



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 499

**ESTRATIGRAFIA E GEOQUÍMICA ORGÂNICA DA
FORMAÇÃO LONGÁ, NEODEVONIANO/EOCARBONÍFERO
DA BACIA DO PARNAÍBA, REGIÃO DE PEDRO AFONSO-TO**

Dissertação apresentada por:

AILTON DA SILVA BRITO

Orientador: Prof. Dr. Joelson Lima Soares (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima (UFPI)

**BELÉM
2017**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Brito, Ailton da Silva, 1989-

Estratigrafia e geoquímica orgânica da Formação Longá,
Neodevoniano/Eocarbonífero da Bacia do Parnaíba, região de Pedro
Afonso-TO / Ailton da Silva Brito. – 2017.

xii, 84 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Joelson Lima Soares (UFPA)

Coorientador: Sidney Gonçalo de Lima

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2017.

1. Geologia estratigráfica - Devoniano. 2. Geoquímica orgânica. 3.
Bacia do Parnaíba. I. Título.

CDD 22. ed. 551.8



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica


**ESTRATIGRAFIA E GEOQUÍMICA ORGÂNICA DA
FORMAÇÃO LONGÁ, NEODEVONIANO/EOCARBONÍFERO
DA BACIA DO PARNAÍBA, REGIÃO DE PEDRO AFONSO-TO**


DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
AILTON DA SILVA BRITO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA.

Data de Aprovação: 30/ 05 / 2017

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Joelson Lima Soares
(Orientador-UFPA)


Prof. Dr. René Rodrigues
(Membro-UERJ)


Prof. Dr. José Bandeira C. da Silva Junior
(Membro-UFPA)

Ao meu pai, minha mãe e meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Sou grato a todos que contribuíram para a realização desse trabalho, em particular:

À Deus por me manter firme e perseverante!

À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) por proporcionar a infraestrutura necessária para a realização dessa pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Joelson Soares e coordenador Prof. Dr. Sidney Lima pelo apoio, críticas e sugestões.

Ao Prof. Dr. Afonso Nogueira principalmente por ter proporcionado a oportunidade de cursar geoquímica orgânica e petrografia orgânica na Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), fundamentais para a realização dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. René Rodrigues e demais membros do Laboratório de Geoquímica Orgânica e Inorgânica (LGQM) da UERJ pela realização das análises de COT e Pirólise.

Ao Prof. Dr. Sidney Lima e integrantes do Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO) da Universidade Federal do Piauí (UFPI) pela realização das análises dos extratos orgânicos e auxílio na identificação dos biomarcadores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de mestrado.

À Priscila Amaral pela amizade, apoio e suporte no processo de aprimoramento técnico-científico.

Ao Guilherme Raffaeli pelas suas sugestões e correções da língua inglesa.

Por fim, a todos os meus amigos do curso de pós-graduação da UFPA, entre eles, Pablo Henrique, Pedro Augusto, Dayanne Coelho, Quézia Alencar, Arthur Aragão, Sebastian Calderon, Bruna Nogueira, Helder Thadeu, Rafael Guimarães, Reinaldo Junior, Edson Batista, Romulo Amaral, Luíz Saturnino, Walmir Lima. Agradeço também aos meus amigos, Lívia Ferreira, Patrícia Rodrigues, Vana Rodrigues, Cátia Lima e em especial ao Tulio Gonçalves, pelos anos de companheirismo e sincera amizade!

RESUMO

O final do Devoniano é marcado por consideráveis mudanças paleoclimáticas e paleogeográficas relacionadas a ampla colonização do continente por plantas vasculares, aumento exponencial da produção de matéria orgânica e desenvolvimento de anoxia de fundo nos mares epíricos, típicos desse período. Além disso, o continente Gondwana encontrava-se em altas latitudes onde ocorreu pulsos glaciações na América do Sul. O estabelecimento de uma fase pós-glacial no Fameniano Superior levou a ocorrência de uma transgressão marinha e início da sedimentação fina da Formação Longá que perdurou até o Tournaisiano. O limite Devoniano-Carbonífero é marcado pela deposição de folhelhos negros em várias partes do mundo. O objetivo desse trabalho é a reconstituição paleoambiental e a caracterização geoquímica da matéria orgânica dos depósitos pós-glaciais pertencentes à Formação Longá que afloram na porção sudoeste da Bacia do Parnaíba. Para caracterização dos depósitos foi realizada uma análise litofaciológica da formação com auxílio da petrografia e difração de raios X. A análise geoquímica da matéria orgânica foi realizada através da determinação do Carbono Orgânico Total (COT), pirólise Rock-Eval e biomarcadores. A análise faciológica desses depósitos possibilitou a individualização de cinco litofácies: *lag* conglomerático (Gmm), folhelho laminado (Fl), Arenito grosso com *megaripple* (Sm), Arenito fino a médio com estratificação cruzada *hummocky* (Sh) e Folhelho intercalado com arenito fino com acamamento *wavy-linsen* (Fwl). As litofácies foram identificadas como pertencente a uma única associação de fácies que representam depósitos de plataforma, de *offshore* a *shoreface*. A base da Formação Longá é bem delimitada por um *lag* transgressivo produzido por ondas que a separa os depósitos não marinho da Formação Cabeças. A formação é caracterizada pela predominância de espessas camadas das fácies Fl e Fwl com eventos episódicos de tempestades e ocorrência de chuva de detritos oriundo do degelo de *icebergs* remanescentes. Na fácies Fwl ocorrem elementos típicos da Icnofácies Cruziana, caracterizada pela predominância de traços horizontais. Estas características sugerem um ambiente estressante ocasionado pela mudança de salinidade durante o *input* de águas de degelo na plataforma. As análises de geoquímica orgânica mostraram que os folhelhos Longá apresentaram baixo teor de COT, inferiores a 1%, valores para hidrocarbonetos livres (S1) abaixo do limite de detecção do equipamento Rock-Eval 6, e potencial gerador (S2) muito baixo (0,06 a 0,23). A temperatura máxima de pirólise (Tmax), assim como os parâmetros de maturação térmica calculados sobre os biomarcadores mostram que os folhelhos Longá são imaturos. Os valores de pristano/n-C17, Fitano/n-C18, índice de hidrogênio (IH) e índice de oxigênio (IO), sugerem querogênio tipo III e IV, formados a partir de plantas vasculares continentais como galhos, folhas e ceras vegetais, corroborado por teor de enxofre (TS) < 0.2 wt%, razão Terrígenos/aquáticos (TAR), C29-sterol, hopano/sterano e Metilfenantrenos (MPs). Essa matéria orgânica foi depositada em um mar epírico onde predominava águas rasas, condições oxidantes, salinidade normal, e baixas temperaturas.

