. Os C27-C29 são esteranos regulares provenientes dos eucariotas, que podem fornecer informações do paleoambiente deposicional da matéria orgânica (WAPLES; MACHIHARA, 1991; PETERS et al., 2007). Uma maior % C27 indica maior aporte de matéria orgânica derivada de plâncton marinho, % C28 caracteriza a abundância de alga lacustre, enquanto % C29 elevada é derivada de matéria orgânica de origem terrestre.

De acordo como Tyson (1995), a petrografia orgânica consiste na qualificação da matéria orgânica das amostras de rocha por análise microscópica, por meio de lâminas organopalinológicas utilizando a técnica de luz branca transmitida e fluorescência para a caracterização do material e seus grupos constituintes. Esse conceito foi sendo modificado ao longo do tempo.

Ruiz e colaboradores (2012) descrevem que o estudo da matéria orgânica por luz transmitida tem caráter complementar para o diagnóstico de componentes orgânicos e geralmente é aplicado ao material orgânico quimicamente isolado (resíduo orgânico após tratamento com ácido) ou em seções delgadas de rocha total. Além disso, os autores afirmam que estes tipos de observações são principalmente focados no estudo de palinofácies, que consiste na descrição dos componentes observados em resíduos palinológicos e na correspondente avaliação de suas proporções relativas (COMBAZ, 1964, 1980; TYSON, 1995).

A palinologia é um dos métodos de avaliar o ambiente deposicional de rochas sedimentares envolvendo análises relacionadas à fluorescência e abundância dos componentes orgânicos, bioestratigrafia e maturação térmica.

A análise de palinofácies permite um estudo detalhado acerca das variações no ambiente sedimentar, da matéria orgânica e seu estado de preservação (MENDONÇA FILHO, 1999). A análise realizada a partir do querogênio e associações dos componentes orgânicos, permite a

identificação de grupos e subgrupos dos particulados e gera uma grande quantidade de informações paleoambientais.

A avaliação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica particulada (querogênio) é realizada por técnica de microscopia através de análises de lâminas microscópicas, utilizando luz branca transmitida e luz incidente (florescência). A contagem é realizada identificando 300 componentes do querogênio isolado, obedecendo a classificação geral dos principais componentes da matéria orgânica, os quais são divididos em três grandes grupos: matéria orgânica amorfa (M.O.A) (Quadro 1), fitoclastos (Quadro 2) e palinomorfos (Quadro 3) (baseado em TYSON 1995; MENDONÇA FILHO, 1999; MENDONÇA FILHO et al., 2009).

**Quadro 1** Classificação do Grupo Matéria Orgânica Amorfa (MOA)

SUBGRUPO	DESCRIÇÃO
<p style="text-align: center;"><b>“M.O.A.”</b> Material orgânico derivado de ataque microbiológico.</p>	<p>Material não estruturado e com formato variado; cor: amarela-laranja-vermelho; laranja-marrom; cinza, algumas vezes com inclusões de palinomorfos, fitoclasto, pirita. Pode exibir ou não colorações de fluorescência.</p>
<p style="text-align: center;"><b>Resina</b> Derivada de vegetais superiores terrestres de florestas tropicais e subtropicais.</p>	<p>Partícula não estruturada, hialina, usualmente arredondada, homogênea, fluorescente ou não-fluorescente.</p>

Fonte: Menezes, 2008 (baseado em Carvalho, 2010; Tyson, 1995; Mendonça Filho, 1999; Mendonça Filho et al., 2002).

A partir dessa contagem é possível a caracterização da origem da matéria orgânica, identificação dos precursores botânicos, determinação do estado de preservação dos diferentes constituintes que formam a matéria orgânica da amostra rochosa assim como e potencial de geração de hidrocarbonetos.

**Quadro 2** Classificação do Grupo Fitoclasto

SUBGRUPO		DESCRIÇÃO	
<b>Opaco</b>	Equidimensional	Partícula de cor preta de forma quadrática, sem bioestruturas internas.	
	Alongado	Partícula de cor preta de forma alongada, comprimento três vezes maior que a largura, usualmente não apresenta estrutura interna, porém, os de forma alongada podem, ocasionalmente, apresentar perfurações.	
	Corroído	Partícula de cor preta com contornos difusos e irregulares.	
<b>Não-Opaco</b>	<i>Não-degradado</i> contorno nítido, pode ser levemente irregular, ou mesmo, lascado. ou <i>Degradado</i> contorno irregular e difuso, lascado. ou <i>Pseudoamorfo</i> Pode exibir coloração de fluorescência contorno difuso, algum aspecto de MOA.	Não-bioestruturado	Partícula de cor marrom não-bioestruturada.
		Bioestruturado	Partícula de cor marrom bioestruturada: estriado, listrado, bandado, perfurado.
		Cutícula	Partículas cor amarelo-pálido a marrom claro, delgadas, com estrutura celular, em alguns casos, com estômatos visíveis.
		Membrana	Partículas de cor amarelo-pálido, comumente transparentes, sem estrutura celular.
	Hifas de Fungo	Elemento filamentosos individual que forma o micélio da fase vegetativa dos fungos.	
<b>Opaco ou Não-Opaco</b>	Esclereideo	Células que formam o tecido esclerenquimático, com parede secundária espessada e impregnadas de lignina. Encontradas em diferentes partes do vegetal (raiz, caule e folha) e têm a função de sustentação e resistência.	

Fonte: Menezes, 2008 (baseado em Carvalho, 2010; Tyson, 1995; Mendonça Filho, 1999; Mendonça Filho et al., 2002).

Os esporos são produzidos por plantas inferiores (pteridófitas e briófitas) fungos e bactérias. Os esporos das plantas continentais são produzidos por estruturas denominadas esporângios, através de células-mãe que dividem por meiose formando 4 células filhas (PLAYFORD; DETTMANN, 1996) e estão entre os vestígios vegetais mais antigos, estando presente no registro geológico desde o Ordoviciano. Devido a sua ampla dispersão, os esporos e grão de pólen são utilizados em estudos paleoecológicos, paleoclimáticos e bioestratigráficos.

A medida do Índice de Coloração de Esporos (ICE) é uma técnica aplicada como parâmetro de maturação de palinomorfos, utilizada com a finalidade de relacionar as diferenças apresentadas na coloração de pólen e esporos com os diferentes graus térmicos aos quais tais sedimentos foram submetidos, a coloração dos componentes fica mais escura a medida que a temperatura aumenta. Em geral, é realizada uma contagem da população de esporomorfos do sedimento em toda a superfície contidos na lâmina. Para tanto, é utilizada uma ocular de 10x e objetiva de 20x de aumento, para que seja registrado em fichas.

**Quadro 3** Classificação do Grupo Palinomorfos

SUBGRUPO			DESCRIÇÃO
Esporomorfo	Esporo	Palinomorfo terrestre produzido por pteridófitas, briófitas e fungos	Possui forma triangular ou circular, apresentando a marca trilete ("Y") ou monolete. Ornamentação variada. * Podem ocorrerem como mássulas, aglomerados e tétrades.
	Grão de Pólen	Palinomorfo terrestre produzido por gimnospermas e angiospermas	Possui morfologia complexa assimples, usualmente esférico a subsférico; ornamentação variada, pode apresentar aberturas. * Podem ocorrerem como aglomerados e tétrades.
Microplâncton de água doce	<i>Botryococcus</i>	<i>Algas Chlorococcales</i>	Colônias globulares irregulares; tamanho 30 a 2000µm, algumas vezes com vários lóbulos; laranja-marrom. Ordoviciano-Recente
	<i>Pediastrum</i>		Algas verdes coloniais, radialmente simétricas; tamanho 30-200µm em diâmetro com dois chifres no anel mais externo das células. Células internas podem ser de forma irregular com espaços entre elas ou compactadas. Jurássico (?) -Recente
Microplâncton marinho	Dinocistos	Restos de cistos produzidos durante a parte sexual do ciclo de vida.	Principal característica é a paratabulação que divide a teca do cisto em placas retangulares ou poligonais separadas por suturas. Três morfologias principais: proximados, cavados e corados. Muitas vezes com uma abertura (arqueólipo) através da qual ocorre o encistamento. Triássico-Recente. Existem espécies atuais de água doce.
	Prasinófitas	Microfóssies produzidos por pequenas algas quadriflageladas	Maioria, como Tasmanites, são esféricas; diâmetro 50 à 2000µm. Pré-Cambriano-Recente. Existem espécies atuais de água doce.
	Acritarcos	Cistos fossilizados, unicelulares de parede orgânica. Afinidade taxonômica incerta.	Eucariontes de pequena dimensão (5 à 150µm). Possui simetria, forma, estrutura e tipo de desenvolvimento da ornamentação bem variados. Surgiram no Pré-Cambriano, com auge no Ordoviciano-Devoniano e quase extintos no Permo-Carbonífero. No Meso-Cenozóico exibem baixa diversidade.
Zoomorfo	Palinoforaminífero	Película interna quitinosa que reveste a carapaça de foraminíferos	Revestimento orgânico interno de testas de microforaminíferos recuperados na preparação de amostras para análises de palinofácies e palinologia. Coloração bege, marrom claro a marrom escuro. Os principais morfogrupos são baseados no arranjo das câmaras.
	Escolecodonte	Elementos dispersos do aparelho bucal de anelídeos poliquetas	Composição: quitina. Ordoviciano inferior- Recente.
	Quitinozóario	Vesículas em formato de fracos ou garrafinhas ocas, afinidade incerta	Constituem um grupo extinto de organismos marinhos, dotados de testas orgânicas de quitina (30 a 2000µm). Ordoviciano-Devoniano.

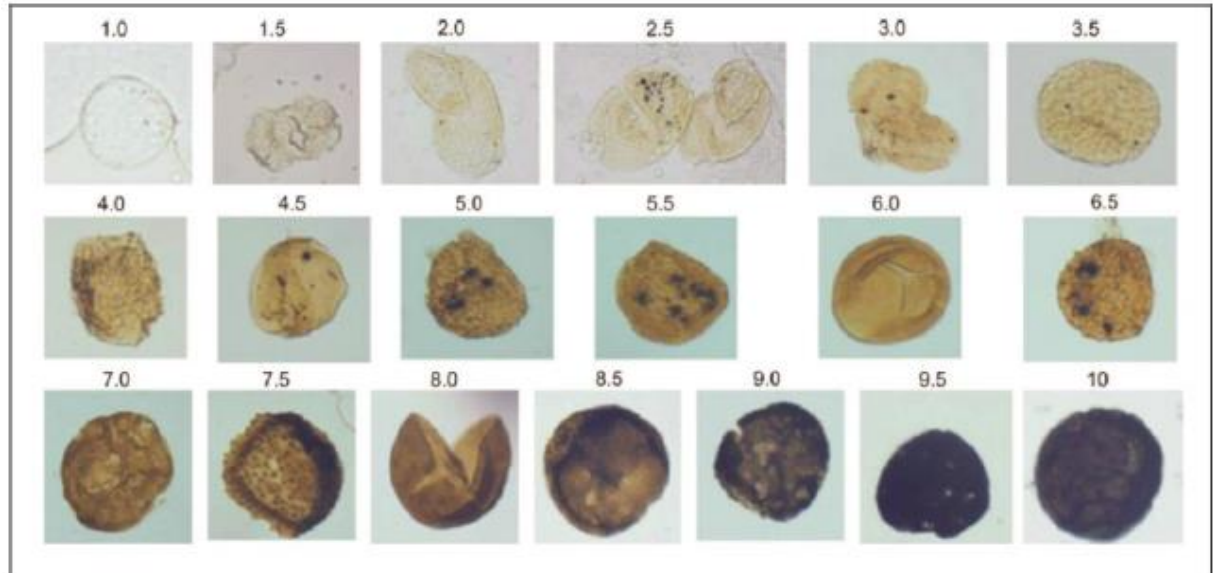
Ex: *Spongiophyton*, *Zooclastos* (Graptólitos, Ovos de copépoda)

Fonte: Menezes, 2008 (baseado em Carvalho, 2010; Tyson, 1995; Mendonça Filho, 1999; Mendonça Filho et al., 2002).

A Figura 2, indica em escala de 1.0 a 10, com intervalos de 0,5, a variação de coloração para esporomorfos, calibrada por lâminas padrão da Robertson Research International Limited (BARNARD, 1981). A caracterização quanto a maturidade das amostras por este método que

apresentam valores abaixo de 4.0, são identificadas como rochas imaturas. Para as rochas com intensidade de cor maior que 4.0, são classificadas como associadas a rochas maduras e para leituras maiores que 8.0 essas rochas são caracterizadas como senis.

**Figura 2-** Escala de 1.0 a 10, com a variação do Índice de Coloração de Esporos (ICE)



Fonte: Barnard e colaboradores (1981).

As algas verdes (Reino Protista, Divisão Chlorophyta) englobam desde formas unicelulares microscópicas a multicelulares macroscópicas. Essas algas habitam águas doces, salobra e mesmo solos úmidos, e são caracterizadas por possuir pigmentos que contém clorofila (BATTEN, 1996).

As algas continentais ocorrem especialmente dois gêneros, *Botryococcus* e *Pediastrum*. Ambos os gêneros constituem algas coloniais que possuem representantes fósseis. *Botryococcus* é conhecido desde o Carbonífero, enquanto *Pediastrum* ocorre desde o Cretáceo inferior (BATTEN, 1996). O *Botryococcus* ocorre em água salobra, enquanto as espécies de *Pediastrum* spp. ocorrem exclusivamente em águas doces (TRAVERSE, 2007).

A parte orgânica de composição quitinosa, que se preserva após a remoção da parte mineralizada da testa, é denominada palinoforaminifero ou foraminifero de parede orgânica. O tratamento taxonômico deste grupo permanece controverso, sendo que diversas classificações foram erigidas, apresentando grupos informais ou considerando a taxonomia das testas mineralizadas (TRAVERSE, 2007). Outras estruturas comumente encontradas na matéria orgânica, são partes do aparelho bucal de poliquetas, principalmente anelídeos marinhos chamados de escolocodontes. Seu registro ocorre do Ordoviciano inferior ao recente, mas sua maior abundância é registrada no Ordoviciano ao siluriano Aparentas e Siluriano (TRAVERSE,



2007). Estes elementos de composição orgânica (quitinosos) são denticulados e apresentam tamanho variando entre 0,1 e 4mm.

A matéria orgânica pode ser classificada por meio de análise de luz transmitida, como Tipo I, Tipo II e tipo III. Quando se encontram, predominantemente, materiais em estado amorfo (não há materiais estruturados, a matéria orgânica oxidada, termicamente muito evoluída ou pobre em hidrogênio - por processo de geração de óleo e gás ou não - e não apresenta fluorescência) é definida como matéria orgânica do tipo I. Quando liptinítica são visualizadas nas lâminas cutículas, esporos, acritarcas, algas estruturadas, pólenes, resinas e betume, apresentam boas taxas de transformação em hidrocarbonetos sendo definida como tipo II. Por último, quando lenhosa são visualizados restos orgânicos oxidados e opacos, apresenta baixo teor de hidrogênio, logo tem baixa taxa de transformação em hidrocarbonetos, engloba vegetais superiores terrestres e estruturados sendo definida como tipo III (COELHO, 2014).

A correlação entre as análises geoquímicas e microscópicas (petrografia e palinofácies) determinam as Fácies orgânicas, definidas por Tyson (1995) como um grupo de sedimentos contendo uma assembleia de constituintes orgânicos distintos que podem ser reconhecidos por microscopia ou estar associado com uma composição organogeoquímica característica. Uma fácies orgânica pode identificar pequenos e grandes ciclos relacionados a eventos transgressivos - regressivos marinhos, sua caracterização também está relacionada ao paleoambiente deposicional e a deposição de unidades estratigráficas geradoras de petróleo (MENEZES, 2008) dentro de um sistema sedimentar.

De acordo com Vaz e colaboradores (2007), a Bacia Sedimentar do Parnaíba está situada no nordeste brasileiro em maior proporção e ocupa aproximadamente 600.000 Km<sup>2</sup> e possui uma espessura de coluna sedimentar que atinge cerca de 3.500 m e está distribuído pelos estados do Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia e Ceará **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (Figura 3).

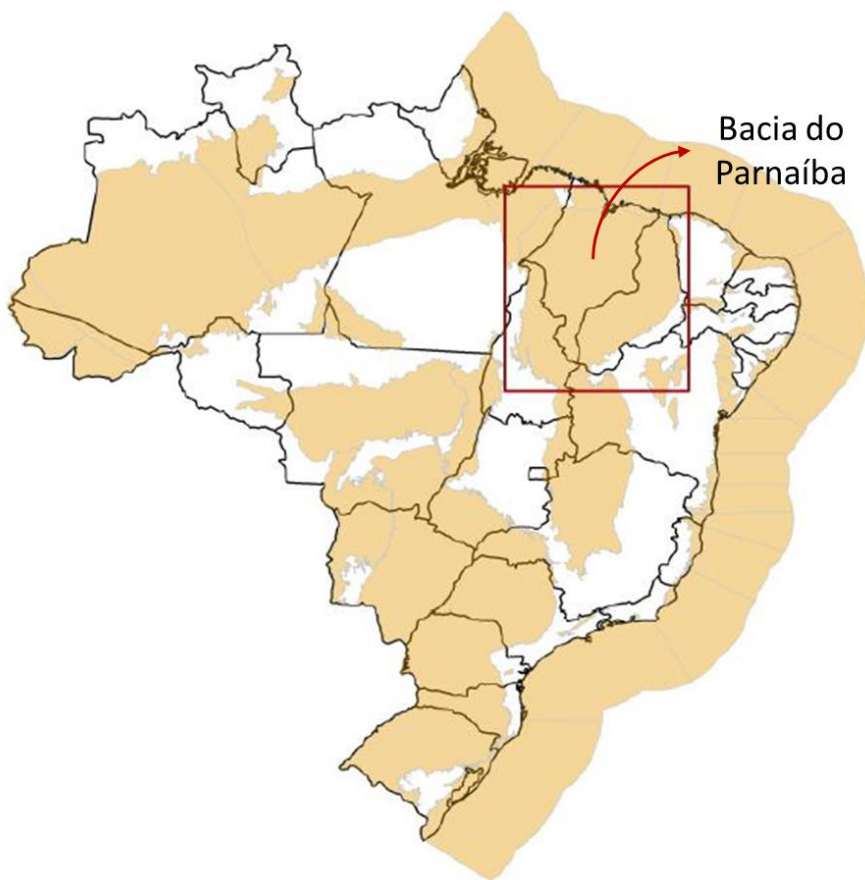
A Bacia Sedimentar do Parnaíba é uma bacia com potencial petrolífero altamente promissor em razão de descobertas de gás natural no Parque dos Gaviões, e o grande interesse das companhias de petróleo tornou a região alvo de estudos multidisciplinares. Uma integração eficaz de dados de subsuperfície fizeram com que os riscos de exploração reduzissem e os trabalhos de perfuração mais precisos.

A evolução tectônica dessa bacia, segundo Zalán (2004), mostra que as sedimentações paleozóicas cresceram em extensas sinéclises, com base a partir de colagem de placas tectônicas isoladas cuja união ocorreu no Ciclo Brasileiro com todos os eventos típicos de orogênese. O

desenvolvimento das sinéclises paleozóicas foi devido a um estágio estacionário ocorrido entre o Siluriano ao Jurássico, marcado por calma tectônica e mudança no padrão de sedimentação.

As sinéclises formaram-se independentemente das estruturas subjacentes locais e passaram a sofrer extensas transgressões e regressões marinhas regionais. Em resposta à subsidência, arcos regionais ergueram-se e circundaram-nas, terminando por separá-las. Uma ascensão foi sofrida por toda plataforma, sob extrema calma tectônica, entre o Jurássico e o Triássico, que ocasionou o fim das ingressões marinhas e limitou a sedimentação (BARBOSA et al., 2016).

**Figura 3-** Mapa de localização da Bacia do Parnaíba



Fonte: Parra (2012).

Estratigraficamente Vaz e colaboradores (2007) dividem a Bacia do Parnaíba em cinco supersequências deposicionais: siluriana, equivalente ao Grupo Serra Grande; mesodevoniano-neocarbonífera, correspondente ao Grupo Canindé; a sequência neocarbonífera-eotriássica, referente ao Grupo Balsas; a sequência jurássica, correspondente à Formação Pastos Bons; e a sequência cretácea, equivalente às formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru. Outros, como Araújo e colaboradores (2001), Góes e Feijó (1994), Paraense (2017), subdividem a Bacia nas

três principais supersequências (Serra Grande, Canindé e Balsas) e além das sequências deposicionais esses autores incluem, na evolução estratigráfica da bacia, os derrames vulcânicos e as intrusões magmáticas das formações Mosquito (Jurássico) e Sardinha (Cretáceo) (Figura 4). As três unidades litoestratigráficas principais, o Grupo Serra Grande, o Canindé e o Balsas.

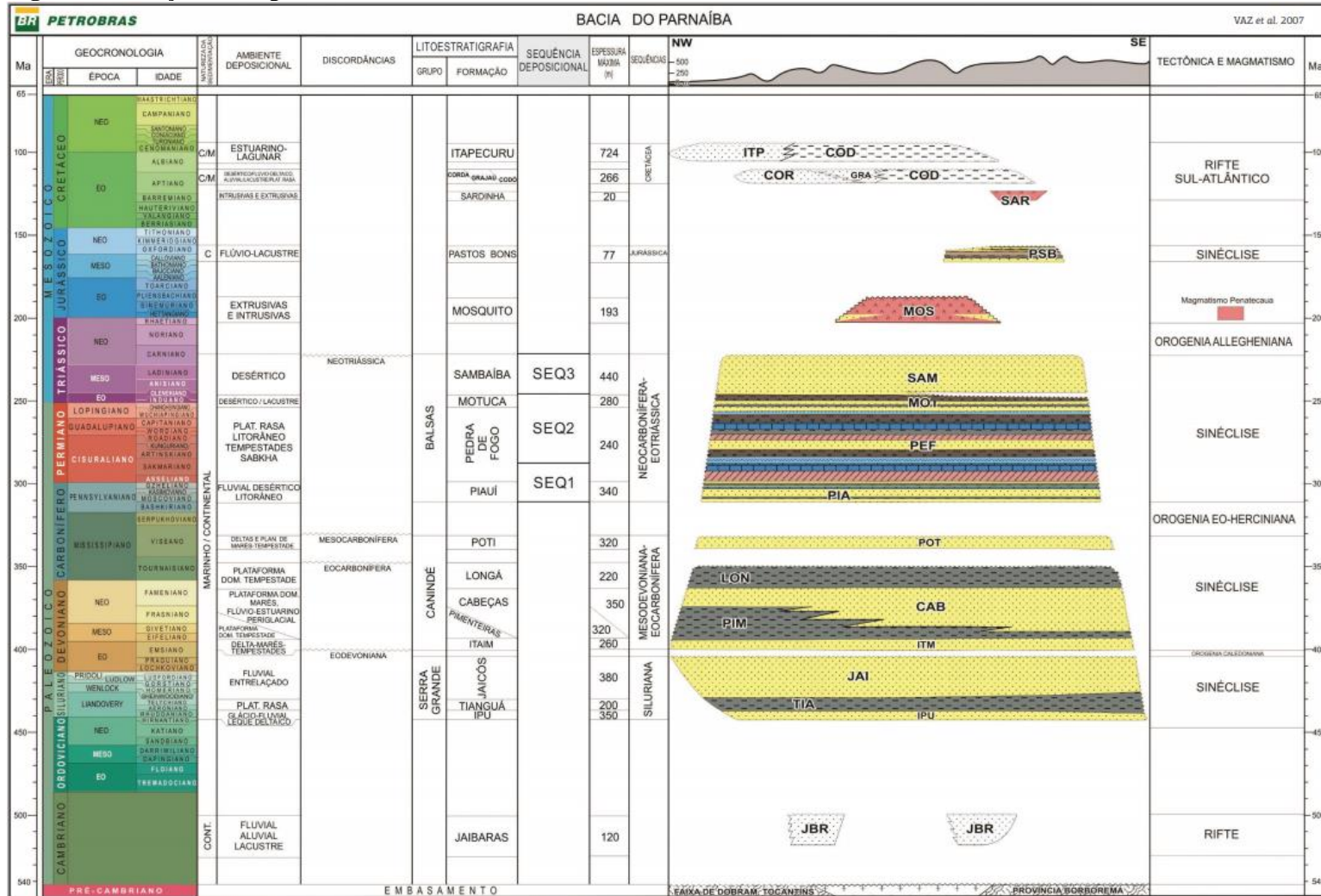
A evolução termomecânica estabeleceu uma grande depressão ordoviciana composta por sedimentos de origem flúvio-deltaico a marinhos rasos do Grupo Serra Grande, sobre a qual se depositou a Sequência Siluriana. Com o prosseguimento dos processos termais, já com efeitos flexurais, foi depositada a Sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera, formada principalmente por sedimentos devonianos do Grupo Canindé (GÓES et al., 1994).

Do Neocarbonífero até o Jurássico, os depocentros deslocaram-se para a parte central da bacia e a sedimentação passou a ter um padrão concêntrico e a forma externa da região deprimida tornou-se ovalada, típica de uma sinéclise interior (GÓES et al., 1990; VAZ et al., 2007).

O grupo Serra Grande (supersequência siluriana) é constituído pelas as formações Ipu, Tianguá e Jaicós. A Formação Ipu é composta por arenitos conglomeráticos, infere-se ambiente deposicional glacio-fluvial e leques glaciais, sendo correlacionável a formações no norte da África. A Formação Tianguá foi formada em ambiente de plataforma rasa e representa superfície de inundação máxima, causada pela deglaciação de geleiras ao norte da África e constituída de folhelhos cinza escuros. A Formação Jaicós encontra-se no topo do grupo serra grande e evidencia uma regressão marinha, apresenta arenitos grossos com tonalidades claras.

O grupo Canindé compreende as formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti. A Formação Itaim é constituída por arenitos finos a médios e folhelhos que foram depositados em ambientes deltaicos e plataformais. A Formação Pimenteiras é composta predominantemente por folhelhos cinza-escuros, ricos em matéria orgânica, depositados em plataforma rasa dominada por tempestades, e representam a ingressão marinha mais

Figura 4 Evolução estratigráfica da bacia do Parnaíba



Fonte: Vaz e colaboradores, 2007.

importante da bacia (VAZ et al., 2007). A Formação Cabeças é composta por arenitos médios a grossos. A Formação Cabeças foi depositada sob ação de correntes e influência periglacial. O grupo Canindé compreende as formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti. A Formação Itaim é constituída por arenitos finos a médios e folhelhos que foram depositados em ambientes deltaicos e plataformais. A Formação Pimenteiras é composta predominantemente por folhelhos cinza-escuros, ricos em matéria orgânica, depositados em plataforma rasa dominada por tempestades, e representam a ingressão marinha mais importante da bacia (VAZ et al., 2007). A Formação Cabeças é composta por arenitos médios a grossos. A Formação Cabeças foi depositada sob ação de correntes e influência periglacial. A Formação Longá é composta por folhelhos cinza escuro a pretos e siltitos depositados em ambiente plataformal dominado por tempestades (GÓES; FEIJÓ, 1994). A Formação Poti em sua parte inferior é constituída de arenito, cinza-esbranquiçados e folhelho cinza-claro, depositados em ambiente marinho raso e superiormente por arenitos com folhelhos com restos vegetais intercalados que foram depositados sob influência marinha (PARAENSE, 2017).

De acordo com Paraense (2017), grupo Balsas (supersequência neocarbonífera - permiana) é constituído pelas Formações Piauí, Pedra de Fogo e Motuca. A Formação Piauí é composta por arenitos e folhelho vermelho na sua parte inferior, já na parte superior constitui arenitos de coloração vermelha a amarelada, folhelho vermelho, calcário e fina camada de sílex, depositados em ambientes desérticos. A Formação Pedra de Fogo é composta por rochas sílex e calcário predominantemente e depositados em ambientes marinho raso a litorâneo, dominados por tempestades. A Formação Motuca, apresenta composição de folhelhos vermelhos e arenito branco fino à médio com características deposicionais de em ambiente desértico.

De acordo com a ANP (2015), foram perfurados 86 poços exploratórios (49 pioneiros e 12 estratigráficos) na Bacia Sedimentar do Parnaíba, levantados 22.637,84 Km lineares de sísmica bidimensional, dados gravimétricos e magnetométricos em toda sua extensão.

A produção de hidrocarbonetos nesta bacia se correlaciona com intrusões de rochas ígneas que penetram nas rochas geradoras. A adição de temperatura advinda de intrusões das rochas ígneas ativa a geração de hidrocarbonetos provenientes da matéria orgânica que foram depositadas durante a sedimentação. O acometimento de rochas intrusivas diretamente em rochas geradoras caracteriza a formação de gás na região (VAZ, 2007).