Palavras-Chave: Bacia do Parnaíba, Formação Longá, geoquímica orgânica, biomarcadores, paleoambiente.

ABSTRACT

The Late Devonian is marked by considerable paleoclimatic and paleogeographic changes related to a widespread colonization of the continent by vascular plants, exponential increase of organic production and development of background anoxia in the epeiric seas, typical of that period. In addition, during Famennian age the Gondwana continent was in high latitudes and glacial pulses occurred in South America. A postglacial phase in Late Famennian was responsible for the occurrence of a marine transgression and beginning of the Long Formation sedimentation until the Tournaisian. Devonian-Carboniferous boundary is marked by deposition of black shales in various parts of the world. The goal of this work is a paleoenvironmental reconstruction and a geochemical characterization of the postglacial organic matter deposits of Long Formation from southwest Parnaíba Basin. A lithofaciological analysis was accomplished of Longá deposits plus petrographic and X-ray diffraction. The quantification of Total Organic Carbon (TOC) plus Rock-Eval pyrolysis and biomarkers was the geochemical analysis of organic matter within Longá Shales. From the sedimentological analysis of the deposits five lithofacies was identified: conglomerate lag (Gmm), laminated shales (Fl), coarse sandstone with megaripple bedding (Sm), fine to medium hummocky cross-stratified sandstones (Sh) and wavy-linsen shale interbedding with fine sandstone (Fwl). The lithofacies were interpreted as belonging to a single facies association, representing offshore to shoreface deposits. The lower Longá Formation boundary is well delimited by a transgressive lag produced by waves that separate it from the non-marine deposits of the Cabeças Formation. The formation is characterized by the predominance of thick layers of the Fl and Fwl facies with episodic events of storms and occurrence of debris rain as result of remaining icebergs melting. In Fwl facies occur typical elements of the Cruziana Ichnofacies characterized by predominance of horizontal trace fossils. These characteristics suggest a stressful environment caused by changes in salinity during the input of ice melting water within the platform. The organic geochemistry analyzes showed that Longá shales had a low TOC content, less than 1%, values of free hydrocarbons (S1) below the detection limit of the Rock-Eval 6 equipment, and very low (0.06 to 0.23) hydrocarbons generation potential (S2). The maximum pyrolysis temperature (Tmax) as well as the thermal maturation parameters calculated on the biomarkers show that the Longá shales are immature. The values of pristane/n-C₁₇, phytane/n-C₁₈, Hydrogen Index (IH) and Oxygen Index (IO) suggest kerogen type III and IV, formed from conical land leaves, needles and plant waxes as are support by total sulfur (TS) <0.2 wt%, terrigenous/aquatic ratio (TAR), C₂₉-sterol, hopane/sterane and Methylphenanthrene (MPs). This organic matter was deposited in an epeiric sea where prevailed shallow water, oxidizing conditions, normal salinity, and low temperatures.

Keywords: Parnaíba Basin, Longá Formation, organic geochemistry, Biomarkers, paleoenvironment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPITULO 1:

Figura 1 - Mapa geológico e de localização da área de estudo dos depósitos da Formação Longá na porção sudoeste da Bacia do Parnaíba..... 3

CAPITULO 2:

Figura 2 - Composição da matéria orgânica disseminada em rochas sedimentares. Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos são compostos apenas de C e H, já os asfaltenos contêm C, H, O, S e N. Modificado de Tissot & Welte (1984).....6

Figura 3 - Unidade Isopreno (Peters et al. 2005a)..... 11

Figura 4 - Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol derivado da cadeia lateral da clorofila (Peters et al. 2005b)..... 11

Figura 5 - estrutura do Gamacerano e Oleanano. 13

Figura 6 - Hopano formado a partir do bacteriohopanotetrol presente na membrana lipídica de organismos procariontes (Peters et al. 2005a). 13

Figura 7 - 17 α (H)-22, 29,30-Trisnorhopano (Tm) e o 18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano (Ts)..... 14

Figura 8 - estruturas dos esteranos de C₂₇ a C₃₀ (Peters et al. 2005). 15

CAPITULO 3:

Figura 9 - Fluxograma das etapas de trabalho realizadas nessa pesquisa. 17

Figura 10 - Etapas de determinação do COT. (A) a rocha pulverizada é peneirada em malha de 80 mesh; (B) pesada 0,25 g; (C) acidificadas; (D) secas a 70°C; e (E) (F) levadas ao analisador LECO..... 20

Figura 11 - Pirograma com os picos correspondentes aos hidrocarbonetos livres gerados na rocha (S1), hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico do querogênio (S2) e CO₂ liberado pela matéria orgânica (S3) em um analisador Rock Eval 6. Modificado de Behar et al. (2001). 22

CAPITULO 4:

Figura 12 - Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba com a disposição das cinco supersequências sedimentares e em destaque o Grupo Canindé e a Formação Longá (Vaz et al. 2007). 29

CAPITULO 5:

Figure 13 - Location and geological map of Longá Formation study area at the southwest border of Parnaíba Basin. Geology reconstruction based on IBGE (2007) shapefiles. 36

Figure 14 - Stratigraphic section of Longá Formation exposed in southwest border of Parnaíba Basin.	41
Figure 15 - Transgressive deposits of Longá Formation in southwest Parnaíba Basin. (A) Lower Longá Formation boundary overlying upper Cabeças Formation boundary (yellow line); (B) grayish black Shale bedding interspersed with thin layers of siltstone and fine sandstones of Fw1 facies; (C) grayish purple shale bedding with planar lamination of F1 facies; (D) siltstone layer with <i>Palaeophycus</i> that occur within the shales; (E) sandstone with hummocky cross stratification of Sh facies; and (F) Isolated, symmetric megaripples within shales facies.	43
Figure 17 - Modified van Krevelen diagrams showing kerogen type III/IV for Longá Formation, comparing outcrop and core samples from Rodrigues (1995).	49
Figure 16 - Plots Total Sulfur versus TOC, suggesting a marine depositional environment for Longá deposits. Modified after Berner and Raiswell (1983).	49
Figure 18 - Total ion chromatogram (TIC) of saturated hydrocarbon fraction of the Longá shales extracts.	50
Figura 19 - TIC and m/z 191 mass fragmentograms of saturated hydrocarbon fraction selected from analyzed shales samples, showing the distribution of triterpenoids (m/z 191).	52
Figure 20 - m/z 217 mass fragmentograms (left) and m/z 192 mass fragmentograms (right) of saturated and aromatic hydrocarbon fraction, respectively of Longá shales.	53
Figure 21 - Cross plot of pristane/n-C ₁₇ vs. phytane/n-C ₁₈ from southwestern Longá shales. After Peters et al. (1999).	55
Figure 22 - Ternary plot of C ₂₇ -, C ₂₈ - and C ₂₉ -steranes showing the relationship between source organic matter input and sterane precursors. After Huang and Meinschein, (1979) and Al-Areeq and Maky (2015).	56
Figure 23 - Schematic paleoenvironmental reconstruction of D-C boundary transgressive postglacial deposits of Parnaíba Basin. A) location and distribution of Longá and Cabeças/Pimenteira Formation deposits. B) Parnaíba Basin locations shown on the Famennian and Tournaisian palaeogeography (map after Golonka et al., 1994 and Chwieduk 2005). C) depositional model and C1) thin siltstone layers within shales deposits with trace fossil such as <i>Bergaueria</i> , <i>Cruziana</i> , <i>Helminthopsis</i> , <i>Lockeia</i> and <i>Palaeophycus</i>	64

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2:

Tabela 1 - Biomarcadores que em quantidade adequada tornam-se indicadores de ambientes deposicionais (Peters et al. 2005b e Libes 2009).....	16
--	----

CAPITULO 3:

Tabela 2 – Limites de Tmax e seus respectivos intervalos de maturação da matéria orgânica conforme Rodrigues (1995).....	22
Tabela 3 – Tipos de querogênios conforme Rodrigues (1995), Peters et al. (2005a), Killips & Killips (2005) e Tissot & Welte (1984).....	23
Tabela 4 - Potencial gerador de acordo com o S2 e o Índice de Hidrogênio (IH) conforme Espitalié et al. (1985) apud Rodrigues (1995).....	24

CAPITULO 5:

Table 5 – Summary description of the sedimentary facies identified in the Longá Formation.	40
Table 6 - Bulk geochemical results of the total organic carbon, sulfur contents (wt.%) and Rock-Eval pyrolysis.....	48
Tabel 7 – Geochemical molecular parameters of the Longá Formation shales.....	51
Table 8 – Peak assignments in the m/z 191 (I) and 217 (II) mass fragmentograms shown in Figs. 20 and 21.....	57

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	x
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	2
CAPÍTULO 2 MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR	4
2.1 EVOLUÇÃO E MATURAÇÃO TÉRMICA	5
2.2 BIOMARCADORES	8
2.2.1 n-Alcanos ou alcanos lineares	9
2.2.2 Isoprenóides (ou terpenoides ou Isopentenóides) acíclicos	10
2.2.3 Terpanos Tri-, Tetra- e Pentacíclicos	12
2.2.4 Hopanos	13
2.2.5 Esteranos Regulares	14
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 ANÁLISE FACIOLÓGICA E ESTRATIGRÁFICA.....	18
3.2 ANÁLISE PETROGRÁFICA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X	18
3.3 GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	19
3.3.1 Carbono Orgânico Total – COT	19
3.3.2 Pirólise Rock-Eval	21
3.3.3 Extração Soxhlet.....	24
3.3.4 Cromatografia em Coluna Aberta	24
3.3.5 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (CG-MS).....	25
CAPÍTULO 4 CONTEXTO GEOLÓGICO	26
4.1 BACIA DO PARNAÍBA.....	26
4.2 GRUPO CANINDÉ	27
4.3 FORMAÇÃO LONGÁ.....	30
4.4 MAGMATISMO.....	31
CAPÍTULO 5 PALEOENVIRONMENT AND ORGANIC GEOCHEMISTRY OF UPPER DEVONIAN–LOWER CARBONIFEROUS SHALE DEPOSITS OF THE SOUTHWESTERN PARNAÍBA BASIN	33
5.1 INTRODUCTION	33
5.2 GEOLOGICAL SETTINGS	35
5.3 METHODOLOGY	37
5.3.1 Facies and shale samples	37
5.3.2 Elemental analysis and Rock-Eval pyrolysis	38