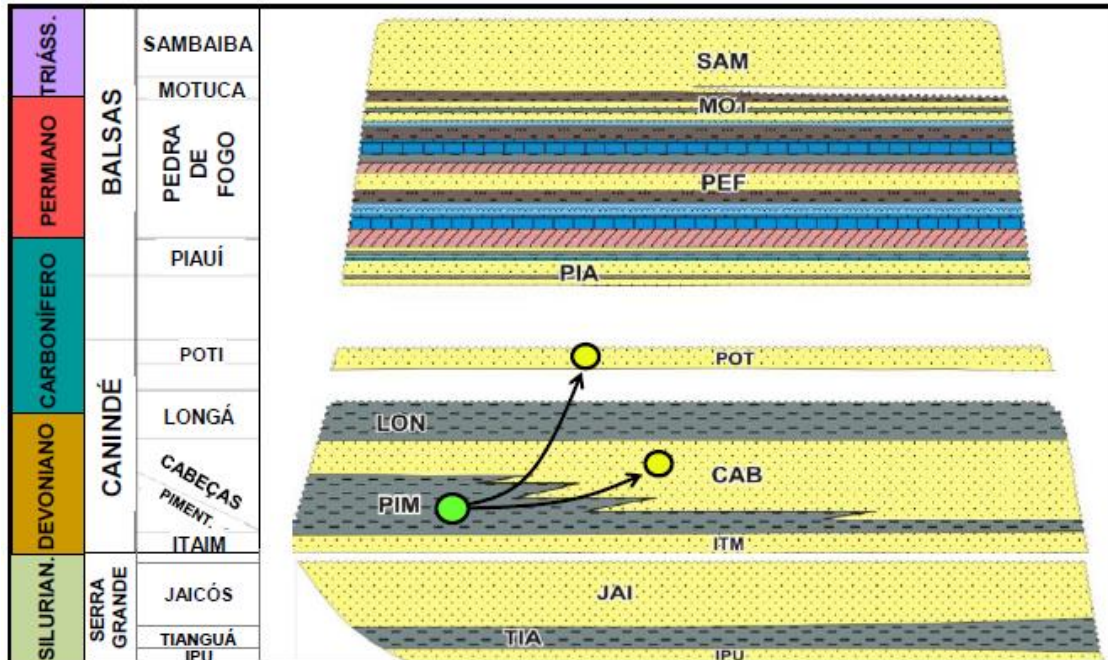
De acordo com Rodrigues (1995, citado por ANP, 2015) a Formação Pimenteiras é a principal geradora da bacia, alcança espessuras superiores a 500m, apresentando isóliticas de até 60 m e teores de COT (carbono orgânico total) considerados médios. Foi depositada durante o período Devoniano em ausência de oxigênio na terra com a sedimentação de folhelhos com alto

teor radioativo, resistividade e baixa densidade, arenitos laminados com 10 a 30 m de espessura e siltitos argilosos, num período de máxima inundação marinha Bacia do Parnaíba.

Essa estrutura encontrada sugere ciclos sedimentares marinhos que se repetem, tem influência de ondas e também apresenta folhelhos bioturbados, característica de deposição em ambientes de pouca energia, sugerindo períodos de oscilação do nível do mar e áreas expostas, justificando a presença de pelitos rico em ferro presentes na formação. Os folhelhos pretos distribuídos nesta formação são indicativos de atividades de microrganismos. As formações Tianguá (Siluriano) e Longá (Devoniano-Fameniano) são consideradas geradoras potenciais secundárias.

A bacia apresenta como principais reservatórios os arenitos devonianos da formação Cabeças, com boas características de porosidade (26%), alta permeabilidade e espessura considerada como boa (250 m), e está localizada próximo a principal geradora - Formação Pimenteiras (Figura 5), portanto com situação privilegiada estratigraficamente (ANP, 2015). Outros importantes reservatórios da bacia são os arenitos das Formações Piauí, Itaim, Ipu e, os recém descobertos que carecem de estudos, os arenitos da Formação Poti.

**Figura 5** Sistemas petrolíferos da Bacia do Parnaíba



Fonte: ANP, 2013.

De acordo com dados da ANP (2015), a rocha selante mais importante da bacia é formada por intrusões de diabásio, estas podem selar qualquer reservatório. As trapas presentes no sistema petrolífero da bacia são do tipo estruturais e os principais *plays* exploratórios são os

arenitos da Formação Cabeças e os da Formação Poti (Figura 5). Grande parte dos trabalhos relacionados à bacia do Parnaíba e estudo dos folhelhos da Formação Pimenteiras foram realizados na borda leste da bacia, onde encontram-se rochas geradoras sob efeito de intrusivas e formação de hidrocarbonetos gasosos.

Andrade (2015), Souza e colaboradores (2019) e Zambrano e colaboradores (2017), realizaram análises dos folhelhos da Formação Pimenteiras em afloramentos da borda Oeste desta bacia. A avaliação caracterizou a região estudada como imatura, com potencial de baixo a alto para a geração de hidrocarbonetos. A Tabela 1 ilustra um resumo dos resultados de análises de geoquímica realizadas em amostras de folhelhos coletadas em afloramentos localizados em Palmas (TO) obtidos através dos seus trabalhos.

Andrade (2015) verificou nas amostras estudadas apresentaram bons resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para a maioria das amostras (2 a 4%). A matéria orgânica apresentou bom grau de preservação e fluorescência. Porém, baixos a regulares valores de S<sub>2</sub> (entre 0,18 e 5,33mg/g) o que indica baixo potencial de geração. O querogênio das amostras estudadas pela autora foi classificado como uma mistura entre os tipos II e III. O T<sub>max</sub> varia de 405 a 435°C, o ICE entre 4,0 e 4,5 e a reflectância da vitrinita (%R<sub>o</sub>) entre 0,4 e 0,5%, indicando o estágio de diagênese, e, portanto, determinando as amostras avaliadas, como imaturas. Nessas amostras datadas do Devoniano Médio a autora descreveu grande quantidade de esporomorfos, indicando contribuição continental com influência deltaica característica. Já para as amostras datadas do Frasniano observou um aumento percentual de paleofitomicroplâncton, caracterizando o aumento global do nível do mar e superfície de inundação máxima da bacia.

Zambrano e colaboradores (2017), em seus estudos, verificaram a presença de matéria orgânica mista com maior conteúdo terrestre para todas as amostras da Formação Pimenteiras. Essa autora ainda descreve que nas amostras que representam as tendências de transgressão marinha, a matéria orgânica marinha é predominante. A partir das análises geoquímicas, a referida autora verificou a imaturidade das amostras e suas avaliações mostraram que entre 75% e 77% das amostras apresentaram potencial para gerar gás. Zambrano (2015) ainda sugere dois ambientes de deposição: lacustre salobro/salgado e marinho; também evidenciando tendências transgressivas do mar ocorridas no período Devoniano na Bacia do Parnaíba.

**Tabela 1** Localização e dados de análise de folhelhos da Formação Pimenteiras na borda oeste da Bacia do Parnaíba já existentes na literatura

ÁREA DE PESQUISA	COORDENADAS	AMOSTRA	COT(%)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3	Tmax (°C)	IH	IO	S	PESQUISA DORA
Área 1 - Km 399 BR- 153		94	2,72	0,15	3,52	-	420	109	44	-	Andrade, 2015
		95	2,38	0,07	0,98	-	407	36	94	-	
		96	3,13	0,14	7,74	-	425	219	38	-	
		97	2,57	0,1	5,1	-	423	176	53	-	
		6.1	0,98	0,01	1,08	0,68	436	110	69	0,09	Zambrano, 2017
	9º 25"	6.2	1,07	0,01	1,68	0,5	438	157	47	0,06	
	22,3"/48º	6.3	0,32	-	-	-	-	-	-	0,06	
	34" 20,5"	6.4	0,6	-	-	-	-	-	-	0,07	
		6.5	0,66	-	-	-	-	-	-	0,05	
		6.6	0,85	0,01	0,93	0,68	434	110	80	0,06	
		6.7	0,77	0,01	0,95	0,41	434	124	53	0,18	
		6.8	3,08	0,08	5,46	1,79	426	177	58	1,01	
		6.9	2,93	0,07	5,34	1,16	429	187	40	1,4	
		6.10	3,12	0,09	8,34	1,9	430	267	61	0,39	
	6.11	2,67	0,06	6,75	1,91	430	252	71	0,48		
Área 2 - TO-010	9º 46' 53"/47º	102	3,69	0,12	2,96	-	413	84	135	-	Andrade, 2015
	9º 46' 38,7"/47º	103	3,49	0,06	0,65	-	405	30	78	-	
	51' 46,1"										
	9º 45' 43,6"/47º	104	2,2	0,07	1,07	-	408	45	28	-	
Área 3 - Km 29 TO-010		3.1	1,11	0,03	1,11	0,37	424	100	33	0,7	Zambrano, 2017
		3.2	0,12	-	-	-	-	-	-	1	
		3.3	0,36	-	-	-	-	-	-	0,14	
		3.4	1,79	0,02	2,9	0,35	430	162	20	1,6	
		3.5	2,92	0,07	7,28	1,3	432	249	45	0,33	
		3.6	1,64	0,04	2,92	0,86	429	179	53	0,51	
	8º 53' 20"/47º	3.7	3,04	0,06	6,48	0,69	428	213	23	2,2	
	57' 35,6"	3.8	2,48	0,06	3,14	1,88	424	127	76	0,78	
		3.9	2,28	0,05	2,53	1,82	425	111	80	0,78	
		3.10	3,35	0,09	6,86	1,6	427	205	48	1,04	
		3.11	1,2	0,02	1,51	0,6	428	117	50	1,73	
		3.12	0,78	0,01	0,78	0,22	426	110	28	0,83	
		3.13	3,16	0,08	6,23	1,18	427	197	37	0,93	
		3.14	3,72	0,09	5,31	0,85	422	143	23	2,94	
		3.15	3	0,1	5,53	1,52	425	184	51	5,4	
		3.16	2,35	0,06	3,73	0,69	426	159	28	1,46	
		127	4,24	0,17	4,87	-	420	132	57	-	
		128	2,48	-	-	-	-	-	-	-	
TO-010/TO-020	8º 50' 40,2"/47º	125	1,21	0	0,83	-	431	79	35	-	Andrade, 2015
	53' 4,1" 8º 48" 41,7"/47º	124	3,75	-	-	-	-	-	-	-	
	47' 33,0"										
TO-010/TO-020	9º	9.1	1,26	0,03	0,86	0,8	429	78	73	0,7	Souza, 2019
	56'50,2"/47º	9.2	1,98	0,03	1,36	0,8	417	72	42	1,48	
	47º	9.3	1,82	0,03	2,28	1,04	430	130	59	0,78	
	59'15,5"	9.4	1,85	0,02	2,13	0,74	427	131	45	0,66	
		9.5	1,65	0,03	2,01	0,7	426	118	41	0,83	
		9.6	0,99	0,02	0,9	0,44	424	87	42	0,54	

Fonte: A autora, 2018.



A Tabela 2 apresenta alguns resultados de análises de geoquímica orgânica e biomarcadores aromáticos de amostras realizadas por Souza e colaboradores (2019). Esses autores classificaram o potencial gerador a partir de suas amostras como pobre e potencial para geração para gás, predominância do querogênio tipo II e III, características indicativas de imaturidade para todas as amostras de rocha. As análises também demonstraram uma predominância de matéria orgânica provenientes de fontes terrestres. O potencial gerador foi classificado, a partir das amostras, como pobre e potencial para geração para gás, predominância do querogênio tipo III, características indicativas de imaturidade para todas as amostras de rocha. As análises também demonstraram uma predominância de matéria orgânica provenientes de fontes terrestres.

**Tabela 2** Resultados de COT, enxofre total, Isótopos de carbono e pirólise Rock Eval nas amostras realizadas por Souza e colaboradores (2019) de folhelhos da formação Pimenteiras nas Bacia do Parnaíba

Amostra	COT(%)	S (%)	$\delta C^{13}$ (‰)	S1	S2	S3	Tmax(°C)	IH	IO	P/F	P/ n-C17	F/ n-C18	CPI
P9.1	1,26	0,7	27,78	0,03	0,86	0,8	429	78	73	1,6	0,54	0,45	1,38
P9.2	1,98	1,48	27,93	0,03	1,36	0,8	417	72	42	1,6	0,62	0,52	1,49
P9.3	1,82	0,78	27,89	0,03	2,28	1,04	430	130	59	2,2	0,55	0,33	1,58
P9.4	1,85	0,66	27,79	0,02	2,13	0,74	427	131	45	2,4	0,49	0,24	1,53
P9.5	1,65	0,83	27,68	0,03	2,01	0,7	426	118	41	2,7	0,45	0,24	1,27
P9.6	0,99	0,54	27,92	0,02	0,9	0,44	424	87	42	2,4	0,49	0,28	1,26

S<sub>1</sub>= mg HC/g rocha; S<sub>2</sub>= mg HC/ g rocha; S<sub>3</sub>= mg HC/g rocha; S<sub>3</sub>= mg CO<sub>2</sub>/ g rocha; IH= mg HC/g COT; IO= mgCO<sub>2</sub>/g COT;  $\delta^{13}C$ : razão isotópica de C; P/F:pristano/fitano; P/n-C17: pristano/n-C17; F/n-C18: fitano/n-C18; CPI:  $2 \cdot (n-C23 + n-C25 + n-C27 + n-C29) / n-C22 + 2 \cdot (n-C24 + n-C26 + n-C28) + n-C30$

Fonte: Souza e colaboradores, 2019.

Grande parte dos trabalhos relacionados à bacia do Parnaíba e estudos dos folhelhos da Formação Pimenteiras foram realizados na borda leste da bacia, onde se encontram rochas geradoras sob efeito de intrusivas e formação de hidrocarbonetos gasosos.

Abreu (2005) faz uma descrição detalhada dos componentes orgânicos presentes nos folhelhos da Formação Pimenteiras, bem como, dos parâmetros palinofaciológicos. Ao longo da seção estudada, a autora identificou e quantificou os componentes particulados da matéria orgânica, aplicando aos dados a determinação das tendências de proximalidade, distribuição, maturação térmica e inferências paleoambientais.

A região norte-central foi caracterizada por Trindade e colaboradores (2015), quando realizaram um estudo de paleoambientes através do estudo do querogênio a partir de um furo

de sondagem realizado na região constituído pelas formações Itaim (Pragian), Pimenteiras (Givetiano-Frasniano) e Cabeças (Fameniano).

Ponciano e colaboradores (2012) identificaram através do estudo de assinaturas tafonômicas de assembléias de microfósseis, o contato da formação Cabeças-Pimenteiras através do estudo dos ambientes deposicionais, na borda leste da Bacia.

Santos e Carvalho (2009) publicaram um trabalho narrando a história geológica e paleontológica de parte do território brasileiro compreendido pelos estados do Maranhão, Piauí e parte do Tocantins, Pará e Ceará, onde estão situadas as bacias sedimentares do Parnaíba, São Luís e Grajaú. Nele descreveram a paleontologia da Bacia do Parnaíba contribuindo para identificação de microfósseis da região. Este trabalho contribuiu com o Ano Internacional do Planeta Terra (AIPT), programa da Organização das Nações Unidas, realizado entre os anos de 2007 e 2009.

A dinâmica das placas tectônicas e a separação continental nos permitem o estudo e comparação da deposição sedimentar de outras bacias como auxílio à interpretação sedimentar já descrita na literatura.

Paris e colaboradores (1996) identificaram o limite Frasniano-Fameniano em La Serre (Montagne Noire, sul da França) através do bio-evento de quitinozoários. Segundo a autora, estes dados, confrontados com dados sedimentológicos e informações paleoecológicas documentam as relações entre a abundância anômala dos quitinozoários e a extinção em massa durante aquele período.

Em estudo da palinologia da Formação Chigua (Devoniano), na Cordilheira do Volcán, Província de San Juan na Argentina, Amenábar e colaboradores (2006) identificaram dentre os palinomorfos e a manifestação de alguns gêneros de algas ainda não tinham sido citados na literatura.

Pacheco e colaboradores (2004) realizou um estudo e caracterização palinológica, petrológica e geoquímica orgânica das formações Irati e Ponta Grossa na Bacia do Paraná, concluindo a grande potencialidade em geração de hidrocarbonetos na região.

Dessa forma, a caracterização geoquímica orgânica das amostras de rocha coletadas em afloramento associada ao estudo de palinofácies, permite uma interpretação efetiva do paleoambiente deposicional dos sedimentos, além da caracterização do potencial gerador.

O presente trabalho é formado por 5 capítulos. No Capítulo 1, intitulado “Introdução”, são apresentados: a) as considerações iniciais sobre a importância dos estudos geoquímicos; b) a localização e um breve histórico da área em estudo. No Capítulo 2, intitulado “Objetivos” são

apresentados os objetivos gerais e específicos desta pesquisa. O Capítulo 3, intitulado “Materiais e Métodos” são feitas descrições dos instrumentos e das técnicas analíticas aplicadas ao presente estudo. O Capítulo 4, como resultado desta pesquisa estão presentes dois trabalhos o primeiro intitulado “Paleoambiente Depositional de folhelhos da Seção Neodevoniana da Formação Pimenteiras, borda oeste da Bacia do Parnaíba”, apresenta uma proposta do artigo submetido a Revista *International Journal of Coal Geology*, onde são mostradas discussões a respeito dos resultados das análises de geoquímica orgânica de Carbono Orgânico Total (COT), pirólise Rock Eval, isótopos estáveis de carbono orgânico e biomarcadores saturados, e análise de palinofácies. Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizadas amostras de rocha de dois afloramentos localizados no Km 26 (13 amostras) e Km 35 (8 amostras) da rodovia TO-010, em Tocantins, borda oeste da Bacia do Parnaíba, onde foi possível identificar contato entre as Formações Pimenteiras e Cabeças, com o objetivo de estudar o paleoambiente deposicional de seção Neodevoniana da Formação Pimenteiras.

No Capítulo 5 constam as “Considerações Finais”. Em Apêndices são apresentados cromatogramas, tabelas e análises que complementam as discussões do Capítulo 4. No Apêndice A são apresentados cromatogramas e razões de biomarcadores saturados; Apêndice B são apresentadas fotomicrografias de componentes orgânicos em luz transmitida e fluorescente encontrados nas lâminas palinofaciológicas das amostras analisadas; Apêndice C estão apresentados trabalhos publicados em eventos científicos; Anexo 1 é mostrado a metodologia detalhada do isolamento do querogênio do Lepetro.

## 2 OBJETIVO

O objetivo geral da presente pesquisa é descrever o paleoambiente deposicional de amostras de folhelhos de afloramentos da porção superior da Formação Pimenteiras na borda oeste Bacia do Parnaíba.

São objetivos específicos:

- identificar componentes palinológicos individuais e suas proporções relativas;
- classificar os grupos e subgrupos do querogênio;
- avaliar o estado de preservação da matéria orgânica;
- avaliar o potencial gerador de hidrocarbonetos dos folhelhos da Formação Pimenteiras nos afloramentos estudados;
- avaliar a evolução térmica;
- classificar os ambientes deposicionais;
- correlacionar dados de palinofácies com a geoquímica orgânica.

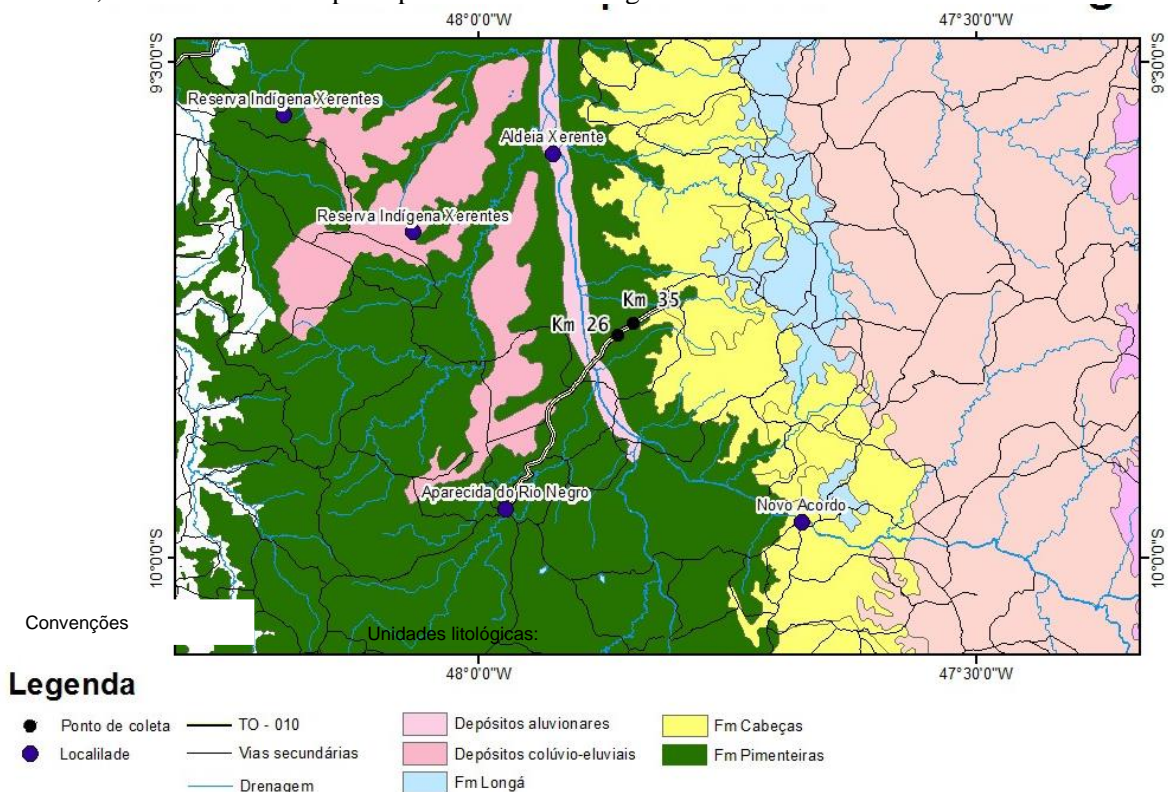
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos deste trabalho, foram utilizadas amostras de folhelhos negros de afloramentos da Formação Pimenteiras na borda oeste da Bacia sedimentar do Parnaíba, na região do Tocantins. Para a realização das análises foram utilizados os laboratórios do LEPETRO - Centro de Excelência em Geoquímica do Instituto de Geociências e o Laboratório de Isótopos Estáveis (LISE) no Instituto de Física, ambos da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As amostras analisadas foram coletadas no afloramento situado nos Km 26 e Km 35 ao longo da rodovia estadual TO-010 no Município Aparecida do Rio Negro – Palmas e Km 35–TO-010 (Figura6).

**Figura6-** Localização dos pontos amostrais em afloramentos da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba, TO-010 no Município Aparecida do Rio Negro – Palmas – TO



Fonte: A autora, 2018.

O primeiro ponto de coleta das amostras analisadas foi realizado no Km 26, próximo ao Rio do Sono, com coordenadas 9°46'30,28"/ 47°51'34,75" e altimetria de 313m. O segundo ponto de coleta de amostras foi no Km 35, com coordenadas 9°45'46,72"/ 47°50'36,95", com altimetria de 277 m.

### 3.2 AMOSTRAGEM E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras analisadas neste trabalho foram coletadas em excursão de campo realizada em julho de 2018. No primeiro ponto, foi realizada coleta de forma sistemática, totalizando 13 amostras em perfil vertical, com espaçamentos laterais e verticais variáveis (Figura 7). No segundo ponto, foram coletadas 8 amostras também em perfil vertical, com espaçamentos verticais e laterais variáveis (Figura 8).

Para a coleta de amostra mais representativa foi aberta uma trincheira, evitando coleta de amostras expostas ao intemperismo físico e químico. As amostras foram envolvidas em papel alumínio, acondicionadas em sacos de algodão devidamente identificados e foram levadas para análise no LEPETRO - Centro de Excelência em Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (IGEO/UFBA).

Para que os objetivos propostos neste trabalho fossem alcançados, foram realizadas análises referentes a técnicas de palinofácies e geoquímica orgânica, tendo como base um total de 21 amostras de dois afloramentos de rochas geradoras de hidrocarbonetos pertencentes à Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba.

### 3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Parte da rocha foi selecionada a partir de uma avaliação física (cor e textura) para triagem de amostras mais representativas do folhelho originalmente depositado, evitando raízes, possíveis contaminantes e partes oxidadas da rocha. Posteriormente foram maceradas em cadinho de ágata e peneiradas para análises palinológica e geoquímicas (COT, Pirolise Rock-Eval, biomarcadores e isótopos de carbono).

**Figura 7-** Posicionamento das amostras coletadas, KM 26, ponto de amostragem em afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras

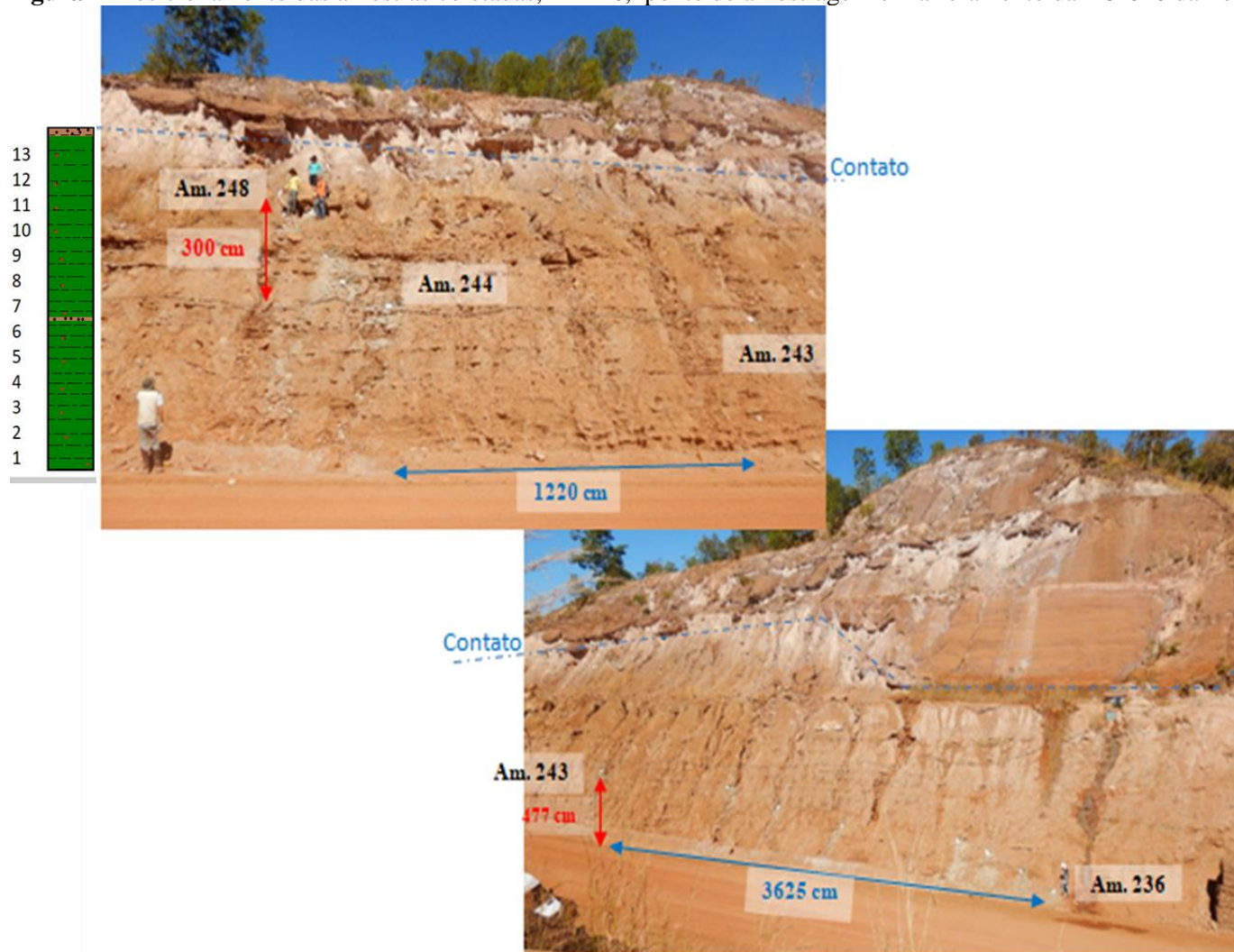
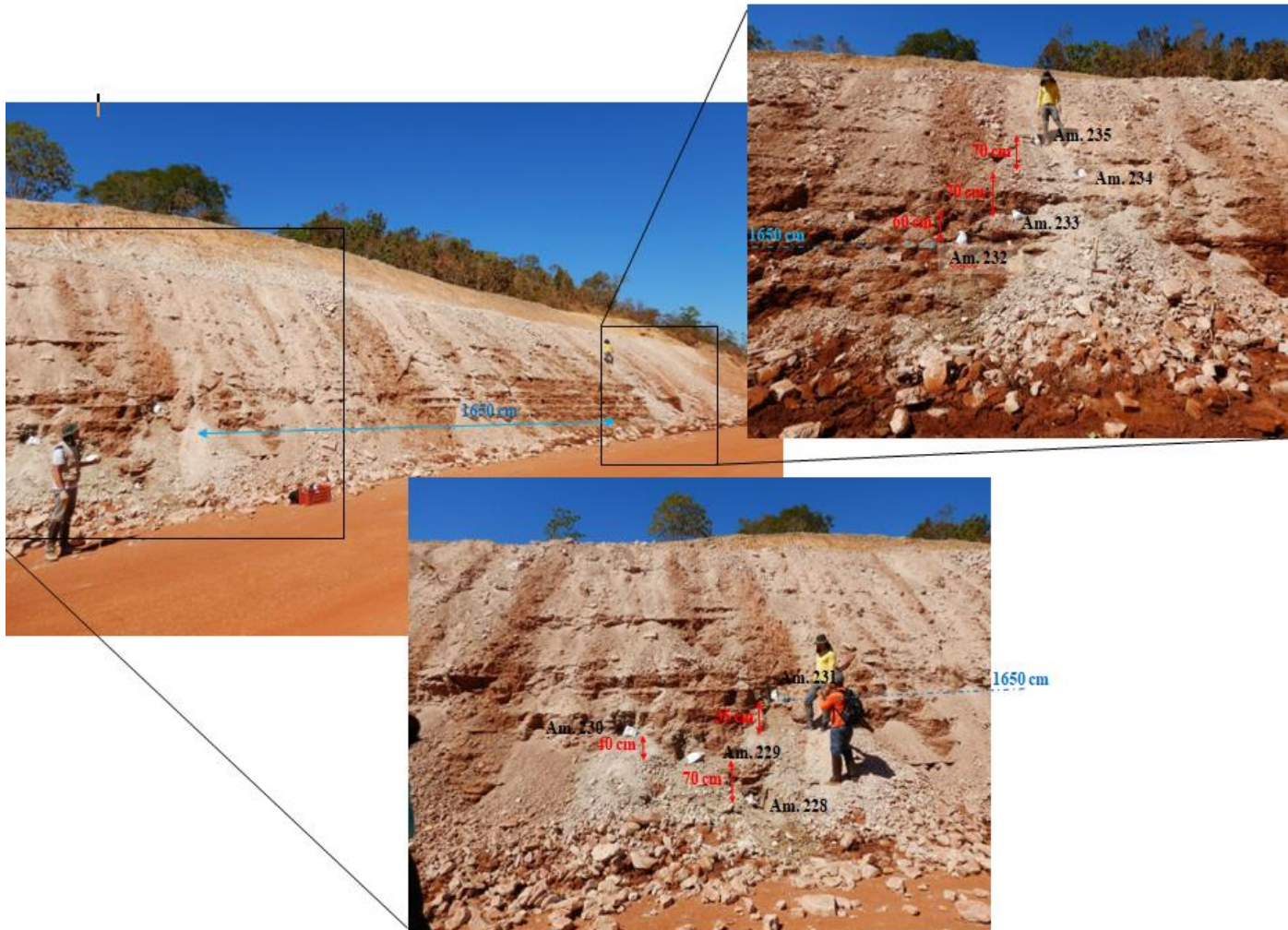


Foto: A autora, 2018.