5.3.3	Extraction and column chromatography	38
5.3.4	Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)	38
5.4	RESULTS AND DISCUSSION.....	39
5.4.1	Sedimentary Facies Description	39
5.4.2	Bulk organic matter characteristics.....	46
5.4.3	Biomolecular marker parameters	49
5.5	PALEOGEOGRAPHIC AND PALEOENVIRONMENTAL OF D-C BOUNDARY IN SOUTHWESTERN PARNAÍBA BASIN	61
5.6	SUMMARY AND CONCLUSIONS	65
	Acknowledgments	66
	CAPÍTULO 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
	REFERÊNCIAS.....	68

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A passagem do Neodevoniano/Eocarbonífero é marcada por importantes mudanças paleoclimáticas e paleogeográficas que tiveram origem a partir da migração do continente Gondwana em direção ao polo sul e ocorrência de pelo menos três pulsos glaciais registrados na América do Sul (Caputo *et al.* 2006). Estes eventos estão associados a quedas de temperatura e a extinção de parte da fauna devoniana (Caputo & Crowell 1985, Sepkoski 1996) como a que ocorreu próximo ao final do Fammeniano (Streel *et al.* 2000). Depósitos dessa idade são encontrados na borda leste e sudoeste da Bacia do Parnaíba, representados pela sequência Mesodevoniana/Eocarbonífera de Vaz *et al.* (2007), cujos depósitos estão representados pelas formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Potí, inseridas no Grupo Canindé (Caputo & Crowell 1985, Góes & Feijó 1994, Vaz *et al.* 2007).

A Bacia do Parnaíba, apesar de ser considerada uma bacia com baixo potencial para hidrocarbonetos, é atualmente uma nova fronteira exploratória de hidrocarbonetos ainda pouco explorada com seu principal sistema petrolífero localizado na seção Neodevoniana. Os estudos da seção Neodevoniano/Eocarbonífero estão concentrados no suposto sistema petrolífero composto pelas formações siliciclásticas Itaim, Cabeças e Poti que representam as prováveis rochas reservatórios e na Formação Pimenteiras (Young 2006, Santos 2005, Souza 2007, Barbosa 2014), a potencial rocha geradora desse sistema (Góes *et al.* 1990, 1992). A Formação Longá de idade Neofameniano a Tournaisiano é apresentada apenas como provável geradora secundária (Góes *et al.* 1990) ou selante desse sistema (Barbosa 2014). Essa formação é constituída essencialmente por folhelhos cinza-escuros a pretos, em parte arroxeados, homogêneos ou bem laminados e bioturbados (Vaz *et al.* 2007). O Neofameniano é marcado por um período de pós-glaciação, na qual se inicia com uma rápida transgressão, devido ao derretimento das geleiras no Fameniano Médio, o que levou a formação de fácies de folhelhos negros em muitas partes do mundo (Johnson *et al.* 1985, Caplan & Bustin 1999); na Bacia do Parnaíba esses depósitos são representados pela Formação Longá, objeto desse estudo.

Os dados sobre qualidade e quantidade de matéria orgânica dos folhelhos da Formação Longá estão restritos a relatórios internos da Petrobrás. Os poucos dados disponíveis são apresentados por Rodrigues (1995) em sua tese sobre a geoquímica orgânica da Bacia do Parnaíba. O presente estudo visa à caracterização da geoquímica orgânica e litoestratigráfica

da Formação Longá com o intuito de definir a matéria orgânica e sua implicação paleoambiental.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é a reconstituição paleoambiental e a caracterização geoquímica da matéria orgânica dos depósitos pós-glaciais pertencentes à Formação Longá, a partir do estudo dos depósitos aflorantes na porção sudoeste da Bacia do Parnaíba. Para alcançar este objetivo geral, pretende-se considerar os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação faciológica e estratigráfica da Formação Longá;
- Determinar a tipologia da matéria orgânica (querogênio tipo I, II, III ou IV);
- Determinar a origem da matéria orgânica;
- Avaliação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica;
- Avaliação da potencialidade para hidrocarbonetos e discussão sobre o sistema petrolífero do Neodevoniano/Eocarbonífero.

1.3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada na porção sudoeste da Bacia do Parnaíba, região centro-norte de estado do Tocantins (Figura 1). O estudo foi realizado em afloramentos ao longo da rodovia BR-235 entre as cidades de Pedro Afonso e Centenário. Nesta área os afloramentos da Formação Longá apresentam espessura máxima de 20 m e continuidade lateral por algumas dezenas de metro.

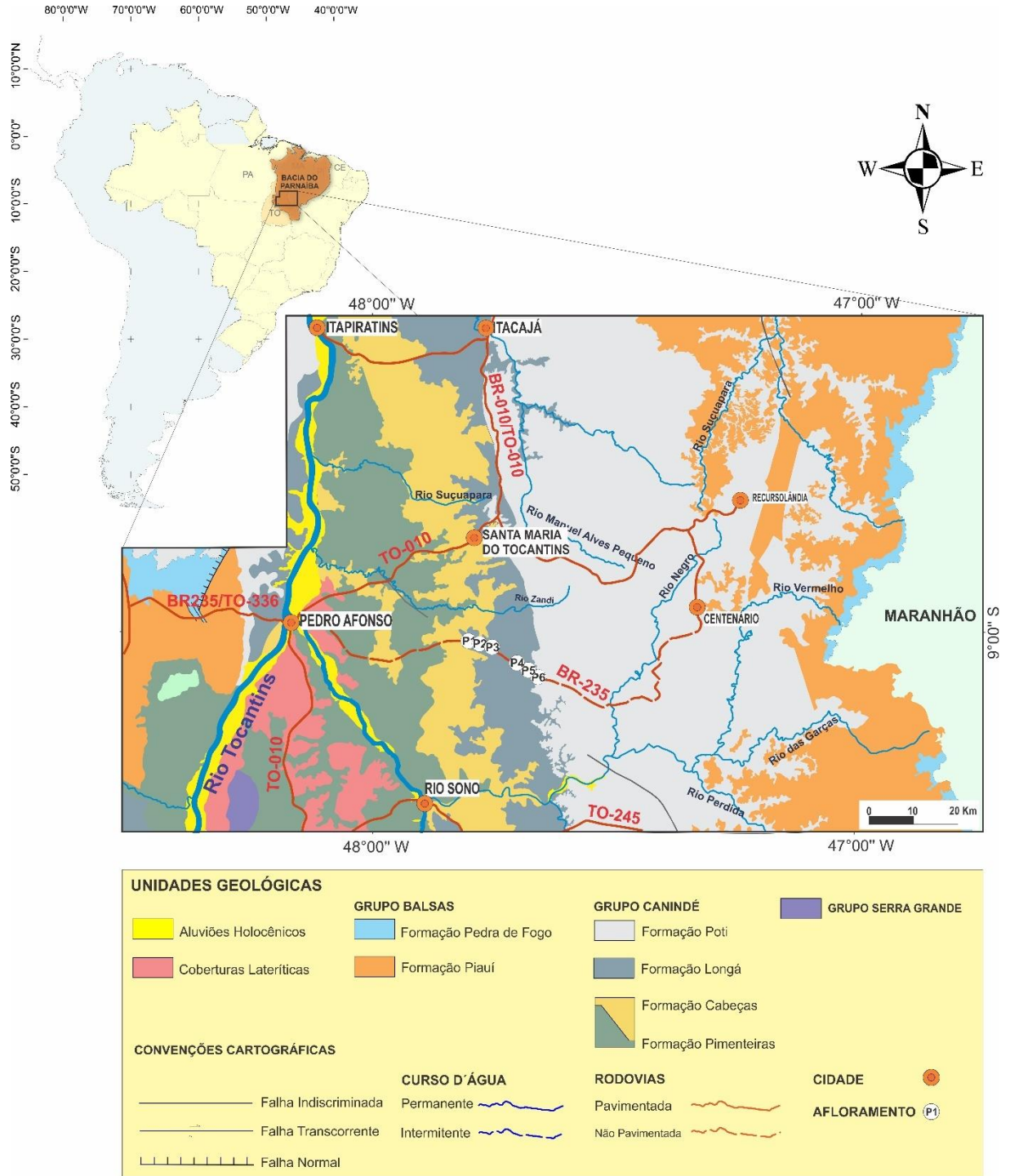


Figura 1 - Mapa geológico e de localização da área de estudo dos depósitos da Formação Longá na porção sudoeste da Bacia do Parnaíba.

CAPÍTULO 2. MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

O termo matéria orgânica (MO) sedimentar refere-se a todo material presente nos sedimentos derivados de organismos. As principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos são fitoplâncton, plantas superiores, bactérias e zooplâncton (Killops & Killops 2005). Sendo que fitoplâncton e bactérias são responsáveis por cerca de 50 a 60 % da produção da matéria orgânica mundial. Fitoplâncton, principalmente diatomáceas, dinoflagelados, *Cyanophyceae* e nanoplâncton são as principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos marinhos, contudo, em alguns ambientes de águas rasas com luz suficiente para a fotossíntese os fitobentos podem ser a principal fonte de matéria orgânica (Tissot & Welte 1984). Conforme Killops & Killops (2005) fungos aparentemente não tem contribuição significativa para a matéria orgânica sedimentar. A produção, acumulação e preservação da matéria orgânica incorporada nos sedimentos são importantes parâmetros para a ocorrência de rocha sedimentar rica em matéria orgânica, por ventura, geradora de hidrocarboneto.

Rochas geradoras de hidrocarboneto são rochas sedimentares de granulação fina ricas em matéria orgânica que apresenta quantidade, qualidade e maturação térmica adequada (Petters & Cassa 1994, Peters *et al.* 2005b). Normalmente uma rocha sedimentar apresentar teores de carbono orgânico total (COT) inferior a 1,0 %. Para ser considerada rocha geradora, os folhelhos devem conter no mínimo 1,0% de carbono orgânico total, enquanto que calcários apresentam em torno de 0,6% (Tissot & Welte 1984). Conforme Libes (2009), o teor de carbono orgânico de rocha geradora que origina uma grande quantidade de petróleo é de 0,5 a 5%. Todavia, o valor mínimo de COT para uma rocha sedimentar ser considerada geradora está em função do tipo de matéria orgânica presente na rocha como é discutido por Tissot & Welte (1984).

A produtividade biológica em ambiente marinho é controlada principalmente pela luz, temperatura e composição química da água (nutrientes como fosfatos e nitratos). A zona eufótica, que compreende a zona com a maior produtividade fotossintética, localiza-se próximo a superfície, sendo que sua profundidade está em função das condições locais dos fatores supracitados (luz, temperatura e composição química), normalmente situa-se em torno de 200 m da superfície. Contudo, a maior parte da produção de matéria orgânica concentra-se nos primeiros 60 a 80 m da coluna d'água (Tissot & Welte 1984).