**Figura 8-** Posicionamento das amostras coletadas do segundo ponto de amostragem, KM 35, em afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras



Fonte: A autora, 2018.



### 3.4 ISOLAMENTO DO QUEROGÊNIO

Para a separação do querogênio que estava contido na matriz mineral, foram utilizados os Ácidos clorídrico (HCl), para eliminação de carbonatos e fluorídrico (HF), para eliminação de silicatos. Após os ataques ácidos, o querogênio foi peneirado em malha de 10 $\mu$ m e transferido para um tubo Falcon de 50 mL e centrifugados a 700rpm por 20min. Após a decantação o excesso de água do recipiente foi retirado e adicionado ZnCl<sub>2</sub> com densidade entre 1,95 e 2,00 g/cm<sup>3</sup>. Esse processo foi repetido duas vezes. Ao final do tratamento, formou-se um anel de querogênio, que foi transferido para um novo tubo Falcon e avolumado com álcool comercial. A solução foi centrifugada a 600 rpm por 5 min para a remoção do álcool e ZnCl<sub>2</sub>. Após etapas de neutralização da solução, o querogênio foi peneirado em malha de 10 $\mu$ m com água destilada para a eliminação de partículas pequenas.

#### 3.4.1 Preparação de lâminas

Duas gotas do querogênio homogeneizado foi pipetada do tubo e colocado sobre a lamínula. Em seguida, adicionou-se uma gota de solução de goma de acácia diluída e uma gota de água destilada sobre a lamínula. O material foi aquecimento em placa a 40°C, para secagem. Em uma lâmina foi colocado Entellan e a lamínula com o querogênio. A avaliação e análises das lâminas foram realizadas e microscópio Zeiss modelo A2m. A metodologia completa, bem como o tratamento de resíduos, encontra-se no Anexo I.

### 3.5 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA

As 21 amostras de folhelhos coletadas da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba foram submetidas às técnicas de análises ópticas sob luz branca transmitida (medidas do Índice de Coloração de Esporos – ICE, análise qualitativa da matéria orgânica e avaliação do querogênio) e luz fluorescente (avaliação da qualidade do querogênio).

Na contagem de componentes orgânicos, para caracterização de paleoambiente, são identificados 300 ou mais componentes com tamanho superior à de 10 $\mu$ m. Considerando

aqueles que ficarem centralizados no cruzamento da escala da ocular na objetiva de 20x, evitando as extremidades das lâminas, seguindo a metodologia de Tyson (1995).

Para confirmação da identificação do item, também é utilizada a luz fluorescente do microscópio. A identificação e contagem dos componentes da matéria orgânica foram realizadas utilizando objetivas de 10, 20 e 50x, com apoio de uma ficha de contagem, adaptada ao tipo de estudo e palinomorfos específicos da idade de deposição da formação em estudo.

### 3.6 TÉCNICAS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA

As análises de geoquímica orgânica realizadas neste trabalho foram COT, pirólise Rock-Eval, isótopos de carbono e biomarcadores saturados.

#### 3.6.1 Carbono Orgânico Total (COT)

1g das amostras descarboxatadas foram levadas à combustão (950°C) em um analisador elementar da marca LECO 628CN.

#### 3.6.2 Pirólise de Rock-Eval

Esta análise foi realizada em aproximadamente 1g de amostra de rochas pulverizadas. O método empregando um analisador modelo *Rock Eval 6* apresenta uma rampa de temperatura de 300 até 600°C a 25 °C/min em atmosfera de nitrogênio, com detector infravermelho (FID) que identifica e registra os picos dos hidrocarbonetos livres contidos na rocha (S<sub>1</sub>), o potencial gerador de hidrocarbonetos (S<sub>2</sub>) e a temperatura máxima (T<sub>max</sub>) em que ocorre o craqueamento do querogênio.

#### 3.6.3 Isótopos de Carbono Orgânico

Aproximadamente 0,02g das amostras descarboxatadas foram colocadas em cápsulas de estanho e enviadas para o Laboratório de Isótopos Estáveis (LISE) da UFBA. A análise foi realizada em espectrômetro de massas para razão isotópica (Isotope Ratio Mass Spectrometer – IRMS). A notação  $\delta^{13}\text{C}$  é usada para expressar as razões dos isótopos  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Os dados são apresentados com o desvio do padrão internacional PDB por mil (‰).

$$\delta = [(Ra - Rp) / Rp] * 103$$

ou

$$\delta = [(Ra / Rp) - 1] * 103$$

Sendo *Ra* à razão isotópica <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C da amostra e *Rp* do padrão.

### 3.6.4 Biomarcadores Saturados

Para a extração da matéria orgânica solúvel (betume) do querogênio foi utilizado 50g de amostras de rocha pulverizada via Extração Acelerada com Solventes (ASE). O solvente utilizado foi o diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), sob pressão 1500psi e 150°C. Para a remoção do enxofre contido nas amostras, utilizou-se fios de cobre ativados (SANDERS et al., 1995; JIN et al., 2007).

O extrato foi filtrado em Sulfato de Sódio e posteriormente concentrado em rotoevaporador. O fracionamento da fração saturada foi realizado em colunas de vidro preenchidas com 1,5 g sílica gel e como fase móvel, o hexano. O extrato foi transferido para vails e tratados com peneira molecular para extração de alcanos leves. Em seguida, as amostras foram analisadas no cromatógrafo gasoso Agilent 7890B acoplado ao espectrômetro de massas (GC-EM) Agilent DSM 5977A, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O hélio foi empregado como gás de arraste com fluxo de 1 mL/1 µL e pressão constante de 30 psi. A concentração da fração saturada injetada foi de 0,1 mg amostra/1 µL de hexano, volume de injeção 1 µL e aquecida a 60°C até 310°C com rampa de aquecimento de 2°C/min. Nesses extratos foram identificados os biomarcadores através do monitoramento dos íons *m/z* 217 (esteranos), *m/z* 191 (triterpanos) e *m/z* 259 (poliprenoides tetracíclicos).

### 3.7 APRESENTAÇÃO DE TEXTO CIENTÍFICO

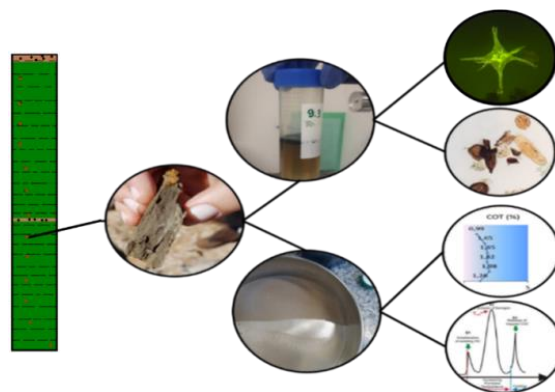
Com os resultados das pesquisas realizadas e dados analíticos obtidos no desenvolvimento deste projeto de pesquisa será submetido o artigo denominado de “Paleoambiente deposicional de folhelhos da seção Neodevoniana da Formação Pimenteiras, borda oeste da Bacia do Parnaíba”, para a revista International Journal of Coal Geology. Neste artigo serão correlacionados resultados de análises de geoquímica orgânica de COT, pirólise de Rock-Eval, biomarcadores saturados e isótopos de carbono orgânico com os dados da palinologia obtidos.

#### 4 PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS DA BORDA OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL

##### RESUMO

Os folhelhos devonianos depositados na idade do Frasniano da Formação de Pimenteiras são ricos em matéria orgânica, foram depositados em ambiente marinho e se constituem na principal rocha geradora da Bacia do Parnaíba. Este trabalho tem como objetivo caracterizar o paleoambiente deposicional da Formação Pimenteiras com base no estudo de Geoquímica e Palinofácies. Foram coletadas 21 amostras de rocha em um afloramento, próximo ao município de Aparecida do Rio Negro, na borda oeste da Bacia, Estado do Tocantins, onde pode-se observar o aspecto estratigráfico do contato entre a Formação Cabeças (Fameniano) e Pimenteiras (Frasniano). Os teores de carbono orgânico total (COT) variaram de 0,21 a 2,43 % e os resultados da pirólise Rock Eval indicam que o querogênio predominantemente dos tipos II e III, com potencial gerador de hidrocarbonetos (S2) variando de pobre a médio (0,41-6,13 mgHC/g rocha), baixa concentração de hidrocarbonetos livres (S1) e Tmax variando de 421 - 430°C, indicando imaturidade térmica para a geração de petróleo. O estudo de palinofácies permitiu identificar e quantificar os componentes particulados da matéria orgânica, bem como, a sua variação vertical e lateral ao longo da seção em estudo, na qual foram identificados componentes dos grupos de palinomorfos, fitoclastos e matéria orgânica amorfa (MOA). Algumas amostras com alto percentual de MOA sugerem um ambiente deposicional marinho de baixa energia com alto potencial de preservação. Outras demonstram um paleoambiente de maior energia, com maior contribuição da matéria orgânica continental e/ou menor quantidade de MOA. Um número considerável de prasinófitas dos gêneros *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosphaeridia*, *Tasmanites*, *Hemiruptia* e *Maranhites* foram identificadas, sugerindo as superfícies da inundação possivelmente da idade do Frasniano. As amostras apresentam variação dos componentes orgânicos, sendo que algumas delas indicam um aumento da contribuição de componentes orgânicos terrestres, caracterizando regressões marinhas, e outras amostras, sugerem transgressões marinhas, com o aumento de prasinófitas e acritarcas. A razão dos isótopos de carbono orgânico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) com valores variando entre -25,9 a -29,5 ‰, os biomarcadores saturados com distribuição dos esteranos regulares C27-C28-C29, também sugerem uma alternância no “input” da matéria orgânica, que foi predominantemente terrestre com influência marinha.

**Palavras-Chave:** Geoquímica orgânica, palinofácies, paleoambiente deposicional, Devoniano, Formação Pimenteiras



Resumo gráfico:

## ABSTRACT

The Devonian shales (Frasniano) of the Pimenteiras Formation are rich in organic matter, were deposited in the marine environment and are constituted in the main rock generating the Basin of Parnaíba (RODRIGUES, 1995). The objective of this work is to characterize the depositional paleoenvironment of the Pimenteiras Formation based on the study of Geochemistry and Palynofacies. Pray collected 21st of the samples of rock in an outcrop, near the Aparecida do Rio Negro, on the western edge of the basin, on Tocantins state, where you can observe the stratigraphic aspect of the contact between the Cabeças Formation (Famennian) Pimenteiras Formation (Frasnian). The total organic carbon (TOC) contents ranged from 0.21 to 2.43% and the pyrolysis Rock Eval classified the kerogen as predominantly of types I and II with potential hydrocarbon generator (S2) ranging from poor to medium (0.41 - 6.13 mgHC/g rock), low concentration of free hydrocarbons (S1) and Tmax varying from 421 to 430 °C, indicating thermal immaturity for the generation of petroleum. The study of palynofacies allowed the identification and quantification of the particulate components of organic matter, as well as their vertical and lateral variation along the section under study, in which components of the palynomorphs groups were identified, phycoclasts and amorphous organic matter (MOA). Some samples with high percentage of MOA suggest a low energy marine depositional environment with high preservation potential. Others demonstrate a low-sea paleoenvironment, with greater contribution of continental organic matter. A considerable number of prasinophytes of the genus *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosphaeridia*, *Tasmanites*, *Hemiruptia* and *Maranhites* were identified, indicating the flood surfaces possibly of the Frasnian age. The samples present variation of the organic components, and some of them indicate an increase in the contribution of terrestrial organic components, characterizing marine regressions, and other samples, suggest Marine transgressions, with the increase of prasinophytes and acritarchs. The isotope ratio of organic carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) with values ranging from -25.9 to -29.5 ‰, the saturated biomarkers with distribution of the regular steranes C27-C28-C29, also suggest an alternation in the "input" of organic matter, which at certain times was predominantly terrestrial, in others with marine influence .

**Key words:** Organic geochemistry, palynofacies, depositional paleoenvironment, Devonian, Pimenteiras Formation

## 4.1 INTRODUÇÃO

A caracterização da matéria orgânica contida em ambientes de deposição é importante para diversas áreas do conhecimento e utiliza técnicas de geoquímica e microscopia associadas para determinação de suas fácies (MENEZES et al., 2008). A geoquímica orgânica é uma ferramenta que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, migração, acumulação, exploração e produção de hidrocarbonetos.

O estudo das palinofácies possibilita a caracterização da matéria orgânica dispersa, identificando o tipo e a qualidade do querogênio das amostras de rocha. A palinologia se ocupa do estudo de microestruturas e microrganismos fósseis de paredes orgânicas quimicamente resistentes (TRAVERSE, 1996; BROWN, 2008). Tyson (1995) afirma que isso requer o estudo

dos fatores ambientais, geomicrobiológicos e biogeoquímicos, processos ecológicos e sedimentológicos, geoquímicos e físicos que determinam a modificação da matéria orgânica durante a sua incorporação na geosfera.

A bacia sedimentar do Parnaíba localiza-se no nordeste do Brasil em maior proporção e ocupa aproximadamente 600.000 Km<sup>2</sup> e possui uma espessura de coluna sedimentar de cerca de 3.500 m e é distribuída nos Estados do Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia e Ceará (VAZ, 2007). Os folhelhos devonianos (Frasniano) da Formação de Pimenteiras alcançam espessuras superiores a 500 m, apresentando isólitos de até 60 m e teores de COT considerados médios a ricos e se constituem na principal rocha geradora da Bacia do Parnaíba. Foram depositados em ambiente marinho anóxico e, apresentam baixas resistividade e densidade (RODRIGUES, 1995).

Os estudos realizados na bacia ainda são escassos principalmente no que diz respeito a caracterização do paleoambiente deposicional dos sedimentos, sobretudo na borda oeste, foco deste trabalho. Estudos realizados, indicam intervalos enriquecidos em matéria orgânica bem preservada, com moderado a alto potencial para a geração de hidrocarbonetos (ABREU, 2005; VAZ et al., 2007; TRINDADE et al., 2015; ZAMBRANO et al., 2017). De acordo com Zambrano e colaboradores (2017), a composição da formação reflete as inundações marinhas mais extensas do Fanerozóico da América do Sul. O início do ciclo transgressivo/regressivo de idades Eoefeliana e Eogivetiana é compreendida pela Formação Itaim, na parte basal e média da Formação Pimenteiras e a parte inferior da Formação Cabeças, ocorrem folhelhos pretos, ricos em matéria orgânica, segundo Rodrigues (1995).

A avaliação da caracterização da matéria orgânica da Formação Pimenteiras visa ampliar os conhecimentos da evolução do ambiente de deposição sedimentar e do potencial de geração de hidrocarbonetos da Bacia do Parnaíba. Desta forma, os estudos ganham motivações além dos interesses acadêmicos e revelam a importância de se entender a interação das áreas de pesquisa para o mercado de exploração de petróleo.

Este trabalho visa o estudo do paleoambiente de deposição da rocha geradora da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba, em afloramentos localizados no estado de Tocantins, ao longo da rodovia TO-010, através de análises geoquímicas e de palinofácies.

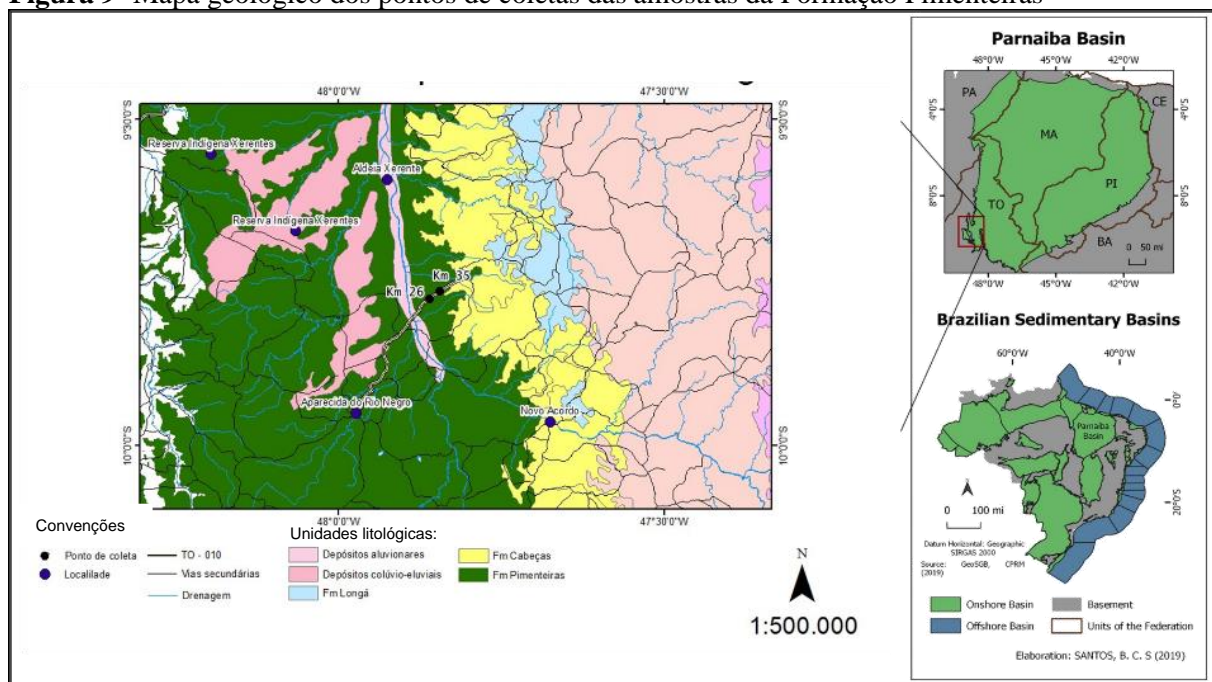
## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras analisadas foram obtidas em afloramento situados dos Km 26 e Km 35 da rodovia TO-010, no estado de Tocantins. A metodologia baseou-se na avaliação de dados palinofaciológicos e de geoquímica orgânica para determinar o paleoambiente deposicional dos folhelhos.

### 4.2.1 Área de estudo

As amostras analisadas foram provenientes do afloramento situado ao longo da rodovia estadual TO-010 no Município Aparecida do Rio Negro – Palmas – TO. As amostras foram coletadas no Km 26 da margem do Rio do Sono, onde inicia a estrada de terra com coordenadas  $9^{\circ}46'30,28''$  /  $47^{\circ}51'34,75''$ , o local apresenta altimetria de 313 m e no Km 35, com coordenadas  $9^{\circ}45'46,72''$  /  $47^{\circ}50'36,95''$  (Figura 9), com altimetria de 277 m, em um provável contato entre as Formações Pimenteiras e Cabeças.

**Figura 9-** Mapa geológico dos pontos de coletas das amostras da Formação Pimenteiras

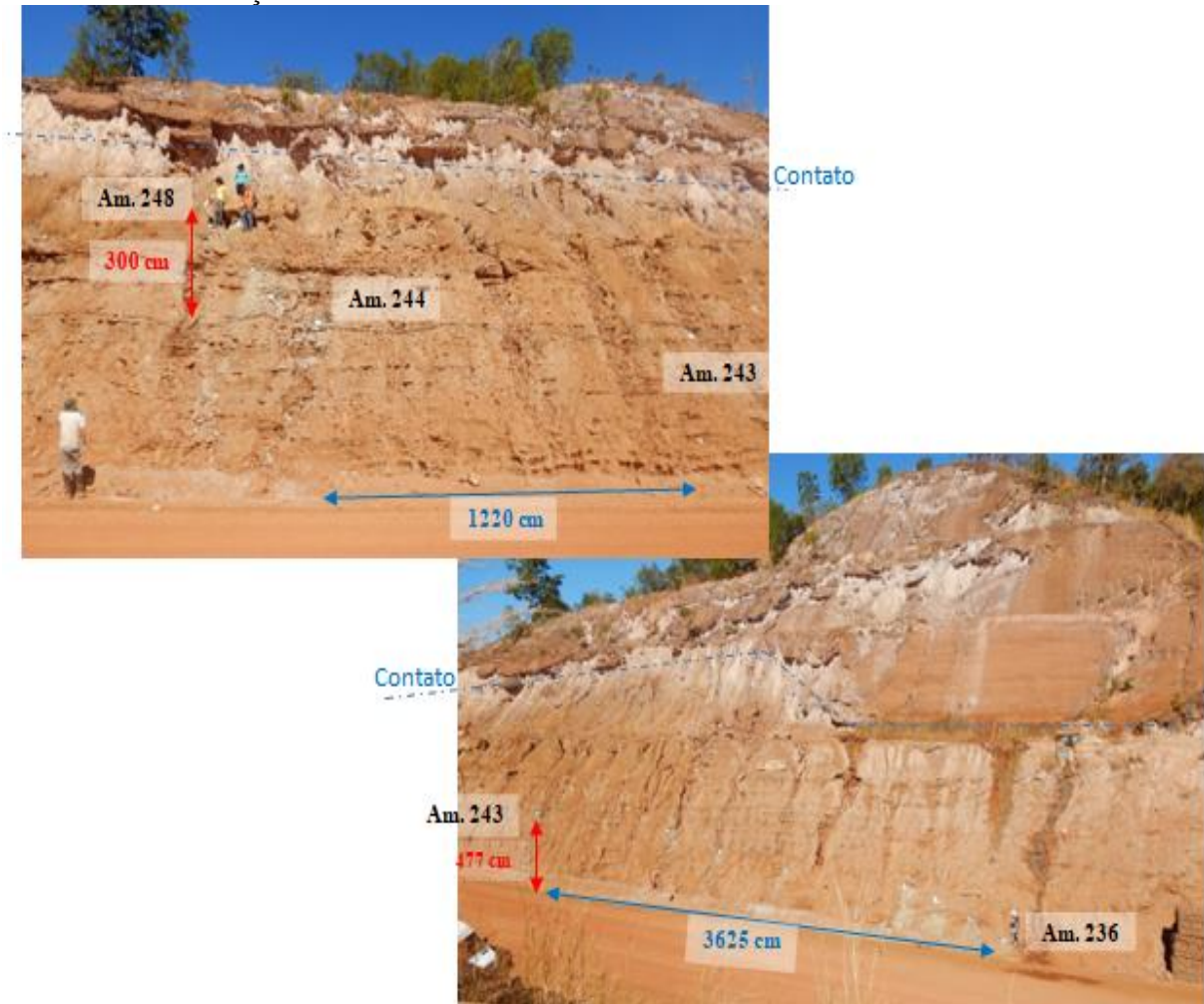


Fonte: A autora (2019)

A amostragem se deu em julho de 2018 e a coleta foi realizada com espaçamentos variáveis entre as amostras, para uma análise minuciosa do local. Assim, no afloramento do Km

26 e Km 35 foram coletadas 13 e 8 amostras, respectivamente, em perfil vertical, com espaçamentos laterais e verticais variáveis (Figura 10 e 11).

**Figura 10-** Posicionamento das amostras coletadas no primeiro ponto de amostragem em afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras no KM 26

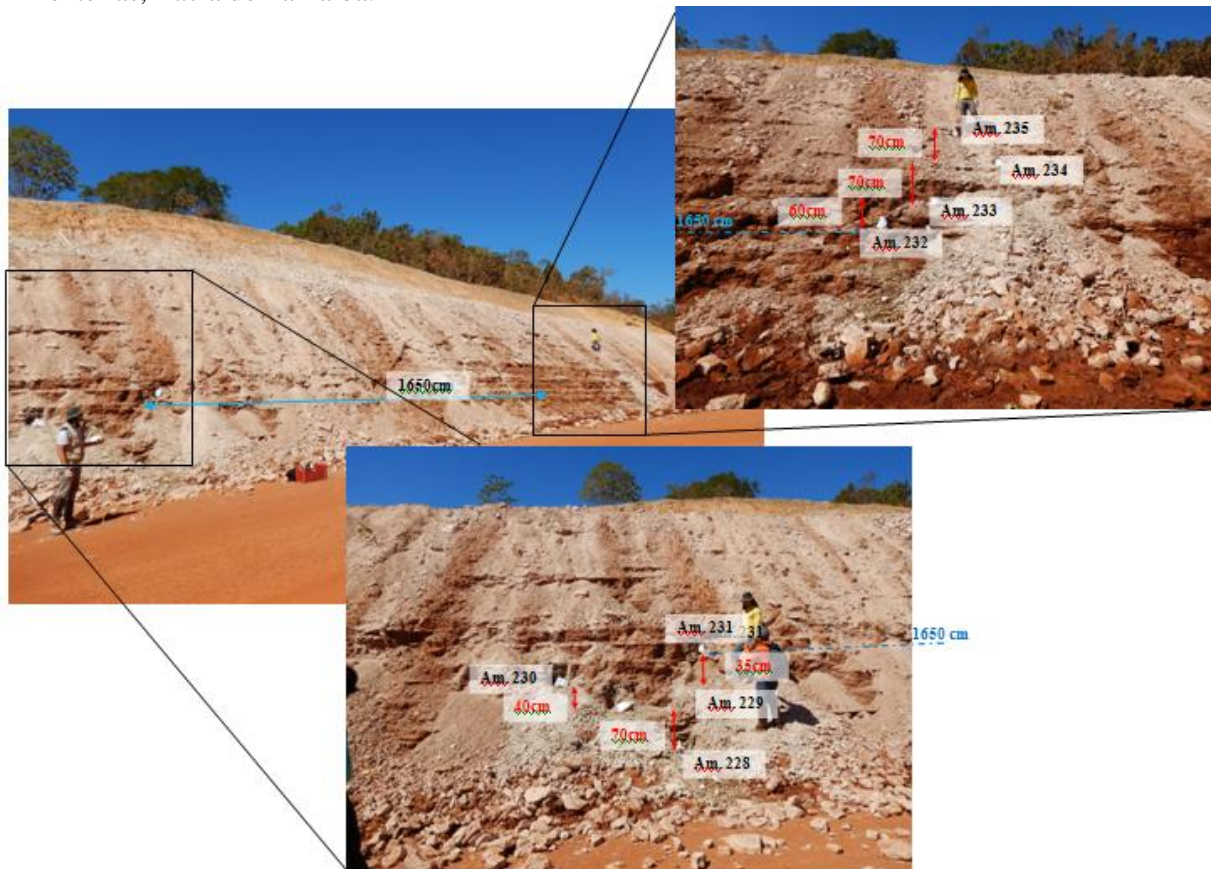


Fonte: A autora (2019).

As amostras foram envolvidas em papel alumínio e acondicionadas em sacos de algodão devidamente identificados e foram levadas para análise no LEPETRO – Excelência em Geoquímica: Petróleo, Energia e Meio Ambiente no Instituto de Geociências (IGEO) pertencente à Universidade Federal da Bahia (UFBA).



**Figura 11-** Posicionamento das amostras coletadas do segundo ponto de amostragem da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba.



Fonte: A autora (2019).

#### 4.2.2 Técnicas de Palinofácies

Inicialmente parte da rocha foi selecionada a partir de uma avaliação física de cor e textura para seleção de amostras representativas do folhelho depositado originalmente, evitando raízes, possíveis contaminantes e partes oxidadas da rocha, posteriormente passou por um tratamento físico de maceração e peneiração.

Para as análises de microscopia foi feito o isolamento do querogênio, que consiste em separar o querogênio que estava contido na matriz mineral. Para isto, foram utilizando os ácidos clorídrico (HCl), para eliminação de silicatos e fluorídrico (HF), para eliminação de silicatos. Após o querogênio isolado, foram preparadas as lâminas organopalinológicas, para as análises microscópicas, seguindo a metodologia adaptada de Tyson (1995).

Todas as 21 amostras coletadas de folhelhos da Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba foram submetidas às técnicas de análises ópticas de sob luz branca transmitida

(medidas do Índice de Coloração de Esporos – ICE, análise qualitativa da matéria orgânica e avaliação do querogênio) e luz fluorescente (avaliação da qualidade do querogênio).

As medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE) deste trabalho foram realizadas sobre lâminas organopalinológicas em microscopia de luz branca transmitida. Foram identificados 30 espécimes de esporos com aspectos morfológicos semelhantes. Para isto, foi utilizado um microscópio Zeiss modelo A2m, com lâmpada halogênica de 100 w (12V) e de mercúrio, com aumentos de 10x, 20x, 50x acoplados a um computador. As fotomicrografias foram obtidas, com o auxílio de uma câmera digital AxioCam MRc acoplada ao microscópio.

Para a contagem dos componentes orgânicos foram identificados 300 ou mais componentes com tamanho superior à de 10 $\mu$ m, considerando aqueles que ficavam centralizados no cruzamento da escala da ocular na objetiva de 20x, evitando as extremidades das lâminas, seguindo a metodologia de Tyson (1993).

#### **4.2.3 Técnicas de Geoquímica**

As análises de geoquímica realizadas neste trabalho foram COT e Pirólise de Rock-Eval, isótopos de Carbono e Biomarcadores Saturados.

Para realização da análise de carbono orgânico total foi necessária a realização do procedimento de descarbonatação, a fim de remover os possíveis carbonatos presentes na amostra. Neste procedimento as amostras foram pulverizadas e tratadas usando-se Ácido Clorídrico 6N, em seguida foram lavadas com água deionizada, para neutralização do meio e posterior secagem em estufa e dessecador.

As amostras descarbonatadas foram levadas à combustão (950°C) num analisador elementar da marca LECO 628CN.

Para a análise de Pirólise no Rock-Eval foi utilizada aproximadamente 1g de amostra de rochas pulverizadas que foram aquecidas de 300 até 600°C a 25 °C/min em atmosfera de nitrogênio, empregando um analisador Rock Eval-6, o qual possui um detector infravermelho que identifica e registra os picos dos hidrocarbonetos livres contidos na rocha (S1), o potencial gerador de hidrocarbonetos (S2), o CO<sub>2</sub> liberado pela matéria orgânica (S3) e a temperatura máxima em que ocorre a geração máxima de hidrocarbonetos na pirólise (T<sub>máx</sub>). Através dos valores de S2 e S3 são calculados os índices de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO), que auxiliam na classificação do querogênio.

As razões isotópicas de carbono das amostras foram determinadas no laboratório de Física Nuclear da UFBA. As análises foram realizadas em espectrômetro de massas para razão isotópica (isotope ratio mass spectrometer) ou IRMS, da marca Termo e modelo Delta V com aproximadamente 0,02g das amostras descarboxatadas e dispostas em cápsulas de estanho.

Para a obtenção do extrato orgânico dos folhelhos, para a análise de biomarcadores saturados 50g de amostras de rocha foram pulverizada em moinho de bolas e submetidas a extração, utilizando o método Extração Acelerada com Solventes (ASE) com o solvente diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), sob pressão 1500psi, 150°C e fios de cobre ativados nos recipientes de coleta para a remoção do enxofre contido nas amostras.

A fração de hidrocarbonetos saturados das amostras foram analisadas no cromatógrafo gasoso Agilent 7890B acoplado ao espectrômetro de massas (GC-EM) Agilent DSM 5977A, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). O hélio foi empregado como gás de arraste com fluxo de 1 mL/1  $\mu\text{L}$  e pressão constante de 30 psi. A concentração da fração saturada injetada foi de 0,1 mg amostra/1  $\mu\text{L}$  de hexano, volume de injeção 1  $\mu\text{L}$  e aquecida a 60 °C até 310 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min. Estas análises foram realizadas com o fim de se identificar os biomarcadores e avaliar suas feições, monitorando os íons m/z 217 (esteranos), m/z 191 (triterpanos) e m/z 259 (poliprenóides tetracíclicos e diasteranos)

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises das amostras contemplaram a avaliação quantitativa e qualitativa do querogênio, o potencial de geração de hidrocarbonetos, além da maturidade térmica dos folhelhos amostrados em afloramentos na borda Oeste da Bacia do Parnaíba.

#### 4.3.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval

Os teores de COT variam de 0,21 a 2,42%, que gera interesse para estudos da potencialidade de geração de hidrocarbonetos através da Pirólise Rock Eval (Tabela 3). A variação dos resultados entre as amostras, sugere uma mudança no nível de oxigenação do ambiente sedimentar. Tyson (1987) sugeriu a aparente falta de correlação entre a bioprodutividade e o teor de COT final da rocha sedimentar, entretanto, Pedersen & Calvert (1990), sustentam que a acumulação da matéria orgânica é primeiramente controlada pela

elevada bioprodutividade primária -e não pela anoxia da coluna d'água-, pela profundidade das águas e taxa de sedimentação.

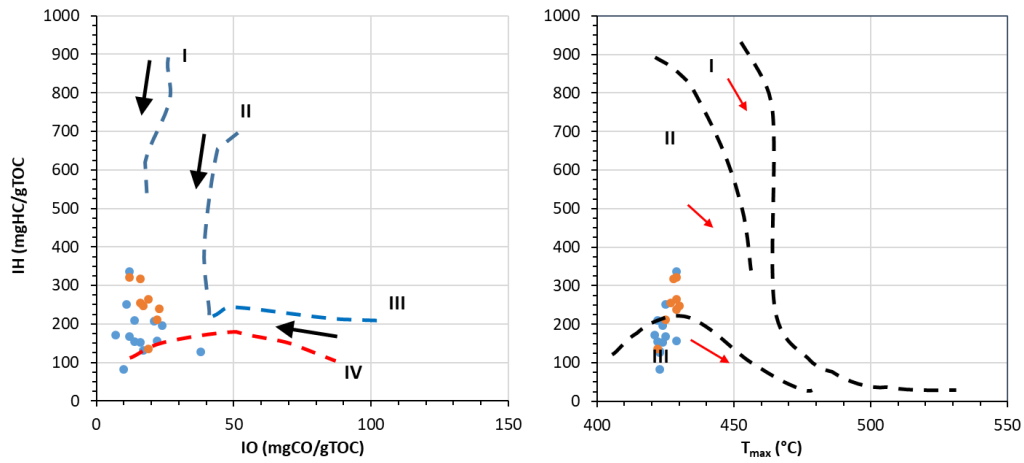
**Tabela 3-** Resultados das análises Geoquímicas Orgânicas de amostras de afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba

IDENTIFICAÇÃO	AMOSTRA	COT		PIRÓLISE				
		%C	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3	Tmáx (°C)	IH	IO
Km26	01	1,99	0,03	6,13	0,41	429	337	12
	02	2,02	0,04	5,02	0,24	425	251	11
	03	0,95	0,03	1,91	0,14	425	168	12
	04	0,83	0,03	1,22	0,36	423	127	38
	05	1,67	0,04	2,84	0,12	421	171	7
	06	1,75	0,05	3,8	0,25	422	209	14
	07	1,4	0,04	2,24	0,24	424	153	16
	08	1,31	0,04	1,86	0,24	423	131	17
	09	1,18	0,03	2,08	0,19	422	155	14
	10	0,47	0,02	1,47	0,15	424	207	21
	11	0,5	0,03	1,47	0,18	424	196	24
	12	0,21	0,01	0,08	0,11	429	157	22
	13	0,25	0,02	0,41	0,05	423	82	10
Km 35	01	2,43	0,03	5,52	0,21	429	321	12
	02	1,62	0,04	3,79	0,79	425	212	22
	03	1,18	0,03	3,65	0,9	429	264	19
	04	1,01	0,04	4,22	0,4	428	317	16
	05	0,78	0,02	2,73	0,68	429	239	23
	06	1,84	0,05	2,35	0,59	422	135	19
	07	1,45	0,03	3,97	0,4	430	248	17
	08	1,54	0,05	4,21	0,5	427	255	16

Fonte: A autora (2019).

Os dados de pirólise no Rock Eval, mostram que as amostras apresentam baixa concentração de hidrocarbonetos livres (S1) e baixo a médio potencial gerador de hidrocarbonetos (S2). Os valores de Tmáx indicam imaturidade para a geração de hidrocarbonetos (421 a 430°C). De acordo como os valores do Índice de Hidrogênio (IH) e do Índice de Oxigênio (IO), o querogênio presente nessas amostras pode ser classificado como predominantemente dos tipos II e III, provavelmente indicando input de matéria orgânica marinha e continental (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.2**).

**Figura 12-** Diagrama tipo Van Krevelen para as amostras coletadas nos pontos de amostragem da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba.

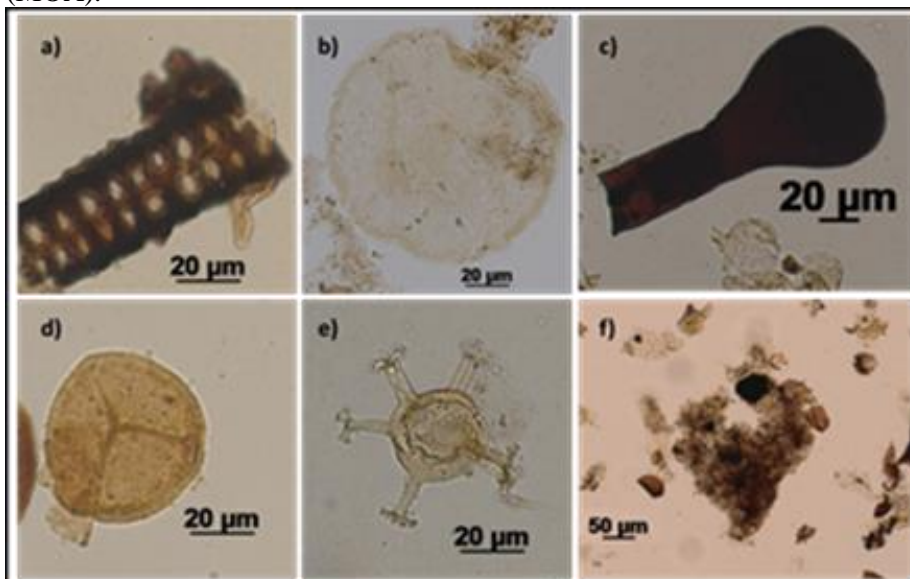


Fonte: Adaptado de Martins (2016).

#### 4.3.2 Palinofácies

A matéria orgânica das amostras estudadas apresentou um bom grau de preservação. Foram identificados nas amostras os grupos básicos da matéria orgânica, MOA, fitoclastos e palinomorfos (acritarcos, prasinófitas, esporomorfos, quitinozoários), e seus diversos subgrupos como: resinas, fitoclastos opacos e não opacos (avaliados também em relação ao grau de preservação) (Figura 13).

**Figura 13-** Componentes orgânicos particulados. a) Fitoclasto não opaco bioestruturado; b) Prasinófitas (Maranhites); c) Zoomorfo (quitinozoário); d) Esporomorfo; e) Acritarca; f) Matéria Orgânica Amorfa (MOA).



Fonte: A autora (2019).

Entretanto, nas amostras do afloramento do KM 35, foi observado a predominância de fitoclastos, variando entre 26 e 56% na maior parte das amostras, seguido de grande quantidade de palinórfos, 31 e 46% e de 9 à 30% de MOA (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

**Tabela 4-** Resultado percentual da contagem de componentes orgânicos das amostras de afloramento do KM 26 da TO-010, Formação Pimenteiras

		AFLORAMENTO KM 26												
Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	<b>MOA</b>	<b>11%</b>	<b>19%</b>	<b>14%</b>	<b>29%</b>	<b>34%</b>	<b>21%</b>	<b>26%</b>	<b>12%</b>	<b>11%</b>	<b>16%</b>	<b>23%</b>	<b>1%</b>	<b>0%</b>
<b>Fito clasto</b>	Opaco	5%	5%	4%	3%	1%	1%	1%	3%	1%	2%	1%	4%	4%
	Não Opaco	45%	36%	37%	29%	28%	44%	29%	38%	43%	31%	22%	26%	26%
	<b>Total</b>	<b>50%</b>	<b>41%</b>	<b>40%</b>	<b>32%</b>	<b>29%</b>	<b>45%</b>	<b>30%</b>	<b>41%</b>	<b>44%</b>	<b>33%</b>	<b>23%</b>	<b>31%</b>	<b>30%</b>
<b>Palino morfos</b>	Esporo	17%	22%	27%	10%	14%	16%	16%	22%	12%	10%	10%	24%	15%
	<i>Botryococcus</i>	0%	0%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Acritarca	8%	3%	4%	12%	13%	9%	8%	8%	16%	18%	19%	21%	36%
	Prasinófitas	14%	15%	13%	16%	8%	9%	20%	15%	16%	23%	21%	23%	19%
	Zoomorfo	0%	0%	0%	0%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	4%	0%	0%
	<b>Total</b>	<b>39%</b>	<b>40%</b>	<b>46%</b>	<b>39%</b>	<b>38%</b>	<b>35%</b>	<b>45%</b>	<b>46%</b>	<b>45%</b>	<b>51%</b>	<b>54%</b>	<b>68%</b>	<b>70%</b>

Fonte: A autora (2019).

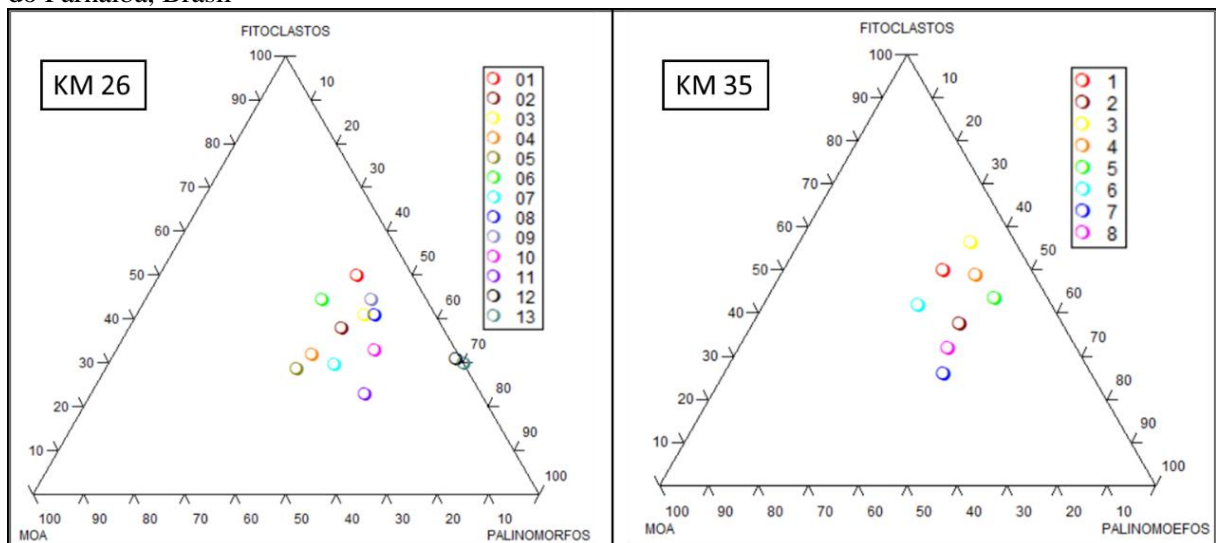
**Tabela 5-** Resultado percentual da contagem de componentes orgânicos das amostras de afloramento do KM 26 da TO-010, Formação Pimenteiras

		AFLORAMENTO KM 35							
Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8
	<b>MOA</b>	<b>18%</b>	<b>20%</b>	<b>9%</b>	<b>12%</b>	<b>11%</b>	<b>27%</b>	<b>30%</b>	<b>26%</b>
<b>Fito clasto</b>	Opaco	4%	1%	3%	5%	6%	3%	0%	0%
	Não Opaco	46%	35%	53%	43%	38%	39%	26%	32%
	<b>Total</b>	<b>50%</b>	<b>36%</b>	<b>56%</b>	<b>49%</b>	<b>44%</b>	<b>42%</b>	<b>26%</b>	<b>32%</b>
<b>Palino morfos</b>	Esporo	16%	19%	20%	20%	27%	9%	16%	16%
	<i>Botryococcus</i>	0%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Acritarca	8%	8%	3%	7%	8%	12%	12%	8%
	Prasinófitas	7%	15%	11%	11%	10%	9%	15%	17%
	Zoomorfo	0%	0%	0%	2%	1%	2%	1%	0%
	<b>Total</b>	<b>32%</b>	<b>44%</b>	<b>34%</b>	<b>39%</b>	<b>46%</b>	<b>31%</b>	<b>44%</b>	<b>42%</b>

Fonte: A autora (2019).

Os percentuais dos grandes grupos da matéria orgânica das amostras avaliadas também podem ser verificados nos diagramas ternários na **Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Autoreferência de indicador não válida.**4, nos quais é possível identificar menores concentrações de matéria orgânica amorfa e a presença de maiores concentrações de fitoclastos e palinomorfos.

**Figura 14-** Diagramas ternário ilustrando os principais grupos de componentes orgânicos quantificados nas amostras coletadas em afloramentos da Formação Pimenteiras na borda oeste da Bacia do Parnaíba, Brasil



Fonte: A autora (2019).

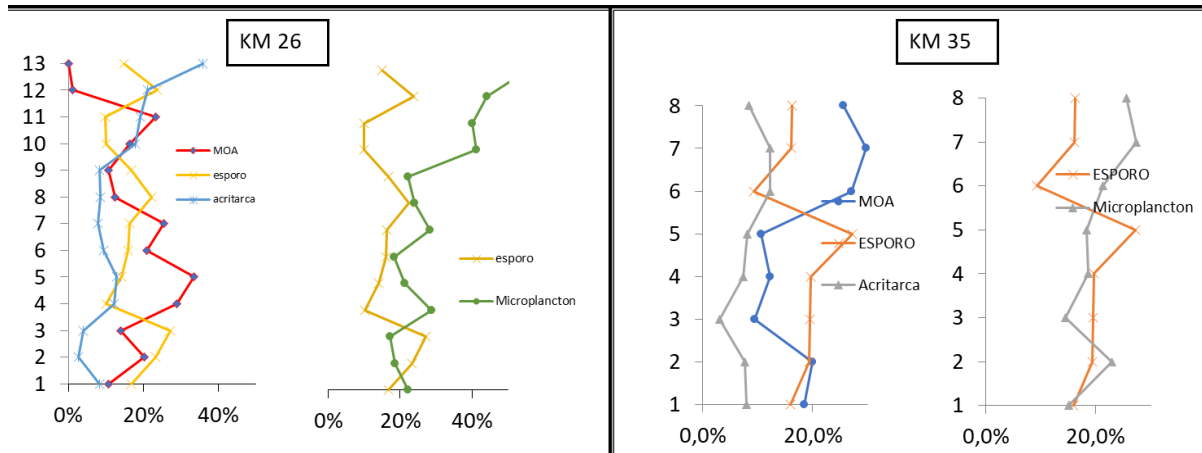
A MOA presente nas lâminas ocorre sob a forma de grumos ou dispersa, com coloração variando do castanho ao marrom e em sua maioria não apresentaram fluorescência. A matéria orgânica liptinítica (palinomorfos) está representada por uma grande variedade esporos e microplâncton (acritarcas e prasinófitas), este último com grande intensidade de fluorescência (variando de verde à amarela). A matéria orgânica lenhosa está representada em grande parte por fitoclastos não opacos, predominantemente por tecidos cuticulares.

A diversidade moderada de esporos, identificada em algumas amostras, é sugestiva de deposição de ambientes de proximidade à flora, caracterizando fácies de pro-delta, controladas por desembocaduras dos rios em direção à bacia (TYSON, 1993). Sua associação com elementos marinhos, como acritarcas, indica proximidade da costa e como consequência esses ambientes apresentam menores quantidades de matéria orgânica amorfa, como pode ser visualizado através da

Tabela 4 e da Tabela 5. Os esporos presentes nas amostras apresentaram baixo ou nenhum grau de fluorescência como pode ser observado nas imagens da visão geral das laminais adiante mais adiante (Figura 1818).

A abundância relativa de microplâncton (acritarcas + prasinófitas) está inversamente relacionada a esporomorfos (Figura 15) sendo um dos fatores que controlam a distribuição da matéria orgânica (TYSON, 1995).

**Figura 15-** Representação gráfica quantitativa dos grandes grupos de componentes orgânicos e microplâncton e esporomorfos das amostras da Formação Pimenteiras na borda oeste da Bacia do Parnaíba nos KM 26 e 35



Fonte: A autora (2019).

No afloramento do KM 35 fica evidente a maior contribuição terrestre nas amostras 1 à 6, com a inversão para maior contribuição marinha no topo do afloramento (Figura 16). Entretanto, no afloramento do KM 26 podem ser notadas sucessivas oscilações entre os componentes de origem marinha e terrestre.

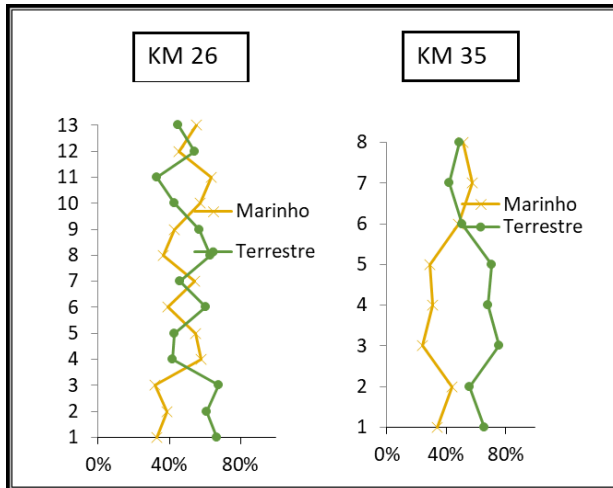
Andrade (2015), em seus estudos na região, fez uma datação por associações de esporos, prasinófitas e acritarcos e correlacionou os dados do paleoambiente e com a bioestratigrafia. No trabalho citado, a autora relata que durante Frasniano houve um expressivo aumento dos grupos constituintes do microplâncton, apontando assim, uma maior contribuição da matéria orgânica de origem marinha. Essas oscilações nos incrementos terrestres e marinhos justificam-se pelas variações no nível do mar ocorrido no período da deposição dos sedimentos (Figura 16).

O evento de inundação máxima ocorrido no Frasniano, também identificado por alguns autores, com o aumento abrupto de palinóforos marinhos ficou conhecido como “Maranhites Event” (DAEMON et al., 1967; RODRIGUES et al., 1995; PARIS et al., 1996; ANDRADE,



2015; TRINDADE et al., 2015). No presente trabalho um grande número de prasinófitas foram identificadas como pertencentes aos gêneros: *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosperidia*, *Tasmanites*, *Hemirruptia*, com destaque para o gênero *Maranhites*.

**Figura 16-** Representação gráfica da variação de componentes orgânicos de ambiente marinho e terrestre das amostras coletadas em afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras



Fonte: A autora (2019).

A fração lenhosa da matéria orgânica é predominantemente constituída por cutículas e tecidos de epiderme degradados e pseudoamorfizados. Em menor quantidade encontram-se os fitoclastos não degradados e os opacos que, de um modo geral, o não apresentaram fluorescência. Os tecidos cuticulares, de acordo com Batten (1973), são oriundas de fragmentos de folhas, associa-se fortemente com fácies lacustrinas e fluviodeltáica, fragmentos grandes, como encontrados nas amostras analisadas em ambos os afloramentos, são característicos de fácies de pro-delta.

A alta porcentagem de fitoclastos, como apresentada na amostra 1 do KM 26 (

Tabela 4) e nas amostras 1 e 3 do KM 35 (Tabela 5), estão relacionadas a condições deposicionais proximais. As condições oxidantes e a resistência dos tecidos depositados estão associadas ao transporte de pequenas distâncias, deposição em estuários, rios ou ambientes deltaicos, para onde as partículas foram transportadas (MENDONÇA FILHO et al., 2011). Quando encontrados em ambientes de águas profundas, essas partículas foram carregadas por correntes de turbidez, associado a flutuações sazonais na exposição da coluna de água, o que permite a exposição à oxidação subaérea ou durante o transporte (TYSON, 1993; TYSON, 1995). Por esta razão foi possível observar um aumento na contribuição do subgrupo dos

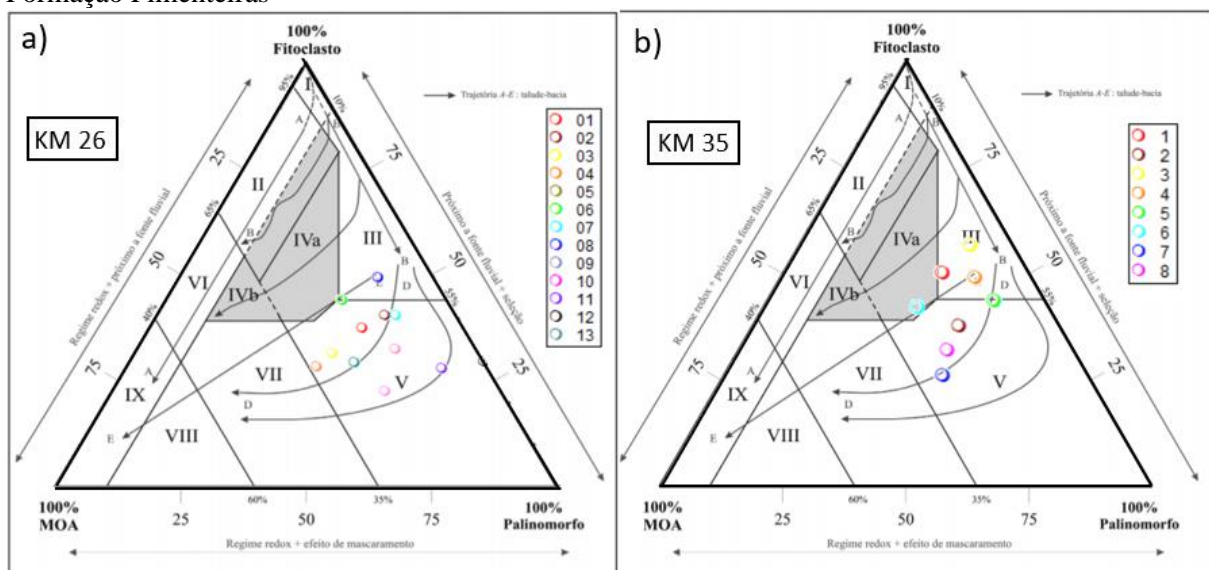
fitoclastos opacos, como por exemplo, nas amostras 12 e 13 do Km 26, que também apresentaram maiores quantidades de algas, indicando ambientes mais distais.