A matéria orgânica presente nos sedimentos é composta por moléculas derivadas de partes orgânicas, que pode ser de restos de plantas terrestres (lignina, celulose carboidratos) e

de organismos planctônicos e bactérias (lipídios e proteínas) (Tissot & Welte 1984, Killips & Killips 2005). Quimicamente esses compostos são formados essencialmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, além de nitrogênio e enxofre. Carbono e hidrogênio são os principais constituintes do querogênio. Para cada 1000 átomos de carbono, há entre 500 a 1800 átomos de hidrogênio, dependendo do tipo e evolução da matéria orgânica. O oxigênio é o terceiro mais abundante, variando de 25 a 300 átomos. Nitrogênio e enxofre apresentam as menores proporções, 5 a 30 e 10 a 25 átomos para cada 1000 átomos de C, respectivamente (Tissot & Welte 1984).

O grau de preservação da matéria orgânica depende de vários fatores como condições oxi-redox do ambiente, circulação da água, produtividade da matéria orgânica, ação microbiana e taxa de sedimentação (Demaison & Moore 1980). A alta produtividade de matéria orgânica tem a tendência de criar ambiente com baixa concentração de oxigênio, devido à destruição do material orgânico e conversão para CO₂, seguido pela produção de H₂S por bactérias redutoras de sulfato. A baixa concentração ou ausência de oxigênio livre reduz a taxa de consumo da matéria orgânica (Tissot & Welte 1984). Em ambientes oxidantes a preservação da matéria orgânica pode ser favorecida por altas taxas de sedimentação (Hay 1995).

As principais fontes de hidrocarbonetos até o Devoniano eram representadas por fitoplâncton marinho e bactérias, e por vezes, algas bentônicas e zooplâncton (Tissot & Welte 1984). Esses autores afirmam que no Devoniano as plantas vasculares do grupo das pteridófitas conquistaram o continente, e passaram a contribuir para a matéria orgânica sedimentar e geração de petróleo. O estudo da matéria orgânica presente em rochas sedimentares permite investigar os processos diagenéticos, auxilia na reconstrução do paleoambiente, permite avaliar a evolução e a maturidade termal da rocha e determinar o potencial para geração de hidrocarboneto de uma rocha geradora (Tyson 1995).

2.1 EVOLUÇÃO E MATURAÇÃO TÉRMICA

A evolução da matéria orgânica durante o soterramento dos sedimentos promove a maturação térmica e consequente geração de petróleo. A maturação está em função de dois fatores importantes: a temperatura e o tempo. O processo de maturação pode ser dividido em três fases com intervalos de temperaturas distintos, nos quais tem-se a matéria orgânica imatura (diagênese), matura (catagênese) e senil ou supermatura (metagênese).

Diagênese

Esse processo compreende as reações químicas que ocorre nos primeiros milhares de anos após o soterramento sob temperaturas até 50°C (Libes 2009). Durante a sedimentação e início da diagênese um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana que decompõe a matéria orgânica, sendo que os lipídios e lignina são mais resistentes à degradação e os lipídios são um dos componentes mais importantes no petróleo. CO₂, amônia e água são geradas como produtos dessas reações (Tissot & Welte 1984).

Durante os processos diagenéticos o material orgânico sofre uma reestruturação em busca de equilíbrio. No entanto, a estabilidade química do material orgânico lhes confere pouca mudança na sua composição, sendo estas graduais conforme o aumento da temperatura (Dow 1977). As mudanças químicas que ocorrem na estrutura dos compostos, como perdas de grupos funcionais e polimerização, levam os biopolímeros (proteínas, carboidratos, lipídios) a serem convertidos em novas estruturas policondensadas mais estáveis – os geopolímeros – conhecidos como **querogênio** (Dow 1977, Tissot & Welte 1984, Tyson 1995). Como produtos dos processos diagenéticos tem-se o querogênio: que representa a fração insolúvel em solvente orgânico, e o betume: a fração solúvel (Dow 1977). Durante esse processo ocorrem algumas moléculas livres de lipídios que sofrem pouca ou nenhuma alteração na composição ou estrutura molecular, pois são compostos mais resistentes a degradação microbiana, essas moléculas são conhecidas como fósseis geoquímicos ou **biomarcadores**.

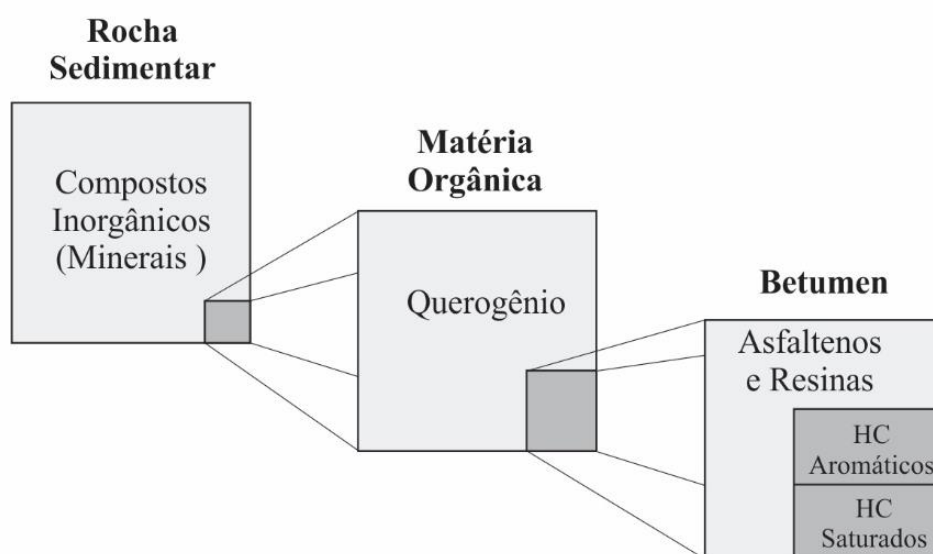


Figura 2 – Composição da matéria orgânica disseminada em rochas sedimentares. Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos são compostos apenas de C e H, já os asfaltenos contêm C, H, O, S e N. Modificado de Tissot & Welte (1984).