A Figura 17 ilustra um diagrama ternário proposto por Tyson (1995), em que o campo I do diagrama sugere uma bacia ou plataforma altamente proximal; o campo II, Bacia marginal disóxica-anóxica; III, Plataforma óxica heterolítica (“plataforma proximal”); IV, Transição plataforma-bacia; V, Plataforma óxica dominada por lama (“plataforma distal”); VI, Plataforma proximal subóxica-anóxica; VII, “Plataforma” distal disóxica-anóxica; VIII, Plataforma distal disóxica-óxica; IX, Bacia distal subóxica-anóxica/Plataforma carbonática/Marinho Restrito.

De acordo com a classificação feita pela autora, as amostras aqui analisadas sugerem três ambientes diferentes de deposição, apresentando-se nos campos III, IV e V do gráfico.

No campo III, amostras que apresentam características de plataforma óxica heterolítica (“plataforma proximal”) geralmente com baixa taxa de preservação de MOA e também com abundância de fitoclastos, relacionada à proximidade de fontes flúvio-deltaicas. O campo IV, de acordo com a autora, estão representadas as amostras depositadas em ambiente de transição plataforma-bacia, com abundância de fitoclastos, indicando proximidade da fonte fluvial. O campo V, caracteriza o maior número de amostras de ambos os afloramentos, depositadas em plataforma óxica dominada por lama (plataforma distal), com deposição de sedimentos em com baixa a moderada abundância de MOA (geralmente degradada), palinórfos abundantes (Figura 17).

**Figura 17-** Diagrama ternário adaptado de Tyson (1995) com indicativo do paleoambiente deposicional da matéria orgânica), contendo as amostras dos afloramentos: KM 26 (a) e KM 35 (b), estudados na Formação Pimenteiras

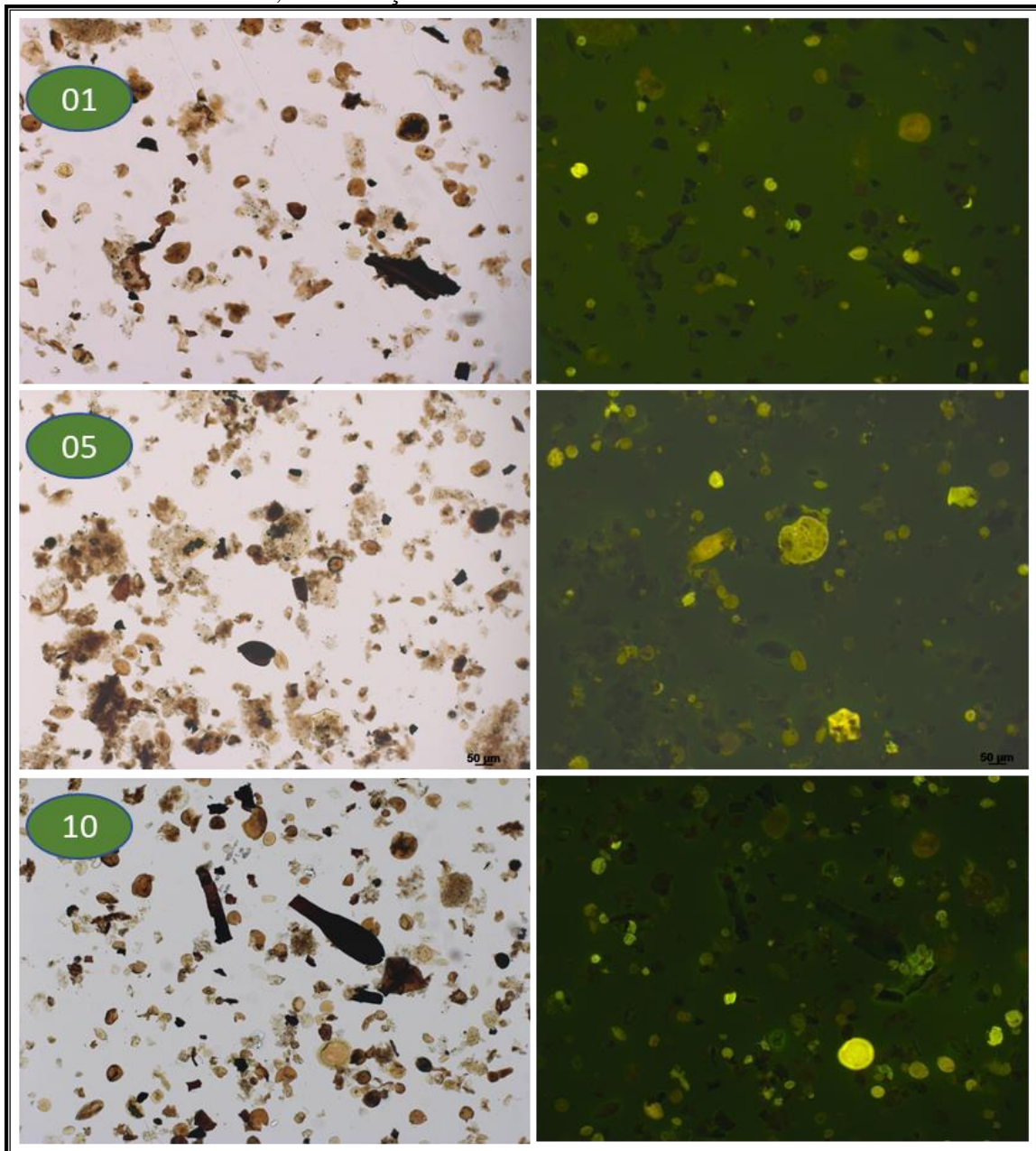


Fonte: A autora (2019).

Diante disso é possível afirmar que as condições de deposição em ambiente óxico justificam os baixos teores de MOA e altas concentrações de fitoclastos nas amostras de ambos os afloramentos estudados.

No grupo dos zoomorfos foi identificada quantidade significativa de espécimes de *Botryococcus*, *Spongiophyton*, *Pediastrum* e Escolecodontes. A Figura 18 ilustra uma visão geral de algumas lâminas analisadas.

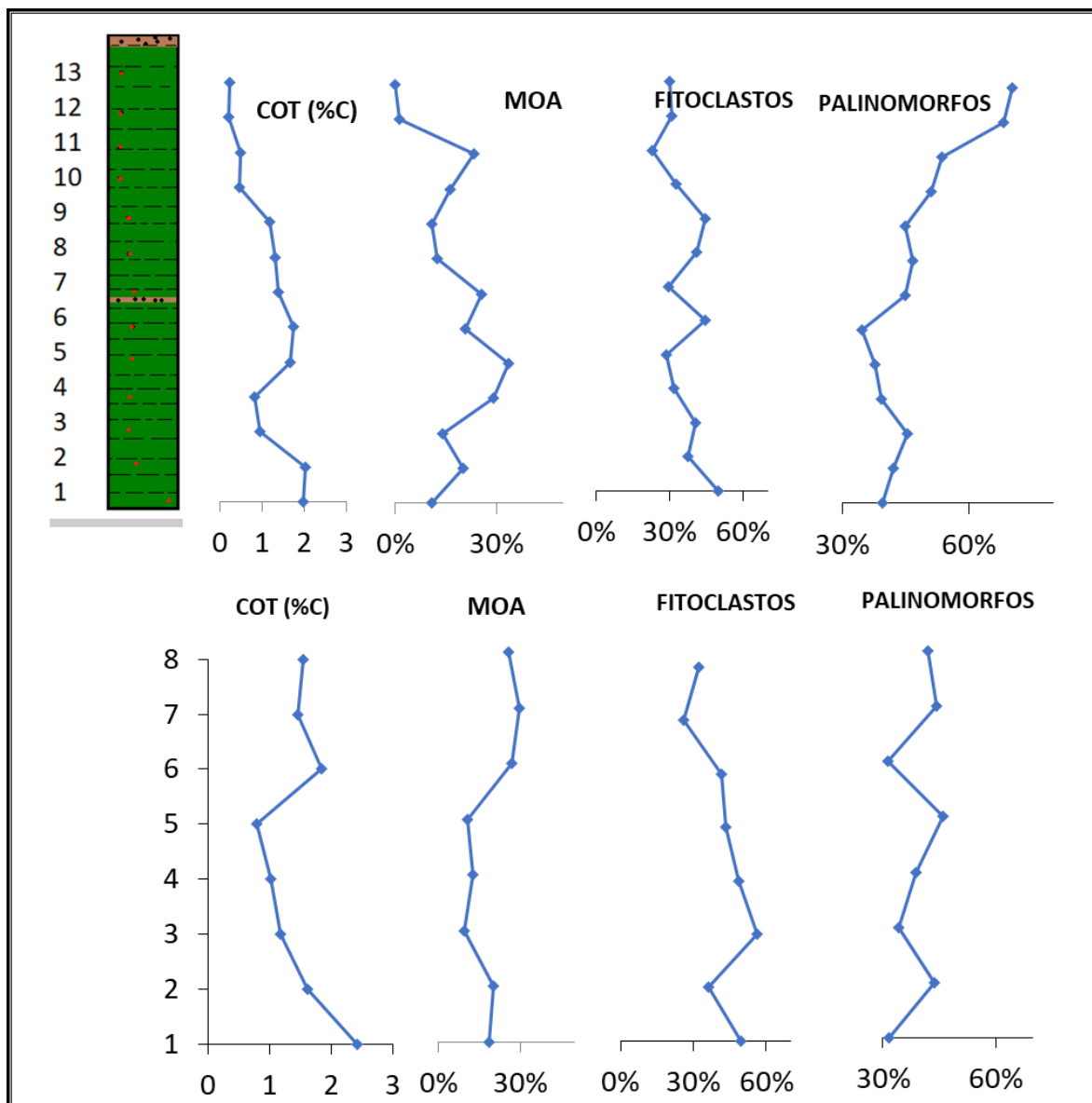
**Figura 18-** Imagens das lâminas organopalinológicas das amostras 1, 5 e 10 sob luz branca transmitida e sob modo fluorescência, da Formação Pimenteiras coletadas em afloramento KM 26 na TO-010



Fonte: A autora (2019).

Em algumas amostras percebe-se a evidência do *input* expressivo de material lenhoso, porém com predominância de palinóforos marinhos e não marinhos, permitindo sugerir condições deposicionais marinhas sob influência deltaica. No entanto, em outros momentos, nota-se que, o material lenhoso era mais abundante, representado por tecidos cuticulares e presença de esporóforos, que refletem uma tendência deposicional fortemente controlada pela entrada fluvial em um ambiente marinho raso.

**Figura 19-** Representação gráfica dos resultados das amostras dos afloramentos coletadas no KM 26 e 35 da TO-010, Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba



Fonte: A autora (2019).

Routh e colaboradores (1999), em seus estudos, reportaram uma tendência semelhante em sedimentos transgressivos, indicando que a presença de grandes quantidades de matéria orgânica terrestre é devida, possivelmente, ao transporte de fragmentos de plantas e lenhos pela ação das ondas ao largo da plataforma continental.

A representação gráfica dos resultados das amostras do afloramento TO-10 (Figura 19) expõe as relações entre os resultados de COT e dos componentes palinológicos – MOA, fitoclastos e palinomorfos. Os valores de COT são correlacionáveis ao teor de matéria orgânica amorfa encontrada nas lâminas, exceto na amostra 4 e inversamente proporcionais ao teor de fitoclastos, o que sugere que ambiente com maior influência terrígena apresentem menor potencial de geração de hidrocarboneto.

A pirólise de Rock- Eval classificou o querogênio como dos tipos II e III, confirmando o estudo de palinofácies, que mostrou uma predominância de fitoclastos e palinomorfos na maioria das amostras.

#### 4.3.3 Índice de coloração de esporos (ICE)

O Índice de Coloração de Esporos foi determinado a partir da comparação com as lâminas padrão da Robertson Research International Limited (BARNARD, 1981). O ICE variou de 4 a 5 que confirmou a imaturidade da rocha para a geração de hidrocarbonetos. Por meio da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível verificar alguns espécimes de esporos das amostras estudadas e os seus ICEs.

**Figura 20-** Microfotografias de espécimes de esporos e o seus respectivos Índices de Coloração de Esporos (ICE) determinados nas amostras coletadas em afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras



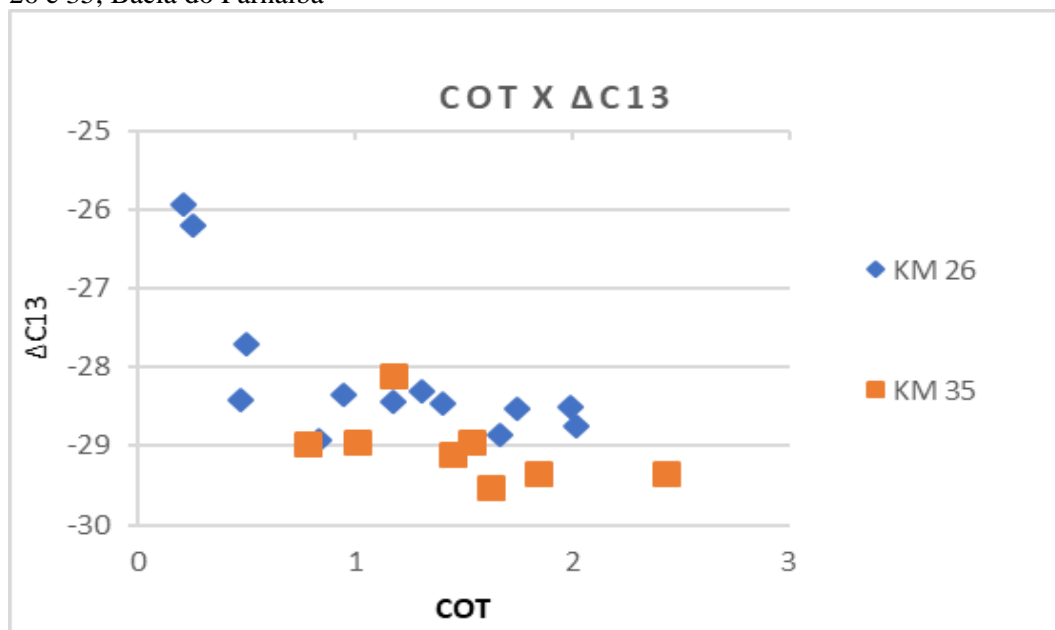
Fonte: A autora (2019).

#### 4.3.4 Isótopos de carbono

As amostras estudadas apresentaram valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -28,9 à -25,9, no KM 26. Os resultados menos negativos no topo do afloramento, indicou maior produtividade orgânica

relacionado a ambiente menos óxico e com menor contribuição de matéria orgânica continental, consequentemente enriquecimento relativo de  $^{13}\text{C}$ . Ao longo deste afloramento, e também no KM 35, que apresentaram variações de -29,5 à -28,1, sugere deposição de amostras em ambientes transicionais, com maior influência terrígena. A correlação com os valores de COT são demonstrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.1**, que sugere uma variação no ambiente, caracterizando um ambiente transicional.

**Figura 21-** Correlação entre isótopos de carbono e COT das amostras da Formação pimenteira dos KM 26 e 35, Bacia do Parnaíba



Fonte: A autora (2019).

O intemperismo químico e o fluxo de íons dissolvidos nos rios são assumidos como uma função linear da área continental exposta, assim, a queda do nível do mar são relacionadas a quedas nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , refletindo o aumento da erosão e da matéria orgânica estocada nas plataformas continentais (HODELL et al., 1989)

Por conseguinte, o paleoambiente deposicional dos folhelhos localizados no topo do afloramento seria marinho devido a uma subida relativa do nível do mar na bacia. Esse fato foi corroborado pelo incremento de microplâncton reportado, e a redução expressiva de matéria orgânica amorfa. Variações mais positivas de  $\delta^{13}\text{C}$  têm sido correlacionadas a ciclos transgressivos ou eventos anóxicos, enquanto variações negativas à ciclos regressivos (LAMB et al., 2006, FREIRE; MONTEIRO, 2013).

#### 4.3.5 Biomarcadores saturados

A análise de biomarcadores saturados foi realizada com o intuito de agregar informações sobre o paleoambiente e maturação das rochas. A Tabela 6 exibe a distribuições e abundâncias relativas de alguns terpanos pentacíclicos e tricíclicos que foram obtidos a partir de cromatogramas de massas monitorados pelos íons m/z 191, esteranos pelos íons de m/z 217 e os diasteranos e poliprenóides tetracíclicos pelos íons m/z 259.

**Tabela 6-** Tabela de dados de biomarcadores saturados, onde %COT: carbono orgânico total;  $\delta^{13}C$ : razão isotópica de C; %C27:  $C27/(C27+C28+C29)$   $\alpha\alpha\alpha$ -20R esteranos\* 100%; %C28:  $C28/(C27+C28+C29)$   $\alpha\alpha\alpha$ -20R esteranos\* 100%; %C29:  $C29/(C27+C28+C29)$   $\alpha\alpha\alpha$ -20R esteranos\* 100%;

IDENTIF ICAÇÃO	AMOSTRA	COT	$\delta^{13}C$	BIOMARCADORES			GAM/ H30	TPP/ TPP+DIA	DIA/ C27AA	TR20/ TR21
				% C27	% C28	% C29				
km26	01	1,99	-28,51	29,73	16,27	54,00	1,96	0,77	0,20	0,54
	02	2,02	-28,74	30,74	11,09	58,16	3,16	0,72	0,16	0,69
	03	0,95	-28,35	33,98	14,12	51,90	8,52	0,86	0,14	0,68
	04	0,83	-28,92	35,16	6,60	58,24	12,38	0,80	0,13	0,42
	05	1,67	-28,85	36,87	10,65	52,47	4,66	0,76	0,10	0,48
	06	1,75	-28,53	36,07	9,95	53,97	6,15	0,78	0,11	0,60
	07	1,4	-28,46	34,16	12,87	52,97	4,78	0,81	0,12	0,70
	08	1,31	-28,30	33,79	12,94	53,27	10,10	0,86	0,11	0,65
	09	1,18	-28,43	32,78	12,21	55,02	5,08	0,86	0,12	0,69
	10	0,47	-28,41	35,68	8,89	55,44	6,40	0,85	0,11	0,53
	11	0,5	-27,71	37,73	7,30	54,97	8,50	0,83	0,10	0,48
	12	0,21	-25,93	36,39	10,50	53,12	6,60	0,79	0,17	0,37
	13	0,25	-26,19	35,26	9,26	55,48	5,55	0,79	0,14	0,53
km 35	01	2,43	-29,35	31,43	11,97	56,60	2,66	0,77	0,21	0,59
	02	1,62	-29,52	31,55	12,96	55,50	5,50	0,77	0,15	0,69
	03	1,18	-28,10	30,75	14,07	55,19	3,65	0,81	0,19	0,68
	04	1,01	-28,94	29,34	17,25	53,41	3,38	0,86	0,19	0,62
	05	0,78	-28,97	34,08	11,25	54,67	6,18	0,85	0,15	0,60
	06	1,84	-29,36	37,48	11,47	51,05	5,09	0,73	0,10	0,53
	07	1,45	-29,10	37,22	7,88	54,91	5,17	0,75	0,12	0,56
	08	1,54	-28,94	33,82	13,92	52,26	4,57	0,79	0,12	0,66

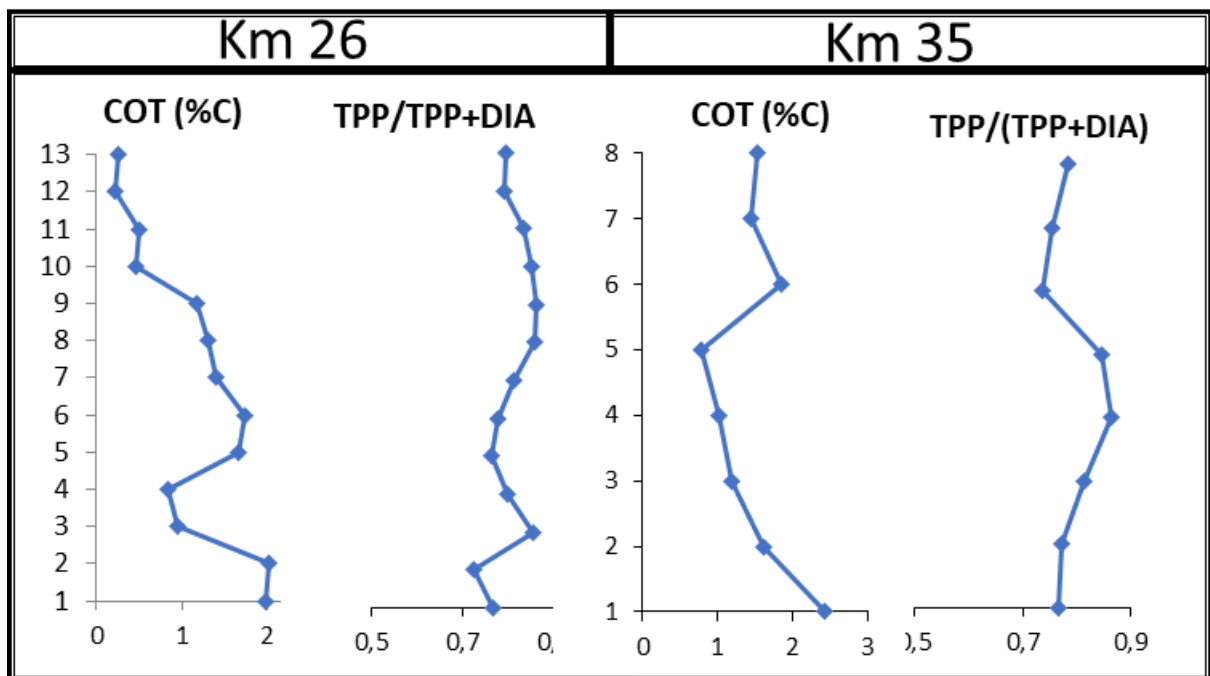
Fonte: A autora (2019).

#### 4.3.5.1 TPP (poliprenóides tetracíclicos)

A razão TPP/(TPP+DIA) apresentou valores maiores que 0,4, indicando a presença de algas de água doce/salobra no ambiente sedimentar.

A razão TPP, pode informar a ocorrência de grandes transgressões marinhas através da relação inversa do COT e, as amostras estudadas neste trabalho não apresentaram desvios expressivos para esta razão em ambos os afloramentos estudados (**Erro! Fonte de referência não encontrada.2**).

**Figura 22-** Diagrama da razão TPP(TPP+DIA) e %COT de amostras do afloramento coletado dos KM26, KM35



Fonte: A autora (2019).

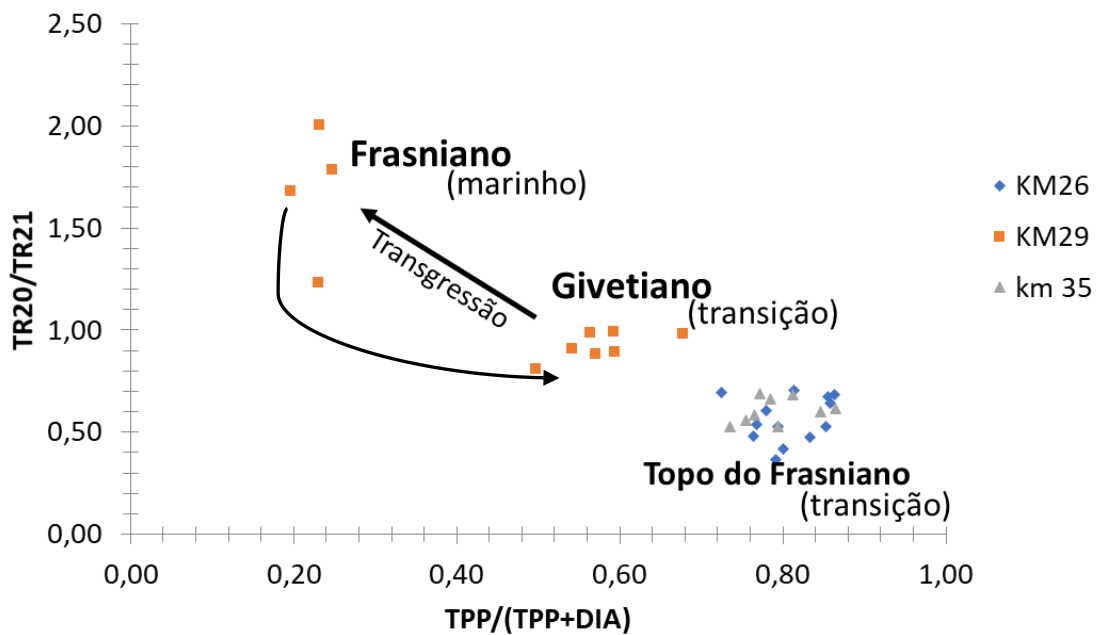
#### 4.3.5.2 Razão Tr20/Tr21

A razão entre os terpanos tricíclicos Tr20/Tr21 caracteriza a presença de algas marinhas. Os valores de TR20/TR21 < 1 encontrados nas amostras estudadas, indicam pouca contribuição marinha. Esses resultados reafirmam o estudo de palinofácies na Formação Pimenteiras realizados neste trabalho. Zambrano e colaboradores (2017), no estudo de suas amostras localizadas no KM 29 da mesma rodovia, verificou o registro de uma inundação marinha, onde houve uma tendência crescente de microplâncton e um aumento abrupto de palinomorfos marinhos do Givetiano para Frasniano. Portanto, neste trabalho observou-se uma tendência de



rebaixamento do nível do mar em direção ao topo do Frasniano. Os grupos de amostras observados no gráfico (Figura 23) sugerem uma nova regressão marinha após a transgressão observada em folhelhos do KM 29 no trabalho realizado por Zambrano e colaboradores (2015), pois as amostras coletadas nos KM26 e 35, estudadas neste trabalho, caracterizam um ambiente transicional, com menor influência marinha.

**Figura 23-** Gráfico de  $TPP/(TPP+DIA)$  X  $TR20/TR21$  de amostras de afloramentos da Formação Pimenteiras das Bacia do Parnaíba



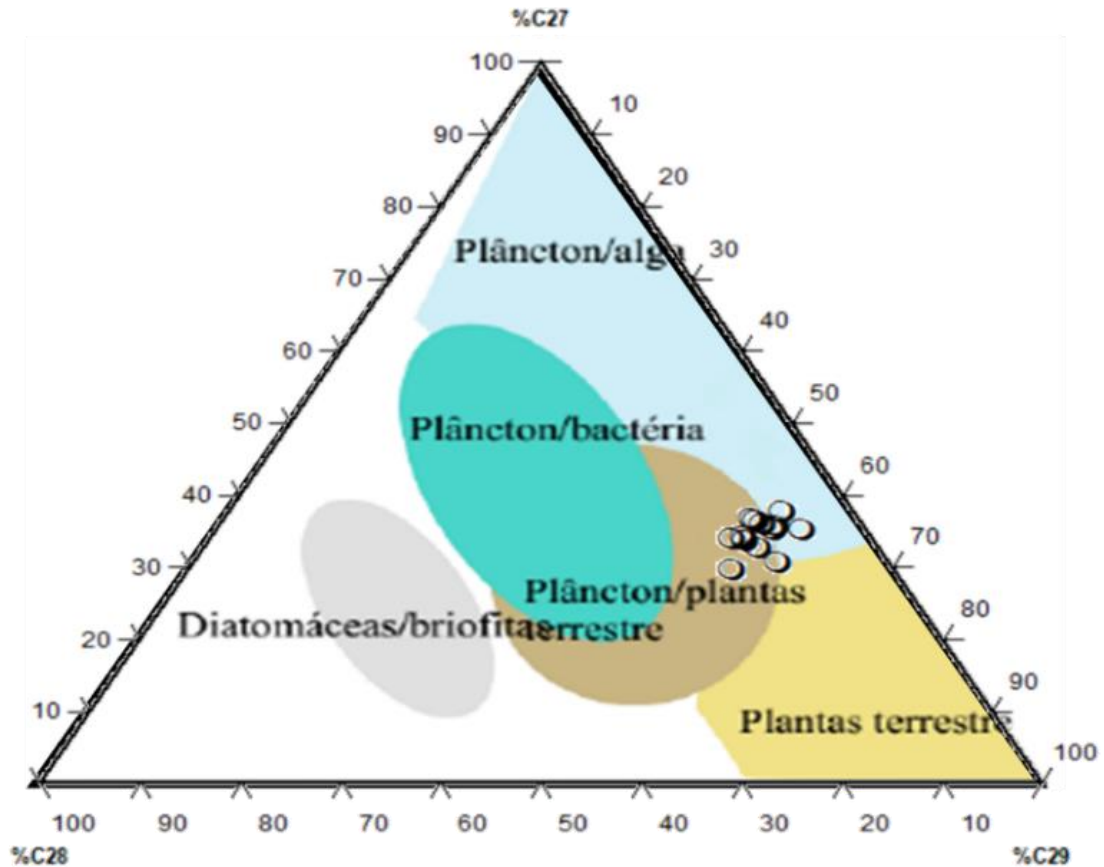
Fonte: A autora (2019).