Na diagênese a matéria orgânica ainda é imatura e o hidrocarboneto mais importante formado durante essa etapa é o metano. Nos últimos estágios da diagênese são produzidos CO₂, H₂O e alguns heteroátomos pesados. O fim da diagênese da matéria orgânica sedimentar é marcado por um índice de reflectância da vitrinita de cerca de 0,5 % equivalente ao início da formação da hulha, onde a maioria dos grupos carboxílicos são removidos (Tissot & Welte 1984).

Catagênese

A contínua deposição de sedimentos promove o soterramento das camadas previamente depositadas, alcançando alguns quilômetros e temperaturas na ordem de 50° a 150°C. A catagênese representa a evolução térmica do querogênio com o aumento do soterramento (Dow 1977). Na catagênese a matéria orgânica é classificada como madura e o craqueamento térmico é responsável pela geração dos primeiros hidrocarbonetos líquidos (*oil window*), posteriormente gás seco e condensado (Tissot & Welte 1984). A quantidade e qualidade de hidrocarboneto formado são controladas pela concentração, tipo e maturidade termal do querogênio presente a rocha fonte (Dow 1977).

O fim da catagênese é marcado pelo desaparecimento das cadeias de carbonos alifáticos do querogênio, corresponde ao índice de vitrinita, em torno de 2.0%. Esse índice equivale ao *rank* do antracito. A partir deste ponto não há mais geração de petróleo (Tissot & Welte 1984). Os processos operantes sobre a matéria orgânica durante a catagênese são similares aos que ocorrem durante a carbonificação do carvão (Dow 1977).

Metagênese

O estágio de metagênese da matéria orgânica compreende o estágio evolutivo da sedimentação anterior ao metamorfismo, com temperaturas que variam de 150 a 200°C (Tissot & Welte 1984). Esse estágio é alcançado apenas em grandes profundidades e representa a última fase significativa de alteração termal do material orgânico (Hunt, 1995). É o intervalo normalmente denominado por alguns geólogos de anquimetamorfismo. Nessa etapa a matéria orgânica é senil, representada apenas por metano (gás seco) e carbono orgânico residual (Tissot & Welte 1984).

2.2 BIOMARCADORES

Biomarcadores, também conhecidos como marcadores biológicos, fóssil molecular ou geoquímico são moléculas sintetizadas por plantas terrestres, planctônicos e bentônicos (algas, bactérias) encontrados em sedimentos, rochas sedimentares e petróleo que não sofreram alteração ou passaram por pequenas alterações ao longo do tempo geológico, onde houve a preservação do esqueleto carbônico (Tissot & Welte 1984, Peters *et al.* 2005a). As modificações estruturais dos biomarcadores são sistemáticas e sequenciais, o que permite correlacioná-lo com seu precursor biológico (Philp 1985).

Biomarcadores são amplamente utilizados para inferir o grau de maturação térmica, correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora e até mesmo inferir a idade da rocha geradora ou petróleo. Por exemplo, o oleanano é um biomarcador característico das flores das angiospermas encontrado apenas em óleos e rochas do Neógeno e Cretáceo Superior (Peters *et al.* 2005a).

Contudo, marcadores biológicos também podem fornecer importantes informações sobre as condições ambientais reinantes durante a deposição e diagênese. Ambientes deposicionais são caracterizados por diferentes assembleias de organismos e consequentemente biomarcadores. *n*-Alcanos de números ímpares e de cadeias curtas (C₁₅ a C₂₁) são característicos de organismos marinhos e as de cadeias longas (C₂₅ a C₃₇) características de plantas terrestres (Libes 2009). *Botryococcane* é um biomarcador formado a partir de *Botryococcus braunii*, uma alga típica de ambiente lacustrino. O 24-*n*-Propilcolestano é um marcador biológico típico de algas marinhas do Devoniano ao Recente. Na ausência de amostras de rocha, biomarcadores presentes no petróleo podem fornecer informações da litologia da rocha fonte. Por exemplo, a ausência de diasteranos indica que o petróleo é de rocha pobre em argila, normalmente formada por carbonatos (Peters *et al.* 2005a).

Conforme Peters *et al.* (2005a) o grau de maturação da matéria orgânica pode ser determinado com o auxílio de diagramas ternários das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares. Rochas geradoras imaturas são ricas em compostos polares, o aumento da maturação térmica promove o craqueamento térmico dos compostos e consequente formação de hidrocarbonetos saturados. Dessa forma, o percentual desses compostos aumenta gradativamente com a evolução térmica em relação aos demais compostos.

O estudo de biomarcadores em rochas geradoras de ambiente lacustrino é problemático devido lagos apresentarem normalmente uma grande variação espacial e temporal de salinidade, condições redox, profundidade, temperatura e *input* de matéria orgânica. Nesse ambiente, estudos mostram que petróleo de rocha geradora depositada em águas salobras apresenta alta porcentagem de terpanos tricíclicos em comparação com hopanos, com predominância de 24-metil- e 24-etilcolestano (C₂₈ e C₂₉) e algum colestano (C₂₇). Petróleo de rocha geradora depositada sob águas salinas apresentam alta porcentagem de gamacerano, já aquelas depositadas em água doce apresentam baixa concentração de esteranos em relação aos hopanos (Peters *et al.* 2005b).