#### 4.3.5.3 Esteranos %C27 %C28 e %C29

A distribuição relativa de esteranos C27, C28 e C29 também pode ser usada para interpretar os ambientes deposicionais, usando o diagrama ternário de Huang e Meinschein (1979). Nas amostras analisadas os esteranos C29 são predominantes em relação ao C27, o que sugere que houve uma maior contribuição de matéria orgânica de origem terrestre em relação à quantidade de matéria orgânica marinha, o que caracteriza um ambiente transicional (PETERS; MOLDOWAN 1991; PETERS et al., 2005). Os resultados quando aplicados ao diagrama (Erro! Fonte de referência não encontrada.4), configura um ambiente com forte contribuição d

e matéria orgânica terrestre, corroborando com os resultados obtidos através das análises de palinofácies.

**Figura 24-** Diagrama ternário de interpretação ambiental a partir dos esteranos %C27-29, adaptado de Huang & Meinschein (1979), com amostras da Formação Pimenteiras da borda oeste da Bacia do Parnaíba



Fonte: A autora (2019).

A presença de componentes marinhos e terrestres nas amostras sugere um ambiente de deposição transicional para os sedimentos da rocha das amostras estudadas nesta região.

#### 4.4 CONCLUSÃO

A Formação Pimenteiras apresenta elevada concentração de matéria orgânica como consequência do ambiente transicional, associado a ocorrência da ingressão marinha mais importante da bacia, acrescido ao maior evento de anoxia global ocorrido no Frasniano. Da base para o topo dos afloramentos estudados, as amostras da Formação Pimenteiras no Oeste da Bacia do Parnaíba, indicam que há variação nos teores de COT, potencial gerador (S2) e dos

componentes orgânicos. Algumas amostras indicam o acréscimo do aporte matéria orgânica terrestre e, em outras amostras, o aumento do aporte de matéria orgânica marinha, o que caracteriza pequenas regressões e transgressões marinhas, com o aumento do nível do mar, permitindo a interpretação de um ambiente transicional no período da deposição.

Os resultados geoquímicos apresentaram alternância de valores ora característicos de ambiente marinho ora característico de ambiente terrestre e a classificação de imaturidade da rocha e matéria orgânica com baixa qualidade o que vem a corroborar com as interpretações palinofaciológicas obtidas. Ademais, as amostras foram classificadas como tendo uma mistura de querogênios dos tipos II e III.

#### 4.5 AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto em andamento de P & D registrado como ANP N°20075-8, “Project Petroleum Systems Research in Brazilian Sedimentary Basins” (UFBA / Shell Brasil / ANP) - título de projeto da ANP (Pesquisas em Sistemas Petrolíferos de Bacias Sedimentares Brasileiras), patrocinado pela Shell Brasil sob a aplicação da P&D da ANP como “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”; e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasília, Brasil) pela bolsa de estudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização geoquímica orgânica de folhelhos aflorantes na Bacia do Parnaíba, permitiram interpretá-los como sendo da Formação Pimenteiras, depositada em um contexto com alternância de valores ora característicos de ambiente marinho ora característico de ambiente terrestre. Os parâmetros estudados permitiram traçar um cenário para o paleoambiente sedimentar durante a deposição dos estratos da Formação Pimenteiras.

Os teores de carbono orgânico total (COT) variaram de 0,21 a 2,43 % e a pirólise Rock Eval classificou o querogênio como predominantemente dos tipos II e III com potencial gerador de hidrocarbonetos (S2) variando de pobre a médio (0,41-6,13 mgHC/g rocha), baixa concentração de hidrocarbonetos livres (S1) e  $T_{máx}$  variando de 421 - 430°C, indicando imaturidade térmica para a geração de petróleo.

O estudo de palinofácies permitiu identificar e quantificar os componentes particulados da matéria orgânica, bem como, a sua variação vertical e lateral ao longo da seção em estudo, na qual foram identificados componentes dos grupos de palinomorfos, fitoclastos e matéria orgânica amorfa (MOA).

Algumas amostras com alto percentual de MOA sugerem um ambiente deposicional marinho de baixa energia com alto potencial de preservação. Outras demonstram um paleoambiente de mar baixo, com maior contribuição da matéria orgânica continental. Um número considerável de prasinopitas do gênero *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosphaeridia*, *Tasmanites*, *Hemiruptia* e *Maranhites* foi identificado, indicando as superfícies da inundação possivelmente da idade do Frasniano.

As amostras apresentam variação dos componentes orgânicos, sendo que algumas delas indicam um aumento da contribuição de componentes orgânicos terrestres, caracterizando regressões marinhas, e outras amostras, sugerem transgressões marinhas, com o aumento de prasinófitas e acritarcas. Foi observado uma influência deltaica devido à entrada de material terrígeno.

As amostras apresentaram valores de  $\delta^{13}C$  que sugerem um paleoambiente deposicional que varia entre continental, com valores mais negativos (menores que -28, com predominância de fitoclastos e esporomorfos) e com influência marinha, valores menos negativos (maiores que -28). Os dados de biomarcadores também reforçam essa interpretação.

Corroborando a interpretação palinofaciológica de condições deposicionais de transição, as análises geoquímicas apresentaram alternância de valores ora característicos de

ambiente marinho ora característico de ambiente terrestre e a classificação de imaturidade da rocha e matéria orgânica com baixa qualidade. Ademais, as amostras foram classificadas como imaturas para a geração de hidrocarbonetos e o querogênio como uma mistura entre os tipos II e III. A presença de componentes marinhos e terrestres nas amostras sugere um ambiente de deposição transicional para os sedimentos da rocha das amostras estudadas nesta região.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, D. M. **Caracterização dos componentes orgânicos particulados em Seções Devonianas da Bacia do Parnaíba**, 2005. 153f. Monografia (Graduação em Geologia) - Geologia Econômica e Regional, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- AMARO, G. de J. L.; VILLAS, R. N.; KOTSCHOUBEY, B. Estudo petrográfico e geoquímico dos ironstones da base da Formação Pimenteiras, Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, Tocantins. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 48, n. 2, p. 373-396, 2012.
- AMENÁBAR, C. Significado estratigráfico de palinomorfos retrabajados em la Formación Malimán (viseano) en La Sierra Del Volcán, provincia de San Juan, Argentina: resultados preliminares. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 9, n.1, p. 21-32, Sociedade Brasileira de Paleontologia. 2006
- ANDRADE, C. L. N. de. **Arcabouço palinoestratigráfico e geoquímica orgânica da Formação Pimenteiras (Devoniano), na borda oeste da Bacia do Parnaíba, Brasil**. 2015. 115f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2015.
- BARBOSA, É. N.; CORDOBA, V. C.; SOUSA, D. do C. Evolução estratigráfica da Sequência Neocarbonífera-Eotriássica da Bacia do Parnaíba, Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 46, n. 2, p. 181-198, jun. 2016.
- BARNARD P.C., COLLINS A.G., COOPER B.S. Generation of hydrocarbons – Time, temperature and source rock quality. In: BROOKS, J. (Ed.) **Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration**. London: Academic Press, p. 337-342, 1981.
- BATTEN, D.J. Palynofacies, paleoenvironments and petroleum. **Journal of Micropalaeontology**, v. 1, p. 107-14. 1982.
- BOGGS, S. **Principles of Sedimentology and Stratigraphy**. 4 ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall. Upper Saddle River, 2006.
- BROWN C.; RIDING J.; WARNY, S. (Eds). **Palynological techniques**. AASP Special Publications, p. 137, 2008.
- CARVALHO, I. S.. **Paleontologia: conceitos e métodos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, v. 3, 2010.
- COELHO, A. C. M. Q.; ANTONIOLI, L.; DINO, R.; PORTELA, H. A. Avaliação do potencial gerador de petróleo da seção Aptiana-Albiana da Bacia do Sergipe, integrando análises palinofaciológicas e dados de geoquímica orgânica. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44, n. 4, p. 579-595, dez. 2014.
- COMBAZ, A. Les Palynofacies: **Revue de Micropaleontologie**, v. 7, p. 205-219. 1964.

COMBAZ, A. Les kerogenes vus au microscope. In: DURAND, B. (Ed.) **Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks**. Paris: Éditions Technip, p. 55-111, 1980.

DAEMON, R.F. Correlação bioestratigráfica entre os sedimentos do siluriano, devoniano, carbonífero inferior das bacias do Amazonas, Parnaíba e Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, 1976, Ouro Preto, **Anais...**, Belo Horizonte: SBG, v. 2, p. 189-194, 1976.

FAURE, G. **Princípios de geologia isotópica**. 2. ed. Nova York: Wiley, 1986. 589 p.

FREIRE, A. F. M.; MONTEIRO, M.C. A Novel approach for inferring the proportion of terrestrial organic matter input to marine sediments on the basis of TOC: TN and  $\delta^{13}\text{C}$  org signatures. **Scientific Research**, v. 3, n. 2, p. 19, 2013.

GOÉS, A.M.O.; FEIJÓ, J.F. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 57-67, 1994.

HODELL, D. A.; MUELLER, P.A.; MCKENZIE, J.A.; MEAD, G.A. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene Ocean. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 92, p 165-178, 1989.

HUGHES, W. B. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 3, p. 441-469, 2003.

HOLBA, A. G.; TEGELAAR, E., ELLIS, L.; SINGLETARY, M. S.; ALBRECHT, P. Tetracyclic polyprenoids: indicators of freshwater (lacustrine) algal input. **Geology**, v. 28, n. 3, p. 251-254, 2000.

HUANG, W.Y.; MEINSCHEN, W.G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 739-745, 1979.

JIN, M.; XIA, Y.; LEI, T.; MA, S.; QIU, J.; ZHANG, R. Note on sulfur removal with metallic copper. **Geochemistry International**, v. 45, n. 6, p. 620-623, 2007.

JOHNSON, J. G.; KLAPPER, G.; SANDBERG, C. A. Devonian eustatic fluctuations in Euramerica. **Geological Society of America Bulletin**, v. 96, n. 5, p. 567-587, 1985.

KERN, M.; PACHECO, R.; ENGELKE, V.; FRANCO, N.; BLANCO, M. AND KALKREUTH, W. Estudo e caracterização palinológica, petrológica e geoquímica orgânica das duas principais seqüências de rochas geradoras da Bacia do Paraná. CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3. Salvador, Brasil. **Livro de Resumos**, p. 209, 2004.

KONDAS, M.; PAWEŁCANTÚSIO; PASZKOWSKI, M.; PISARZOWSKA, A.; ELMORE, R.; JELONEK, I.; KASPRZYK, M. The organic matter composition of the Devonian/Carboniferous deposits (South Flank of Arbuckle Anticline, Oklahoma, USA). **International Journal of Coal Geology**, v. 198, p 88-99, 2018.

LAMB, A.L.; WILSON, G.P.; LENG, M.J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1, p. 29-57, 2006.

LANE, N.G. **Life of the Past**. 3 ed. Ohio: Merrill. New York: MacMillan, 1978.

MENDONÇA FILHO, J.G. **Aplicação de estudos de palinofácies e fácies Orgânica em rochas do Paleozoico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil**, 1999. 338f. Tese (Doutorado em Geociências) Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, v. 2, 1999.

MENEZES, T. R.; MENDONÇA-FILHO, J.G.; ARAÚJO, C. V.; SOUZA, I. V. A. F. DE; MENDONÇA, J. DE O. Fácies orgânica: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n.2, p. 80-96, 2008.

PARIS, F.; GIRARD, C.; FEIST, R.; WINCHESTERSEETO, T. Chitinozoan bio-event in the Frasnian-Famennian boundary beds at La Serre (Montagne Noire, Southern France). **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 121, p. 131-145, 1996.

PEDERSEN, T. F.; CALVERT, S. E. Anoxia vs productivity: what controls the formation of organic carbon rich sediments and sedimentary rocks? **AAPG Bulletin**, v.74, n. 4, p. 454-466, 1990.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history**. 2 ed. Cambridge University Press, v. 2, 2005. 1132 p.

PETERS, K. E.; CASSA, M. R. Applied source rock geochemistry. In: MAGOON, L. B, AND W. G. DOW (Eds). **The petroleum system: from source to trap**. 1994. 93 p. (AAPG Memoir, 60.)

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic geochemistry**, v. 17, n. 1, p. 47-61, 1991.

PETERS, K. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmedpyrolysis. **Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists**. Tulsa. v. 70, n. 3, p. 318-329, 1986.

PLAYFORD, G. E; DETTMANN, ME. Palynology: princípios e aplicações, Capítulo 8. Esporos. IN: J. Jansonius, e DC McGregor. **Associação Americana de Fundação Palinologistas Estratigráficos**, Salt Lake City, v. 1, p. 227-260, 1996.

PONCIANO, L. C. M. de O.; CASTRO, A. R. de S. F. de; FONSECA, V. M. M. da; MACHADO, D. M. da C. Tafocenoses da Formação Pimenteira, Devoniano da Bacia do Parnaíba, Piauí: mapeamento, inventário e relevância patrimonial. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, v. 35, n. 1, p. 5-27, 2012.

RODRIGUES, R. **A geoquímica orgânica da Bacia do Parnaíba**, 1995. 225f. Tese (Doutorado em Geociências) - Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.



ROUTH, J.; MCDONALD, T. J.; GROSSMAN, E. L. Sedimentary organic matter sources and depositional environment in the Yegua formation (Brazos County, Texas). **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 11, p. 1437-1453, 1999.

RUIZ, I. S.; FLORES, D.; MENDONÇA FILHO, J. G.; HACKLEY, P. C. Review and update of the applications of organic petrology: Part 2, geological and multidisciplinary applications. **International Journal of Coal Geology**, v.98, p. 73–94, mar. 2012.

RUIZ, I. S.; FLORES, D.; MENDONÇA FILHO, J. G.; HACKLEY, P. C. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 99, p. 54–112, fev. 2012.

SANDERS, G.; JONES, K. C.; HAMILTON, J. T.; DORR, H. PCB and PAH fluxes to a dated UK peat core. **Environmental Pollution**, v. 89, n. 1, p. 17-25, 1995

SANTOS, M. E. de C. M.; CARVALHO, M. S. S. de. Paleontologia das bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís. Rio de Janeiro: **CPRM Serviço Geológico do Brasil – DGM/DIPALE**. 2009. 215 p.

SEVERIANO RIBEIRO, H. J. P. **Estratigrafia de sequências**: fundamentos e aplicações. São Leopoldo, RS: Edunisinos, 2001. 428 p.

SILVA, R. C. da; DOMINATO, V. H.; FERNANDES, A. C. S. Novos registros e aspectos paleoambientais dos icnofósseis da Formação Pimenteira, Devoniano da Bacia do Parnaíba, Piauí, Brasil. **Gaea: Journal of Geoscience**, v. 8, n. 1, p 33-41, jan. 2012.

SOUZA, I. M. S.; OLIVEIRA, O. M. C.O de; RIBEIRO, H. J.P. S.; SOUZA, E. S., CERQUEIRA, J. R.; ABREU, I. M.; SANTOS, R. R. Contribuição à avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos da Formação Pimenteiras (Devoniano) no estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. **Fins da Geologia** [recurso eletrônico] Atena Editora, 2018.

TRAVERSE, A. **Sedimentation of Organic Particles**. Cambridge University Press. New York. 1994. 647 p.

TRAVERSE, A. **Palaeopalynology**. 2 ed. Berlin: Springer. 2007. 816 p.

TRINDADE, V. S. F.; CARVALHO, M. de A.; BORGHI, L. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Paleoenvironmental implications. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 6, p. 164- 175, 2015.

TYSON, R. V. **Sedimentary Organic Matter**: Organic Facies and Palynofacies. London: Chapman & Hall, 1995. 615 p.

TYSON, R. V. Palynofacies Analysis. In: JENKINS, D.J. **Applied Micropaleontology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 153-191.

TYSON, R. V. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks, In: BROOKS, J.; FLEET, A.J. **Marine Petroleum Source Rocks**. Geological Society Special Publication, v. 26, p. 47-67, 1987.

TYSON, R.V. Palynofacies investigation of Callovian (Middle Jurassic) sediments from DSDP Site 534, Blake-Bahama Basin, western Central Atlantic. **Marine and Petroleum Geology**, v. 1, p. 3-13, 1984

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

WAPLES, D.; W. MACHIHARA, T. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration. **Bulletin of Canadian Petroleum Geology**, v. 38, n. 3, p. 357-380, 1990.

WAPLES, D. W.; MACHIHARA, T. Biomarkers for Geologist - A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. **American Association of Petroleum Geologists Methods in Petroleum**, 1991. 85 p.

WEFER, G.; BERGER W.H., BIJMA J., FISHER G.. Clues to ocean history: A brief overview of proxies. In: FISHER, G.; WEFER, G. (Eds). **Use of proxies in paleoceanography: examples from South Atlantic**. Berlin: Springer-Verlag, 1999. p. 1-68.

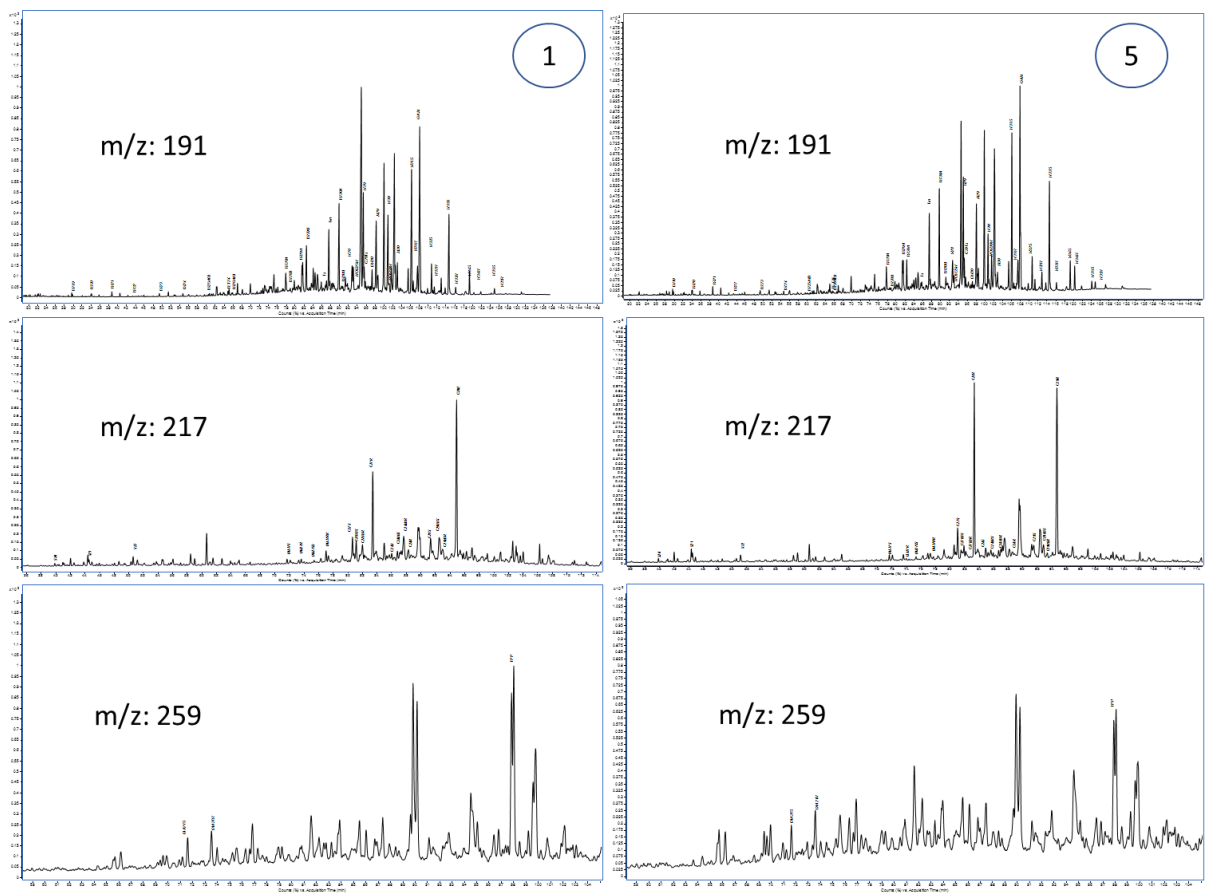
ZAMBRANO, E. R. N.; OLIVEIRA, O. M. C. de; RIBEIRO, H. J. P. S. Caracterização geoquímica com indícios paleoambientais de folhelhos da Formação Pimenteiras, estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. **Geologia USP - Série Científica**, v.17, n. 3, p. 67-78, 2017.

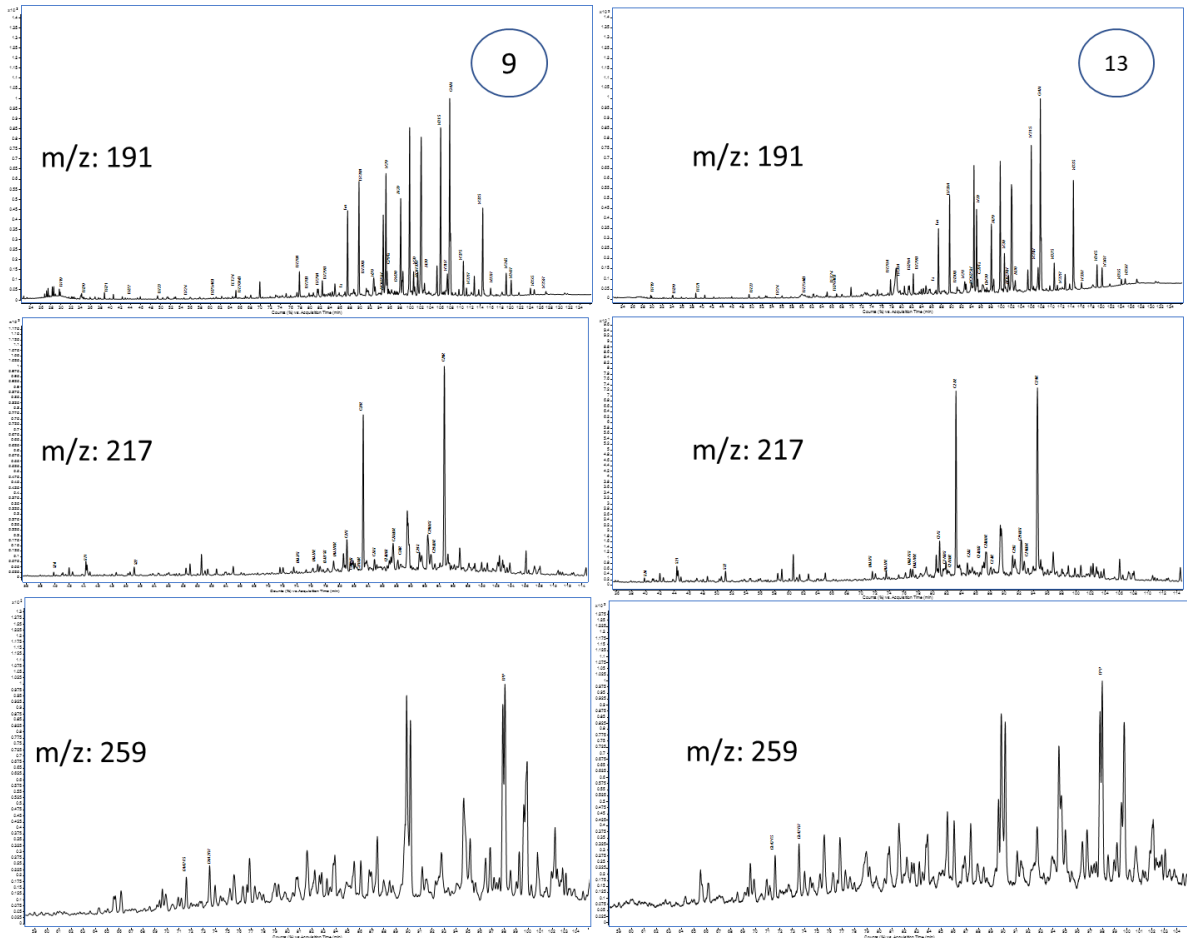
ZERFASS, G. de S. dos A.; SÁNCHEZ, F. J. S.; CHEMALE JÚNIOR, F. Aplicação de métodos isotópicos e numéricos em paleoceanografia com base em foraminíferos planctônicos. **TERRÆ DIDÁTICA**, v. 7 n. 1, p. 4-17, 2011.

## APÊNDICE A

RESULTADOS DE BIOMARCADORES SATURADOS DE AMOSTRAS DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS – BORDA OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA, AFLORAMENTO KM – 26.

- Cromatogramas das amostras 1, 5, 9 e 13 do afloramento do KM – 26, para os íons  $m/z$ : 191, 217, 259.





- Razões entre biomarcadores das amostras do afloramento KM 26:

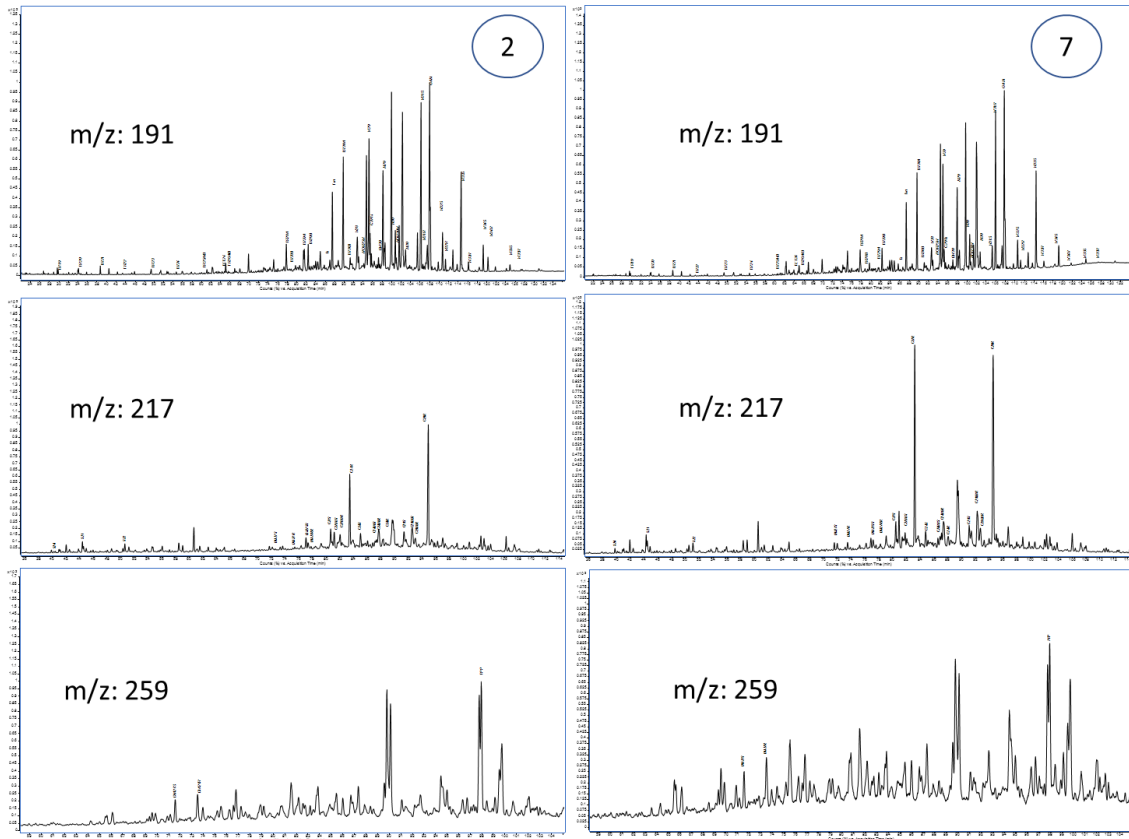
AMOSTRAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
%27AAAR	29,62	33,45	39,23	39,12	41,68	41,76	40,25	40,59	38,12	39,93	40,22	39,37	39,77
%28AAAR	14,07	9,54	4,46	2,07	2,97	2,69	3,03	2,83	3,02	2,21	2,34	3,10	2,46
%29AAAR	56,31	57,01	56,30	58,82	55,36	55,54	56,73	56,58	58,86	57,86	57,44	57,53	57,76
DIA/C27AA	0,20	0,16	0,14	0,13	0,10	0,11	0,12	0,11	0,12	0,11	0,10	0,17	0,14
DIAH/H30	0,19	0,17	0,13	0,19	0,06	0,07	0,06	0,12	0,21	0,08	0,12	0,05	0,04
H35/H34	0,08	0,09	0,04	0,14	0,11	0,09	0,09	0,10	0,07	0,10	0,07	0,07	0,09
H29/H30	1,28	2,18	5,52	8,16	1,96	2,72	2,79	5,93	3,23	4,19	5,94	3,64	2,24
H28/H29	0,02	0,11	0,02	0,01	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
TET24/H30	0,01	0,01	0,05	0,10	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,02
TET24/26TRI	0,17	0,34	0,45	0,44	0,40	0,40	0,19	0,29	0,71	0,39	0,41	0,57	0,36
23/24TRI	1,03	0,65	2,27	2,12	0,99	2,06	2,27	3,03	2,33	3,49	4,03	7,75	3,73
19/23TRI	0,49	0,76	0,75	0,69	0,64	0,53	0,57	0,70	0,53	0,33	0,41	0,26	0,40
TRIC/HOP	0,39	0,44	0,20	0,22	0,30	0,23	0,23	0,19	0,21	0,21	0,23	0,22	0,39
TS/(TS+TM)	0,13	0,10	0,03	0,02	0,03	0,08	0,09	0,05	0,06	0,07	0,08	0,05	0,05
NORNEO/H29	0,16	0,15	0,21	0,20	0,19	0,20	0,16	0,15	0,15	0,17	0,16	0,15	0,12
21+22/STER	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
S/S+R	0,21	0,26	0,23	0,23	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,23	0,21	0,21	0,20
C29BBS/C29R	0,02	0,14	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
21/23TRI	1,45	1,73	1,56	1,75	2,15	1,38	1,39	1,36	1,29	1,00	1,15	0,92	1,07
24/25TRI	0,64	0,45	1,90	1,71	0,87	1,72	1,89	2,57	1,81	2,92	3,46	5,58	1,47
26/25TRI	1,26	0,56	2,01	3,07	1,89	2,14	2,37	1,13	1,30	2,42	2,42	3,51	0,69

<b>26/28TRI</b>	0,28	0,07	0,09	0,10	0,13	0,10	0,10	0,07	0,06	0,12	0,13	0,16	0,03
<b>H30/HM2930</b>	0,44	0,31	0,15	0,11	0,34	0,27	0,26	0,14	0,24	0,19	0,14	0,22	0,31
<b>TR23/H30</b>	0,03	0,04	0,16	0,32	0,07	0,11	0,08	0,17	0,09	0,19	0,30	0,27	0,10
<b>NOR25H/H29</b>	0,19	0,46	0,15	0,14	0,43	0,37	0,25	0,21	0,20	0,12	0,12	0,10	0,19
<b>NOR25H/H30</b>	0,25	1,00	0,82	1,11	0,84	1,01	0,69	1,25	0,64	0,49	0,72	0,37	0,42
<b>H28/TR23</b>	1,12	6,66	0,64	0,27	1,43	0,77	0,55	0,49	0,88	0,30	0,31	0,09	0,24
<b>H29/C29TS</b>	6,30	6,54	4,87	4,92	5,37	4,94	6,26	6,87	6,73	5,98	6,07	6,89	8,22
<b>H31S/H31</b>	0,14	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,14	0,16	0,17	0,17	0,13
<b>H32S/H32</b>	0,79	0,78	0,77	0,75	0,76	0,80	0,81	0,81	0,83	0,79	0,82	0,87	0,85
<b>H33S/H33</b>	16,02	15,76	13,26	12,22	16,90	14,90	13,09	13,27	11,85	11,07	9,81	10,11	16,23
<b>%H31</b>	52,71	50,80	50,06	45,84	45,63	49,90	52,36	52,32	54,35	51,75	53,11	51,01	45,97
<b>%H32</b>	10,78	9,70	12,20	11,73	10,94	10,64	10,58	10,78	10,71	11,40	12,12	10,71	9,53
<b>%H33</b>	27,97	26,85	28,67	26,96	28,96	28,07	25,42	26,03	25,46	25,50	27,20	29,37	30,41
<b>%H34</b>	7,91	11,60	8,74	13,60	13,03	10,44	10,70	9,87	8,87	10,31	7,05	8,36	12,88
<b>%H35</b>	0,63	1,05	0,32	1,87	1,43	0,95	0,94	1,00	0,61	1,04	0,52	0,54	1,20
<b>TRITERP/ST</b>	0,65	0,68	0,50	0,55	0,64	0,56	0,57	0,49	0,53	0,53	0,55	0,60	0,70
<b>H3035/ST</b>	1,69	1,54	2,59	2,58	2,18	2,42	2,48	2,59	2,55	2,59	2,42	2,82	1,80
<b>C29BBR/C29R</b>	0,07	0,14	0,13	0,08	0,09	0,12	0,11	0,14	0,12	0,08	0,06	0,10	0,07
<b>C29BB/C29AA</b>	0,08	0,22	0,13	0,09	0,10	0,12	0,12	0,14	0,12	0,08	0,06	0,10	0,09
<b>C29BB/C29</b>	0,07	0,18	0,11	0,08	0,09	0,11	0,10	0,12	0,11	0,07	0,06	0,09	0,08
<b>%27ST</b>	29,73	30,74	33,98	35,16	36,87	36,07	34,16	33,79	32,78	35,68	37,73	36,39	35,26
<b>%28ST</b>	16,27	11,09	14,12	6,60	10,65	9,95	12,87	12,94	12,21	8,89	7,30	10,50	9,26
<b>%29ST</b>	54,00	58,16	51,90	58,24	52,47	53,97	52,97	53,27	55,02	55,44	54,97	53,12	55,48
<b>H30/C27AA</b>	27,36	14,46	8,49	4,01	9,87	11,60	21,44	12,40	14,81	11,04	7,16	9,66	20,26
<b>DIA30/C27AA</b>	5,08	2,49	1,07	0,78	0,61	0,83	1,20	1,45	3,15	0,88	0,89	0,49	0,81
<b>TPP/TTP+DIA</b>	0,77	0,72	0,86	0,80	0,76	0,78	0,81	0,86	0,86	0,85	0,83	0,79	0,79
<b>H29/C29Ts</b>	6,30	6,54	4,87	4,92	5,37	4,94	6,26	6,87	6,73	5,98	6,07	6,89	8,22
<b>Dia/Reg Cholest</b>	0,18	0,14	0,13	0,12	0,09	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11	0,10	0,15	0,13
<b>25NOR/HOPANO</b>	0,25	1,00	0,82	1,11	0,84	1,01	0,69	1,25	0,64	0,49	0,72	0,37	0,42
<b>20S/20S+20R</b>	0,22	0,22	0,25	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,24	0,22	0,26	0,20
<b><math>\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha</math></b>	0,12	0,17	0,19	0,11	0,14	0,14	0,17	0,18	0,17	0,12	0,11	0,15	0,13
<b>tr20/tr21</b>	0,54	0,69	0,68	0,42	0,48	0,60	0,70	0,65	0,69	0,53	0,48	0,37	0,53
<b>1/(HOP/EST)</b>	0,22	0,27	0,21	0,36	0,38	0,24	0,20	0,17	0,18	0,23	0,30	0,17	0,17
<b>TR19/TR19+TR23</b>	0,33	0,43	0,43	0,41	0,39	0,35	0,36	0,41	0,34	0,25	0,29	0,21	0,29
<b>1/(TPP/TTP+DIA)</b>	1,30	1,38	1,17	1,25	1,31	1,28	1,23	1,17	1,16	1,17	1,20	1,26	1,26
<b>PRIS/FIT</b>	2,46	2,78	2,58	1,54	1,93	2,21	2,18	2,29	2,31	2,55	1,53	2,01	1,93
<b><math>\delta^{13}C</math></b>	-22,2	-28,7	-28,3	-28,9	-28,9	-28,5	-28,5	-28,3	-28,4	-28,4	-27,7	-25,9	-26,2

Tabela 7 Razoes de Biomarcadores de amostras do afloramento do KM -265 da Borda oeste da Bacia do Parnaíba

## RESULTADOS DE BIOMARCADORES SATURADOS DE AMOSTRAS DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS – BORDA OESTE DA BACIA DO PARNAÍBA, AFLORAMENTO KM 35

- Cromatogramas das amostras 2 e 7 para os íons m/z: 191, 217, 259 do KM - 35



- Razões de biomarcadores das amostras do afloramento do KM – 35

AMOSTRAS	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>%27AAAR</b>	33,56	37,62	36,08	34,43	40,19	42,90	42,28	40,08
<b>%28AAAR</b>	5,34	3,36	5,17	5,56	1,75	2,74	1,53	3,68
<b>%29AAAR</b>	61,09	59,02	58,76	60,01	58,06	54,35	56,19	56,23
<b>DIA/C27AA</b>	0,21	0,15	0,19	0,19	0,15	0,10	0,12	0,12
<b>DIAH/H30</b>	0,27	0,28	0,26	0,21	0,25	0,14	0,25	0,24
<b>H35/H34</b>	0,09	0,07	0,09	0,09	0,05	0,07	0,06	0,09
<b>H29/H30</b>	1,79	4,18	2,67	2,54	4,63	3,07	2,92	2,31
<b>H28/H29</b>	0,13	0,05	0,06	0,07	0,01	0,06	0,00	0,05
<b>TET24/H30</b>	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02
<b>TET24/26TRI</b>	0,45	0,40	0,44	0,36	0,51	0,34	0,33	0,41
<b>23/24TRI</b>	0,98	2,61	2,29	1,97	3,13	1,35	1,32	1,00
<b>19/23TRI</b>	0,59	0,53	0,50	0,58	0,44	0,62	0,50	0,74
<b>TRIC/HOP</b>	0,41	0,25	0,29	0,30	0,26	0,24	0,23	0,30
<b>TS/(TS+TM)</b>	0,08	0,11	0,10	0,12	0,07	0,09	0,01	0,08
<b>NORNEO/H29</b>	0,17	0,18	0,19	0,22	0,21	0,20	0,15	0,17
<b>21+22/STER</b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>S/S+R</b>	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,21	0,20	0,20
<b>C29BBS/C29R</b>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04
<b>21/23TRI</b>	1,57	1,21	1,13	1,35	1,44	1,61	1,50	1,69
<b>24/25TRI</b>	0,57	2,05	1,71	1,48	2,47	1,15	1,05	0,72

<b>26/25TRI</b>	0,69	2,55	1,71	1,19	2,10	1,91	1,71	1,01
<b>26/28TRI</b>	0,11	0,10	0,11	0,09	0,10	0,11	0,13	0,09
<b>H30/HM2930</b>	0,36	0,19	0,27	0,28	0,18	0,25	0,25	0,30
<b>TR23/H30</b>	0,05	0,15	0,09	0,07	0,18	0,10	0,09	0,05
<b>NOR25H/H29</b>	0,25	0,32	0,24	0,23	0,09	0,30	0,27	0,30
<b>NOR25H/H30</b>	0,46	1,32	0,65	0,57	0,43	0,92	0,80	0,70
<b>H28/TR23</b>	5,04	1,46	1,71	2,22	0,19	1,81	0,17	2,51
<b>H29/C29TS</b>	5,82	5,52	5,36	4,50	4,87	5,11	6,59	5,89
<b>H31S/H31</b>	0,14	0,16	0,18	0,15	0,16	0,14	0,12	0,15
<b>H32S/H32</b>	0,80	0,75	0,81	0,81	0,79	0,77	0,79	0,80
<b>H33S/H33</b>	14,35	14,18	11,65	11,97	8,50	16,10	16,68	17,91
<b>%H31</b>	49,65	52,50	50,50	49,67	52,02	49,87	51,82	49,82
<b>%H32</b>	10,63	11,22	11,24	11,75	12,64	11,44	11,19	10,02
<b>%H33</b>	28,04	26,28	26,16	25,77	25,45	29,95	29,70	28,17
<b>%H34</b>	10,73	9,38	11,10	11,74	9,40	8,16	6,90	11,03
<b>%H35</b>	0,95	0,62	1,01	1,07	0,49	0,59	0,40	0,97
<b>H3035/ST</b>	1,63	2,37	2,11	2,01	2,32	2,43	2,49	2,07
<b>C29BBR/C29R</b>	0,11	0,16	0,17	0,15	0,13	0,07	0,12	0,13
<b>C29BB/C29AA</b>	0,11	0,15	0,15	0,14	0,12	0,08	0,12	0,14
<b>C29BB/C29</b>	0,10	0,13	0,13	0,12	0,10	0,07	0,11	0,12
<b>%27ST</b>	31,43	31,55	30,75	29,34	34,08	37,48	37,22	33,82
<b>%28ST</b>	11,97	12,96	14,07	17,25	11,25	11,47	7,88	13,92
<b>%29ST</b>	56,60	55,50	55,19	53,41	54,67	51,05	54,91	52,26
<b>H30/C27AA</b>	14,58	11,24	15,55	17,78	9,49	10,15	10,18	14,35
<b>DIA30/C27AA</b>	3,92	3,10	4,02	3,81	2,39	1,41	2,53	3,44
<b>TPP/TTP+DIA</b>	0,77	0,77	0,81	0,86	0,85	0,73	0,75	0,79
<b>H29/C29Ts</b>	5,82	5,52	5,36	4,50	4,87	5,11	6,59	5,89
<b>Dia/Reg Choles.</b>	0,19	0,14	0,17	0,17	0,14	0,09	0,11	0,12
<b>5NOR/HOPANO</b>	0,46	1,32	0,65	0,57	0,43	0,92	0,80	0,70
<b>20S/20S+20R</b>	0,24	0,24	0,26	0,25	0,25	0,22	0,22	0,21
<b><math>\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+aaa</math></b>	0,17	0,18	0,19	0,22	0,17	0,13	0,14	0,19
<b>tr20/tr21</b>	0,59	0,69	0,68	0,62	0,60	0,53	0,56	0,66
<b>1/(HOP/EST)</b>	0,22	0,26	0,19	0,19	0,22	0,37	0,25	0,20
<b>TR19/TR19+TR23</b>	0,37	0,34	0,33	0,37	0,30	0,38	0,33	0,43
<b>1/(TPP/TTP+DIA)</b>	1,31	1,30	1,23	1,16	1,18	1,36	1,33	1,27
<b><math>\delta^{13}C</math></b>	-29,35	-29,52	-28,10	-28,94	-28,97	-29,36	-29,10	-28,94

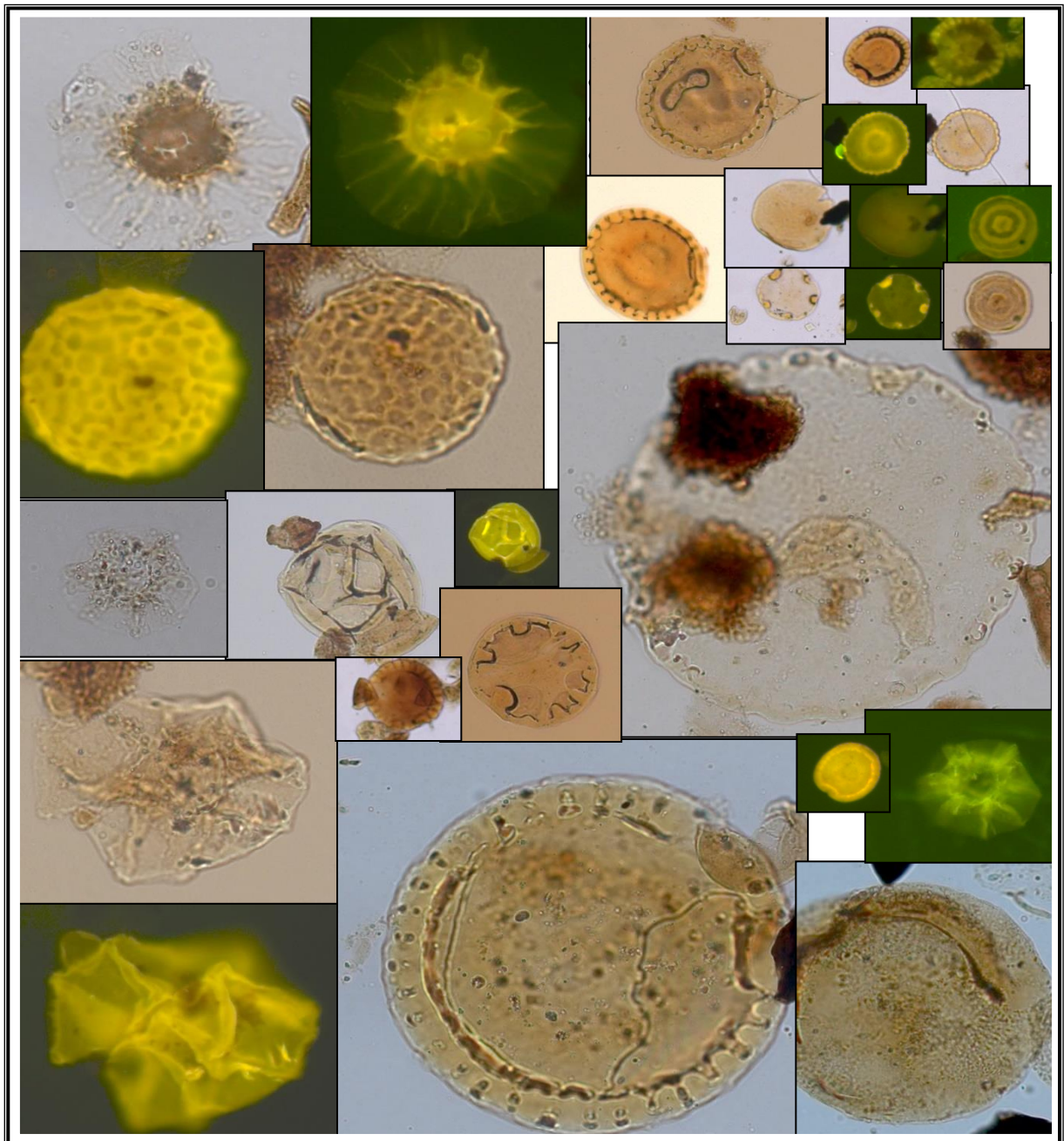
Tabela 8 Razoes de Biomarcadores de amostras do afloramento do KM - 35 da Borda oeste da Bacia do Parnaíba

## APÊNDICE B

Imagens de microfotografias dos componentes orgânicos das amostras dos afloramentos do KM 26 e KM 35, da borda oeste da Bacia do Parnaíba em lentes de 10x, 20x ou 50x.

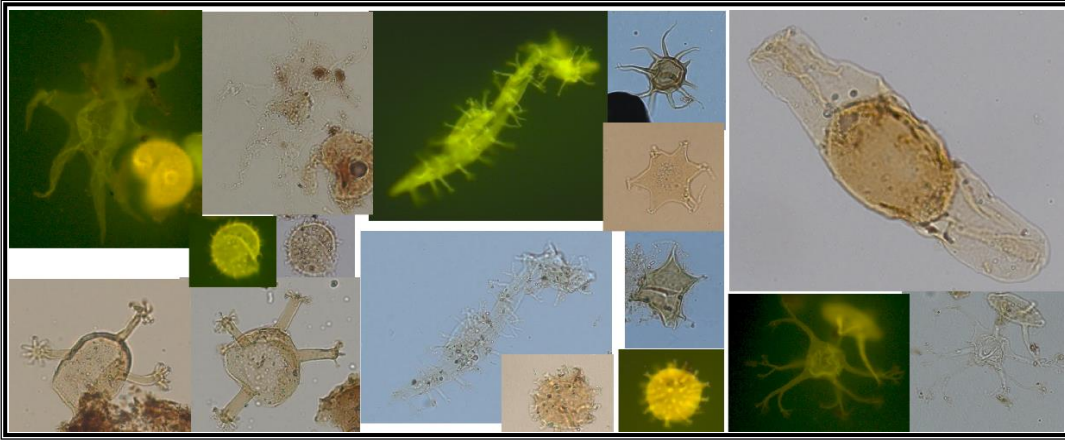
### GRUPO DOS PALINOMORFOS

#### Prasinófitas

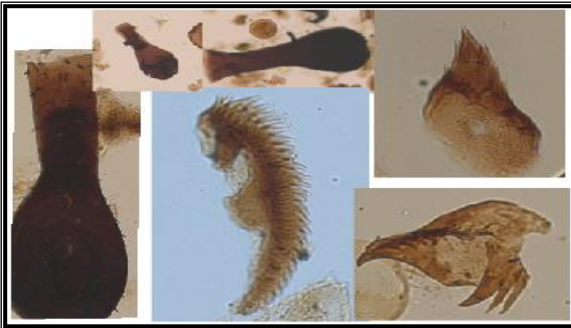




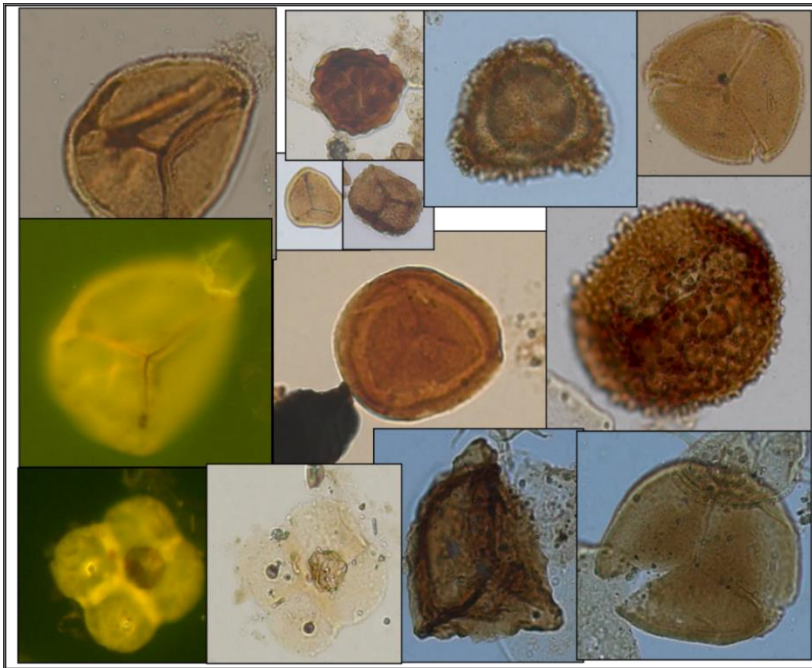
## Acritarcas



## Zoomorfos



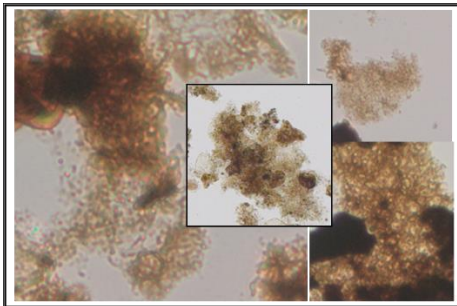
## Esporomorfos



## Grupo dos Fitoclastos

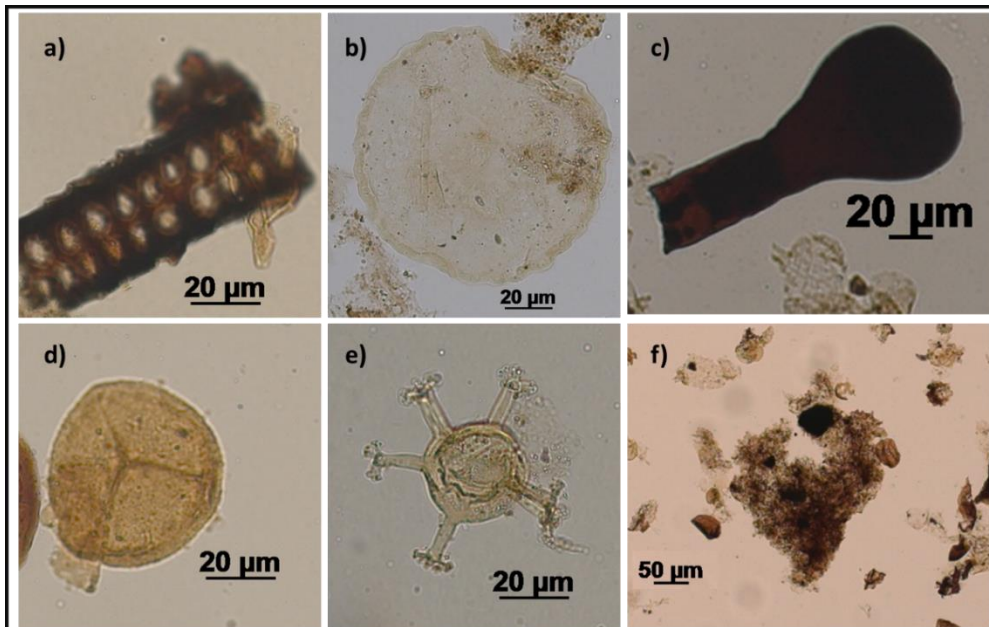


## Grupo MOA



### Classificação de componentes orgânicos:

Figura 1 Componentes orgânicos particulados. a) Fitoclasto não opaco bioestruturado; b) prasinófito (Maranhites); c) zoomorfo (quitinozóario); d) esporomorfo; e) acritarca; d) matéria orgânica amorfa (MOA).



Fonte: A autora, 2019.

**ANEXO I**

- Procedimento analítico de isolamento do querogênio.

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>1 de 15</b>

### 1.0 Objetivo

A finalidade do método é separar e isolar o querogênio da matriz mineral de rochas sedimentares, para posterior confecção de lâminas e *plugs* que deverão ser analisados em microscópio óptico. O querogênio é o componente orgânico (matéria orgânica) contido na rocha, insolúvel em ácidos fortes. O método inclui três etapas básicas: tratamento físico, tratamento químico, tratamento com líquido pesado.

### 2.0 Campo de Aplicação

Esse método é aplicável em análise de palinofácies, Índice de Coloração de Esporos (ICE), bioestratigrafia de palinomorfos (esporos, grãos de pólen, acritarcos, ficomatas, quitinozoários, etc.) e reflectância do grupo de maceral vitrinita. A análise de palinofácies é utilizada para caracterização da matéria orgânica presente em rocha geradora e/ou potencialmente geradora de hidrocarbonetos, em termos de qualidade e quantidade. O ICE e a reflectância da vitrinita são parâmetros de maturação térmica da matéria orgânica e a bioestratigrafia de palinomorfos é utilizada para datação de rochas sedimentares.

### 3.0 Referências Bibliográficas

- ARAI, M. Princípios de Análise Reflectométrica em Vitrinitas. In: Mello, L. A. M. Geoquímica do Petróleo, p. 97-113. Petrobras / RJ, Cenes, 1984.
- CARVALHO, I. S. **Paleontologia: conceitos e métodos**. Vol. 1. 3ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- OLIVEIRA, A.D.; MENDONÇA FILHO, J.G.; CARVALHO, M.A.; MENEZES, T.R.; LANA, C.C.; BRENNER, W.W. Um novo método de preparação palinológica para aumentar a recuperação de dinoflagelados. **Revista Brasileira de Paleontologia**. 2004, v.7, n.2, p.169-175.
- PALERMO, N.; COELHO, M.R.C. **Laboratório geológico de processamento de amostras: procedimentos técnicos**. Centro de Tecnologia e Ciências – UERJ: Rio de Janeiro. 26p. 2009.
- PETROBRAS (Brasil). Petróleo Brasileiro - Petrobras. Francisco de Assis Junior. **Processo e Sistema de Equipamentos para Separação de Querogênio**. BR nº PI9803424-3 B1, 11 set. 1998, 28 jul. 2009.
- QUADROS, L. P. & MELLO, J. H. G. 1987. Método prático de preparação palinológica em sedimentos do Pré-Mesozoico. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 1, p. 205-214.

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>2 de 15</b>

- ROBERT, P. **Organic metamorphism and geological history: microscopic study of organic matter and thermal evolution of sedimentary basins**. English edition, Dordrecht, Reidel, 1988, 311p.
- SUÁREZ-RUIZ, I.; FLORES, D.; MENDONÇA FILHO, J.G.; HACKLEY, P.C. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, Geological applications. **International Journal of Coal Geology**. 2012, v. 99, p. 54-112.
- TYSON, R.V. **Sedimentary Organic Matter**. Londres: Chap. & Hall, 1995. 615p.

#### **4.0 Documentos de Referência**

PRO - 001: Elaboração de Documentos da Qualidade

PRO - 005: Armazenamento e descarte de amostras e resíduos

PRO007\_Rev\_00\_Lavagem Vidraria para Análise Orgânica e Ambiental

MS001\_Rev\_07\_Manual de Segurança, Saúde e Meio Ambiente

#### **5.0 Princípio Básico**

O método consiste em separar e isolar o querogênio contido em rochas sedimentares, utilizando ácidos inorgânicos fortes, tais como ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF).

#### **6.0 Precauções de Segurança**

- Seguir as recomendações do Manual de Saúde e Higiene (MSH).
- Utilizar EPIs (Equipamentos de Proteção Individual) apropriados, como: jaleco, calça, sapato fechado, luvas de procedimento, máscara protetora de gases ácidos e óculos de segurança.
- Todas as precauções de segurança das soluções usadas neste método constam nos respectivos procedimentos de preparação destas soluções.

#### **7.0 Interferências**

Não se aplica.

#### **8.0 Equipamentos**

- Capela de acrílico
- Centrífuga para tubos de 50 mL

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>3 de 15</b>

- Soxhlet
- Chapa aquecedora / agitadora

### 9.0 Materiais Necessários

- Almofariz e pistilo de ágata
- Peneiras com malha de 2,8 mm, 1,0 mm e 200  $\mu$ m
- Balança
- Papel alumínio ou frascos de vidro com tampa
- Água destilada
- Barrilete
- Pissete
- Detergente industrial
- Diclorometano
- Filtro de sílica
- Ácido Clorídrico (37%)
- Ácido Fluorídrico (40%)
- Cloreto de Zinco
- Goma de acácia
- Álcool comercial
- Jarras de polipropileno de 1000 mL
- Béqueres de polipropileno de 600 mL
- Bastão agitador de Polipropileno
- Malha de polipropileno de 10  $\mu$ m para peneiras
- Tubo de PVC de 10 cm de diâmetro
- CAP de PVC para tubo de 10 cm de diâmetro
- Barra magnética cilíndrica em teflon
- Placa agitadora
- Fitas de pH
- Becker de vidro 100 mL

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>4 de 15</b>

- Becker de vidro 50 mL
- Erlenmeyer de 1000 mL
- Tubos cônicos 50 mL
- Suporte p/ tubos
- Funil de polipropileno
- Densímetro
- Pipeta Pasteur
- Baldes de plástico de 20 L
- Caneta com tinta permanente
- Lenço e toalha de papel
- Vials com tampa de 40 mL
- Etiquetas

## 10.0 Soluções

### 10.1 Preparo da Solução de Cloreto de Zinco (ZnCl<sub>2</sub>)

- Adicionar 1000g de ZnCl<sub>2</sub> em pó em um béquer de 1000 mL;
- Acrescentar 326 mL de água destilada;
- Colocar a solução para agitar utilizando uma placa agitadora e uma barra magnética (peixinho);
- Deixar aproximadamente seis horas, ou até a solução ficar bem misturada e homogênea;
- Em alguns intervalos de tempo observar se a barra magnética está girando constantemente, pois às vezes a mesma desalinha e não agita a solução como deveria;
- Colocar a solução homogenia em tubos falcon de 50 ml e centrifugar a 2000 rpm por 10 min;
- Caso haja decantação do ZnCl<sub>2</sub> sólido em uma quantidade superior a 10 mL do tudo falcon, repetir a centrifugação até que fique em pelo menos 5 mL da capacidade do tubo;

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--



<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>5 de 15</b>

- Testar a densidade do líquido sobrenadante em um volume conhecido (levando em consideração que  $D=m/v$ ) ou utilizar um densímetro.
  - A densidade deverá ficar entre 1,95 e 2,00 g/cm<sup>3</sup>;
  - Filtrar a solução em uma malha fina para eliminar as impurezas;
  - O ZnCl<sub>2</sub> que ficar decantado no tubo falcon após a centrifugação, poderá ser transferido para um béquer de descarte, aplicar jatos de água no tubo e homogeneizá-lo para retirada do excesso do ZnCl<sub>2</sub>.
- i) A solução de Cloreto de Zinco com a densidade requerida poderá ser conservada em frasco de vidro escuro e bem vedado.
- ii) Recomenda-se confirmar a densidade da solução que foi preparada e guardada antes de sua utilização.
- iii) Caso o pó do ZnCl<sub>2</sub> fique úmido e endurecido será necessário coloca-lo na estufa a 100°C por duas horas para perder a umidade, pois esta poderá interferir no preparo da solução. Caso isso ocorra é possível realizar um cálculo para fazer a correção do problema (ver item 12.1), utilizando-se uma regra de três simples, adicionando mais massa na solução considerando um volume fixo de 326 mL.

## 11.0 Procedimento

- Todos os procedimentos necessários para separar e isolar o querogênio estão resumidos no Fluxograma 1.
- Antes de iniciar deve-se assinar o Caderno de Registro da Unidade.

### 11.1. Tratamento Físico

O tratamento físico consiste em preparar as amostras de rocha para os procedimentos seguintes.

- Macerar a amostra de rocha e peneirar em malhas de 2,8 e 1,0 mm. As peneiras deverão ficar sobrepostas e o que ficar retido na malha de 1,0 mm será pesado para prosseguir com o procedimento.

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>6 de 15</b>

- Quanto maior o teor de carbonato ou menor teor de COT, maior a quantidade de amostra para a realização do procedimento (**%COT < 3% utiliza-se 40g**). Quanto menor o teor de carbonato ou maior teor de COT, menor a quantidade de amostra para a realização do procedimento (**%COT > 3% utiliza-se 20g**). Para aquelas amostras que apresentam grande quantidade de hidrocarbonetos solúveis (S1>2,0 mg/g de Rocha – Pirólise Rock Eval), recomenda-se utilizar 20g de amostra.

## 11.2 Tratamento Químico

O tratamento químico consiste em separar o querogênio da matriz mineral utilizando-se ácidos fortes, tais como o ácido clorídrico (HCl) e o fluorídrico (HF), para a eliminação dos carbonatos e silicatos, respectivamente. Caso a amostra apresente indícios de óleo impregnado será preciso realizar um procedimento complementar para retirar o máximo desse óleo na amostra (ver item 11.5 - Procedimentos complementares).

- Dispor a amostra em uma jarra de polipropileno devidamente identificada e adicionar uma mínima quantidade (+/- 20 mL) de **HCl concentrado (37%)**:

- Se a amostra reagir: colocar o HCl 37%, aproximadamente 100 mL ou uma quantidade suficiente para cobrir todo o material. Para a segurança do analista recomenda-se verter o HCl em um béquer para melhor manipulação e aplicação do ácido na amostra. Utilizar borrifos de álcool para amenizar a reação quando há muito carbonato na amostra.

- Deixar o HCl agir por até 2 horas, agitando cuidadosamente de vez em quando.

- Se houver muita absorção do HCl pela amostra, colocar mais HCl 37%, de forma a deixar a amostra e o ácido homogêneos, a mistura deve ter aparência líquida e não pastosa.

- A capela deverá ficar ligada durante todo o procedimento.

- QUANDO A AMOSTRA PRECISAR REAGIR COM O HCL DE UM DIA PARA O OUTRO, RECOMENDA-SE QUE A EXAUSTÃO DA CAPELA FIQUE LIGADA!!! QUANDO ISSO OCORRER COLOQUE UM AVISO NA CAPELA E AVISE A UM TÉCNICO DO LABORATÓRIO.

- Após as 2 horas, proceder de acordo com os seguintes passos:

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>7 de 15</b>

a) Abrir as janelas da unidade para permitir a circulação de ar na sala, abrir um pouco a guilhotina da capela e em seguida ligá-la.

b) Preparar a peneira com malha de 10  $\mu\text{m}$ , encaixando-a em uma jarra de polipropileno que receberá o líquido das lavagens. Utilizar um bastão de polipropileno para melhorar o encaixe da peneira na jarra.

c) Certificar que o sifão da capela está conectado no vasilhame adequado para o descarte apropriado do resíduo ácido (HCl ou HF). Esse vasilhame deverá ser disposto na parte de baixo da capela e conectado ao sifão, por onde o líquido irá escorrer.

d) Proceder as lavagens da amostra, com peneiramento. Estas deverão ser feitas da seguinte forma: acrescentar água destilada **CUIDADOSAMENTE** na jarra contendo a amostra até a marca de 800 mL, misturar com um bastão, esperar decantar todo material. Após decantar, peneirar o sobrenadante em malha de 10  $\mu\text{m}$ . Repetir esse procedimento de três vezes. Em cada peneiramento a malha da peneira deverá ser lavada, utilizando uma pisseta, vertendo todo o material retido de volta para a jarra contendo a amostra. É imprescindível deixar a amostra decantar para não haver perda de material e evitar entupimento da peneira.

e) Após lavagens, a peneira deverá ser desmontada e lavada por completo, principalmente a malha, vertendo todo o líquido da lavagem para a jarra contendo a amostra. Utilizar uma pisseta com ponteira de jato médio, para evitar quebrar os componentes orgânicos e o uso excessivo de água. Nunca deixar a peneira secar contendo resíduo. Isso evitará perda de amostra de querogênio e permitirá preservar a malha da peneira.

f) Deixar o material decantar por alguns minutos para, então, descartar o máximo de excesso de líquido que ficar na jarra e deixar a amostra preparada para a próxima etapa. Seguir com a etapa de adição do HF abaixo.

- Se a amostra não reagir: USE LUVAS DE PUNHO LONGO AO TRABALHAR COM O HF.

- Adicionar lentamente o **HF concentrado** (40%), inicialmente colocar 50 mL e aguardar, por conta da iminência de uma reação violenta, depois acrescentar mais 50

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>8 de 15</b>

mL ou quantidade suficiente para cobrir toda a amostra. Para a segurança do analista recomenda-se verter o HF em um béquer de plástico para melhor manipulação e aplicação do ácido na amostra. Utilizar borrifos de álcool para amenizar a reação quando há muito silicato na amostra.

- Deixar o HF agir por 12 horas, agitando cuidadosamente de vez em quando com um bastão de polipropileno. Não é aconselhável deixar a amostra na mesma solução de HF por mais tempo por causa da formação de fluossilicatos.
- Caso haja muita absorção do HF pela amostra, deve-se colocar um pouco mais de HF, de forma a deixar a amostra e o ácido homogêneos, a mistura deve ter aparência líquida e não pastosa.
- A CAPELA DEVERÁ FICAR LIGADA DURANTE TODO O PROCEDIMENTO ATÉ O FINAL DO DIA.
- No final do dia, desligar a capela, baixar a guilhotina e deixar a amostra em repouso.
- Após as 12 horas, proceder de acordo com os passos anteriormente descritos: **a) a f)**.
- Transferir cada amostra para um becker de vidro, previamente identificado.
- Adicionar HCl 37%, 100 mL ou a quantidade suficiente para cobrir a amostra.
- Colocar os beckers em uma placa aquecedora, a solução que deverá atingir a temperatura de até 50°C.
- Deixar a solução aquecida reagir até umas 2 horas, agitando cuidadosamente de vez em quando com o bastão de polipropileno.
- Após aproximadamente duas horas, proceder de acordo com os passos anteriormente descritos: **a) a f)**.
- Após concluir todos os passos, peneirar e lavar em malha de 200 µm, com água destilada, toda a amostra contida na jarra, utilizando pisseta com jato grosso. Descartar a fração grossa retida na peneira após ser bastante lavada.
- Peneirar o líquido contendo querogênio em malha de 10 µm.
- Verter todo o querogênio retido na peneira para um tubo Falcon de 50 mL, previamente identificado, lavando todos os componentes da peneira utilizando um funil e uma pisseta com ponteira de jato fino, dispondo o mínimo de água.

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>9 de 15</b>

- Reservar todos os materiais, incluindo jarras, béqueres, bastões, peneiras e funis, para serem utilizados nas próximas etapas.

i) É essencial a lavagem efetiva do resíduo sólido durante o procedimento com o HCl concentrado para a remoção efetiva dos íons de cálcio, pois caso permaneçam em solução eles poderão reagir com os íons fluoretos da etapa da acidificação com HF, formando sais insolúveis (fluoreto de cálcio).

ii) Todo o resíduo ácido proveniente das lavagens e peneiramento deverá ser descartado em vasilhame apropriado para ser neutralizado numa etapa posterior. Não é recomendado acumular muito líquido de descarte para proceder a sua neutralização, devido a dificuldade de manuseá-lo com segurança. A cada rodada de tratamento ácido o líquido residual deverá ser neutralizado.

iii) Sempre deixar o sifão do escoamento do resíduo conectado a uma das bombonas. Isso evita derrames acidentais de resíduo ácido no compartimento inferior da capela.

### 11.3 Tratamento com Líquido Pesado

**E1** - O tratamento com líquido pesado consiste em isolar o querogênio dos demais componentes da amostra.

- Deixar a amostra decantar por alguns minutos.

- Eliminar ao máximo o líquido sobrenadante para, então, adicionar a solução de Cloreto de Zinco ( $ZnCl_2$ ), com densidade entre 1,95 e 2,00 g/cm<sup>3</sup>, na proporção de 2 vezes a quantidade da amostra.

- Homogeneizar bem a mistura, a fim de garantir a ação do  $ZnCl_2$  em toda a amostra.

**E1 a)** Deixar em repouso durante 12 horas para a formação do anel (caso haja formação, não agitar muito a amostra, pois o anel de querogênio se desfaz com facilidade) **OU** proceder como segue:

**E1 b)** Centrifugar a amostra contendo o  $ZnCl_2$ , por 20 minutos, a 700 rpm.

- Transferir a parte líquida sobrenadante para novo tubo Falcon de 50 mL, previamente identificado, e completar novamente com a solução de  $ZnCl_2$ .

- Homogeneizar a mistura, a fim de garantir a ação do  $ZnCl_2$  em toda a amostra.

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>10 de 15</b>

- Repetir a centrifugação (20 minutos, 700 rpm), que acarretará na formação do anel de querogênio isolado.
- Caso o anel não fique claramente visível é recomendado deixar a amostra em repouso de um dia para o outro. Se ainda assim houver dificuldade de visualização do anel todo o líquido sobrenadante deverá ser considerado e deverá ser vertido para um novo tubo. Deixar em repouso por algumas horas e após esse tempo o anel de querogênio deverá ser visualizado.

#### **11.4 Neutralização do Líquido Pesado**

**E2** - Transferir o anel sobrenadante para novo tubo de 50 mL, previamente identificado, e completar com álcool comercial para retirar o  $ZnCl_2$ .

- Centrifugar por 5 minutos, a 600 rpm. Após a centrifugação a amostra deverá ficar em repouso por alguns minutos para decantar.
- Se a amostra não decantar: deverá ser lavada com bastante água destilada (cerca de 800mL) na peneira de 10  $\mu m$  para retirar o álcool e o  $ZnCl_2$ , e o que ficar retido na peneira deverá ser vertido de volta para um tubo falcon de 50 mL.
- Se a amostra decantar: após a centrifugação deve-se descartar o líquido sobrenadante contendo álcool e  $ZnCl_2$ , acrescentar água destilada, homogeneizar e centrifugar a 600 rpm, por 1 minuto, para lavar a amostra. Deixar a amostra em repouso por alguns minutos para decantar, descartar o líquido sobrenadante e repetir a lavagem por mais 2 vezes.
- O resíduo contendo cloreto de zinco deverá ser acondicionado em vasilhame apropriado e identificado para posterior descarte.

**E3** - Após a lavagem, descartar o líquido sobrenadante e completar com HCl a 10%, homogeneizar e centrifugar a 600 rpm por 1 minuto. É possível acrescentar 5,0mL do HCl concentrado no tubo Falcon de 50mL contendo a amostra e completar com água destilada até a marca de 50 mL para obter a diluição do ácido requerida (10%). Para fazer o cálculo da concentração do HCl a 10%, considere que ele concentrado está a 100%.

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>11 de 15</b>

- Após a centrifugação a amostra deverá ficar em repouso por alguns minutos para decantar.

- Se a amostra não decantar: deverá ser lavada com bastante água destilada (1,5 L) na peneira de 10 µm para retirar o HCl e o ZnCl<sub>2</sub> remanescentes, transferir a fração retida na peneira, com auxílio de pisseta contendo água destilada e de um funil, para frasco de vidro transparente (*vial* ou semelhante com capacidade para 40 mL), devidamente identificado, para posterior preparação das lâminas.

- Se a amostra decantar: após a centrifugação deve-se descartar o líquido sobrenadante contendo HCl e ZnCl<sub>2</sub> remanescentes, acrescentar água destilada, homogeneizar e centrifugar por 1 a 2 minuto a 600 rpm, para neutralizar a amostra. Deixar a amostra em repouso por alguns minutos para decantar, descartar o líquido sobrenadante e repetir a lavagem por mais 2 vezes.

- O resíduo contendo cloreto de zinco deverá ser acondicionado em vasilhame apropriado e identificado para posterior descarte.

**E4** - Após a última lavagem, peneirar a amostra em malha de 10 µm, com água destilada em abundância, a fim de eliminar as partículas pequenas.

- Transferir a fração retida na peneira, com auxílio de pisseta contendo água destilada e de um funil, para frasco de vidro transparente (*vial* ou semelhante com capacidade para 40 mL), devidamente identificado, para posterior preparação das lâminas.

- Após finalizar todo o processo é imprescindível colocar as malhas de 10 µm em um béquer contendo peróxido de hidrogênio para desobstruir os poros e evitar contaminação entre as amostras.

- Será preciso também lavar com bucha e sabão todos os materiais utilizados, coloca-los no banho com detergente (5%) e retira-los no dia seguinte, enxaguar com bastante água corrente, em seguida esguichar água destilada por três vezes, deixar secar e passar um papel com álcool nos materiais de polipropileno para remover todo e qualquer resquício de amostra. Após secos guardar nas gavetas.

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>12 de 15</b>

## 11.5 Procedimentos complementares

### 11.5.1 Lavagem de amostras de rocha contendo hidrocarbonetos livres

O objetivo da lavagem das amostras é retirar resquícios de óleo e/ou de matéria orgânica solúvel presentes nas amostras de rocha, que possam dificultar ou até mesmo impedir o processo do isolamento do querogênio. Esse procedimento pode ser realizado no ultrassom ou no sistema Soxhlet utilizando um solvente orgânico, geralmente o diclorometano.

#### - Limpeza no Ultrassom

- Disponibilizar a amostra em frasco de vidro.
- Cobrir a amostra com diclorometano e em seguida tampar o frasco.
- Colocar a amostra no ultrassom, por 20 minutos.
- Repetir o procedimento no ultrassom por mais 2 vezes, sempre realizando trocas do diclorometano.

#### - Limpeza no Sistema Soxhlet

- Montar o sistema Soxhlet.
- Utilizar um filtro de microfibras de vidro, onde a amostra ficará repousada no sistema.
- Colocar o reagente (diclorometano) em balão volumétrico, cerca de 150 mL.
- Ligar o sistema e acompanhar seu funcionamento.
- Desligar o sistema algumas vezes e deixar a amostra reagindo no diclorometano por aproximadamente uma hora. Essa ação deverá acelerar a limpeza da amostra.
- O indicador de limpeza é a coloração do líquido que deverá ser acompanhada levando em consideração que a coloração transparente indica a ausência de contaminação e a coloração marrom ou amarelada indica a presença de contaminação.
- Para uma limpeza bem sucedida será necessário que a amostra permaneça no sistema Soxhlet entre 32 e 40 horas, ou mais, a depender da quantidade de óleo impregnado na amostra de rocha. Amostras com Carbono Orgânico Total (COT) alto é um indicador da necessidade da permanência da amostra por mais tempo no solvente, no entanto o conhecimento da ação de rochas intrusivas e/ou óleo migrado influenciando as amostras deverá ser levado em consideração para decidir o tempo de permanência.

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--



<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>13 de 15</b>

- Após 40 horas, caso a coloração permanecer amarelada o processo deverá continuar até que a solução apresente uma coloração transparente que indicará a remoção dos contaminantes existentes.
- Após a remoção dos contaminantes, aguardar a amostra secar.
- Depois de seca, a amostra deverá ser retirada do sistema com o auxílio de um béquer de vidro, devidamente identificado.
- Em seguida a amostra deverá ser acondicionada em pote de vidro ou em papel alumínio devidamente identificada.

## 12.0 Cálculos

### 12.1 Cálculo I – Densidade do $ZnCl_2$

- Após o preparo da solução de  $ZnCl_2$ , de acordo com o item 10.1 deste documento, foi possível verificar, às vezes, que a densidade pretendida não foi alcançada, provavelmente por excesso de umidade no  $ZnCl_2$  em pó. Dessa forma, utiliza-se o cálculo abaixo para fazer a correção.

$V_{326mL}: \frac{M1}{M2} = \frac{D1}{D2}$  Exemplo:  $\frac{1kg}{x} = \frac{1,98}{1,80}$   $X = \frac{1,80}{1,98}$   $X = 0,9090kg$  de  $ZnCl_2$  em 326mL para uma solução de 1,80 de densidade. Para alcançar o valor da densidade de 1,98 teria que adicionar mais 0,091kg ou 91g ( $1kg - 0,9090kg$ ) de  $ZnCl_2$ .

## 13.0 Limite de Detecção, Precisão, Exatidão e Incerteza

Não se aplica.

## 14.0 Controle de Qualidade

Não se aplica.

## 15.0 Expressão dos Resultados

- Após extração e isolamento do querogênio são montadas lâminas palinológicas e *plugs* de querogênio. Nas lâminas serão identificados os componentes orgânicos individuais e nos *plugs* serão identificadas as partículas do grupo do maceral vitrinita. Com essas

Elaborado por: Setor técnico	Verificado por: Assessoria da qualidade	Aprovado por: Coordenação do LEPETRO
---------------------------------	--	---

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>14 de 15</b>

técnicas poderão ser obtidos o Índice de Coloração dos Esporos, a fluorescência dos componentes orgânicos, a reflectância da vitrinita, a abundância e a bioestratigrafia desses componentes, que possibilitarão o estudo do ambiente deposicional, da maturação térmica de rochas sedimentares e de questões relacionadas à idade da rocha.

### 16.0 Considerações Gerais

- Descartar amostras e resíduos, perigosos ou não, de acordo o procedimento PRO - 005: Disposição e tratamento de resíduos.
- Para rochas com menos carbonato e de coloração escura recomenda-se utilizar entre 20 e 30 g de amostra. Amostras com COT alto e parâmetro S1 da Pirólise Rock Eval alto deve-se utilizar 20g. Já para rochas carbonáticas e de coloração clara recomenda-se utilizar 40 g.
- Para amostras de rocha contendo óleo ou contaminadas por fluidos de perfuração é imprescindível utilizar métodos de extração desses fluidos com solventes orgânicos (diclorometano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ver item 11.5).
- Recomenda-se que as amostras deverão passar pelo tratamento físico com bastante antecedência, pois para que sigam para o tratamento químico deverão estar maceradas e livres de requícios de óleo, e estes procedimentos prévios demandam tempo para serem concluídos.
- Após o tratamento físico e a limpeza das amostras, os tratamentos seguintes (químico, líquido pesado e a neutralização do líquido pesado) deverão começar no início da semana.
- Recomenda-se utilizar o seguinte cronograma semanal para a realização do procedimento de isolamento do querogênio:

<b>Elaborado por:</b> Setor técnico	<b>Verificado por:</b> Assessoria da qualidade	<b>Aprovado por:</b> Coordenação do LEPETRO
--	---	--

<b>Isolamento do Querogênio</b>	<b>MEA - 026</b>	
	<b>Criado: 08/07/19</b>	<b>Validade: 08/07/21</b>
	<b>Rev. 003</b>	<b>15 de 15</b>

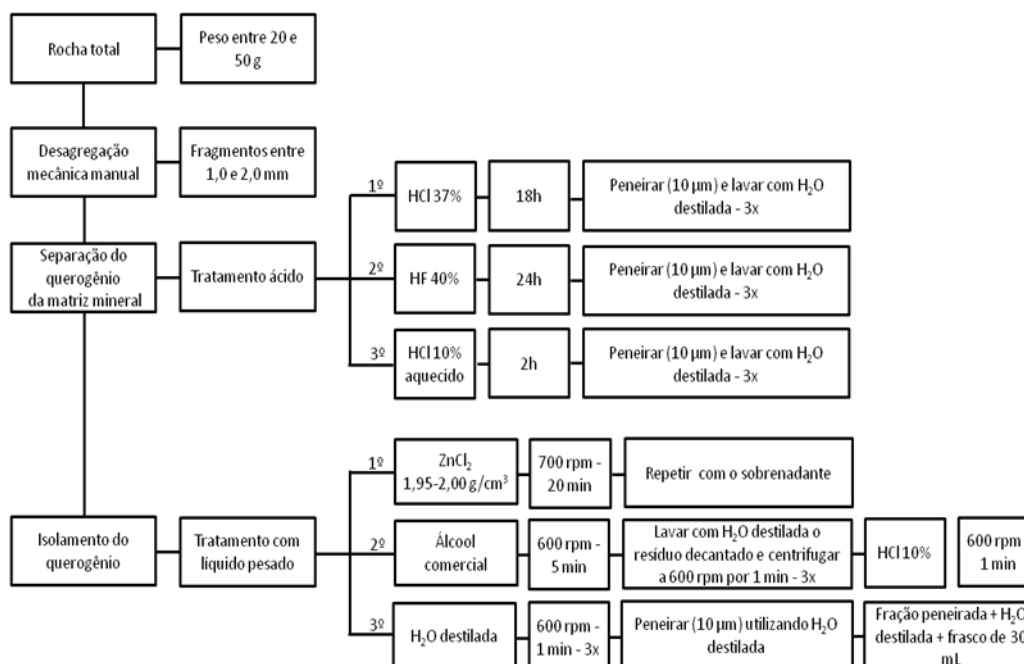
PROGRAMAÇÃO SEMANAL PARA O ISOLAMENTO DO QUEROGÊNIO

	Segunda	Terça	Quarta	Quinta	Sexta
8 - 9h	- Separar reagentes	Lavagem e Peneiramento HCl	Tempo de ação HF	<b>Adição de ZnCl<sub>2</sub></b>  Neutralização ZnCl <sub>2</sub>	* Neutralização ZnCl <sub>2</sub>
9 - 10h	- Verificar soluções necessárias	<b>Adição de HF (40%) - 24h</b>	Lavagem e Peneiramento HF		* Neutralização resíduos ácidos
10 - 11h	- Verificar materiais necessários			Tempo de ação HF	
11 - 12h	- Maceração e Limpeza do óleo das amostras	Tempo de ação HF			
12 - 13h		Neutralização resíduos ácidos			
13 - 14h	<b>Adição de HCl (37%) - 18h</b>	* Preparo solução ZnCl <sub>2</sub>	<b>Adição de HCl (10%) - 2h</b>	* Neutralização ZnCl <sub>2</sub>	* Neutralização resíduos ácidos
14 - 15h	Tempo de ação HCl				
15 - 16h	Preparo solução ZnCl <sub>2</sub>		Peneiramento malha 200µm	* Neutralização resíduos ácidos	* Maceração de amostras
16 - 17h					

\*Atividades que deverão ser realizadas de acordo com a necessidade da análise e com o número de amostras trabalhadas.

## 17.0 Anexos

Fluxograma 1 - Resumo do procedimento para separação e isolamento do querogênio



## 18.0 Histórico da Revisão

Item - Data	Natureza das Alterações
11.2 Tratamento Químico	Volume de ácidos

Elaborado por: Setor técnico	Verificado por: Assessoria da qualidade	Aprovado por: Coordenação do LEPETRO
---------------------------------	--	---

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Abreu, Neila

PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DE FOLHELHOS DE SEÇÃO  
NEODEVONIANA DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS, BORDA OESTE DA  
BACIA DO PARNAÍBA / Neila Abreu, Neila Abreu. --  
Salvador, 2019.  
90 f.

Orientador: Karina Garcia.

Coorientador: Consuelo Andrade.

Dissertação (Mestrado - Geoquímica: Petróleo e Meio  
Ambiente) -- Universidade Federal da Bahia, UFBA,  
2019.

1. Paleoambiente deposicional. 2. Geoquímica  
orgânica. 3. Bacia do Parnaíba. 4. Palinofácies. 5.  
Devoniano. II. Abreu, Neila. I. Garcia, Karina. II.  
Andrade, Consuelo. III. Título.