O querogênio pode ser uma fonte adicional de biomarcadores. Durante a diagênese alguns lipídios, precursores dos biomarcadores, podem ficar presos ou ligados a cadeias de querogênio. Como o aumento da profundidade e da temperatura essas moléculas são liberadas (Tissot & Welte 1984).

Os marcadores biológicos são os principais objetos de estudo da geoquímica orgânica, que compreende uma ferramenta relativamente recente no estudo da origem, acumulação, migração e exploração de petróleo e no entendimento das condições paleoambientais. Os grupos de biomarcadores utilizados neste trabalho para o estudo dos folhelhos Longá foram: *n*-Alcanos, Isoprenóides terpanos (triclíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos), esteranos e hopanos, descrito a seguir.

2.2.1 *n*-Alcanos ou alcanos lineares

São hidrocarbonetos saturados acíclicos de fórmula C_{*n*}H_{2*n*+2} também conhecido como *n*-parafinas. O metano e etano são os componentes mais simples da série dos hidrocarbonetos saturados. A série dos componentes homólogos das parafinas é obtida pelo aumento do número de carbonos na fórmula (Peters *et al.* 2005a).

A distribuição dos alcanos lineares (íon *m/z* 85) é um importante parâmetro utilizado para interpretações paleoambientais, uma vez que auxilia na identificação da origem da matéria orgânica presente na rocha geradora. A matéria orgânica marinha algálica é comumente indicada pela abundância de *n*-alcanos de cadeias curtas, principalmente *n*-alcanos ímpares (C₁₅ a C₁₇), particularmente C₁₇ (Peters *et al.* 2005a). A matéria orgânica derivada de plantas superiores como folhas e ceras vegetais é caracterizada pela predominância de *n*-alcanos de cadeias longas (>22) e por uma forte predominância de *n*-alcanos ímpares, principalmente de *n*-C₂₃ a *n*-C₃₅, especialmente *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁ (Tissot

& Welte 1984, Grice & Eiserbeck 2014). A predominância de *n*-alcanos de números pares entre *n*-C₁₄ a *n*-C₂₂ é outro indicador de contribuição de matéria orgânica originada de plantas terrestres (Kuhn *et al.* 2010). A contribuição de matéria orgânica de origem marinha e continental pode gerar uma distribuição bimodal dos *n*-alcanos (Peters *et al.* 2005a). Rochas geradoras de ambientes transicionais também podem apresentar uma bimodalidade com ocorrência de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos) de baixa (C₁₅ a C₁₇) e alta (C₂₅ a C₃₃) massa molecular (Eglinton & Murphy 1969).

Deve-se atentar para a maturação térmica que leva a redução dos compostos insaturados de alta massa molecular para formação de hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular, como esteranos e hopanos, ou compostos aromáticos (Peters *et al.* 2005a), o que ocasiona o aumento relativo dos *n*-alcanos de baixo peso molecular (C₁₅ a C₁₇), comprometendo a interpretação da origem da matéria orgânica (Tissot & Welte 1984).

Os alcanos lineares fornecem informações sobre o grau de maturação térmica a partir do Índice preferencial de carbono (ICP). O ICP é uma medida da quantidade de hidrocarboneto saturados lineares ímpar em relação aos pares (C₂₅ a C₃₃) derivados de plantas superiores (Hans & Calvin 1969). Durante a diagênese a rocha geradora apresenta alta taxa de *n*-alcanos com números ímpares de átomos de carbono, devido ao baixo grau de maturação. Matéria orgânica imatura é indicada por valores de ICP maiores que 1.0. O aumento da maturação térmica é acompanhado pelo aumento na porcentagem desses *n*-alcanos e os valores de ICP aproximam-se 1.0 (Killops & Killops 2005).

2.2.2 Isoprenóides (ou terpenoides ou Isopentenóides) acíclicos

São hidrocarbonetos saturados ramificados formados a partir da união de unidades de isopreno (C₅) e com grupos de metila a cada quatro átomos de carbono da cadeia principal. Conforme Waples & Machihara (1991) a unidade isopreno é formada por cinco carbonos, sendo que a terminação próxima ao grupo metil é chamado de cabeça (*Head*) e a outra de calda (*Tail*). O pristano (C₁₉) e o fitano (C₂₀) são os isoprenóides mais abundantes em rochas sedimentares fontes de hidrocarbonetos e comumente usados para interpretações das condições paleoambientais.

Isopreno (C₅)



Figura 3 - Unidade Isopreno (Peters *et al.* 2005a).

A maior fonte de pristano e fitano é o fitol derivado da cadeia lateral fitil da clorofila presente em organismos fototróficos. Condições redutoras ou anóxicas promovem a clivagem da cadeia lateral fitil, produzindo o fitol, o qual é reduzido para dihidrofitol e, posteriormente para fitano. Sob condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico e descarboxilado para gerar o pristano e então reduzido a pristano (Peters *et al.* 2005b, Libes 2009).

A relação entre pristano (Pr) e fitano (Ph) é um excelente indicador do paleoambientes deposicional. Variações nas condições de isoprenóides estão relacionadas às flutuações do potencial redox (Eh) no ambiente, dessa forma essa razão pode ser usada para diferenciar ambientes óxidos e anóxidos. Assim, razões Pr/Ph > 1 indicam ambientes oxidantes, altas razões Pr/Ph (>3) indica matéria orgânica oriunda de fontes terrestres depositadas sob condições óxidas a subóxicas, já razões Pr/Ph <1 indica ambiente anóxico, quando são razões muito baixas (<0,8) pode indicar ambiente anóxico, comumente salino a hipersalino ou ambiente carbonático (Killops & Killops 2005).

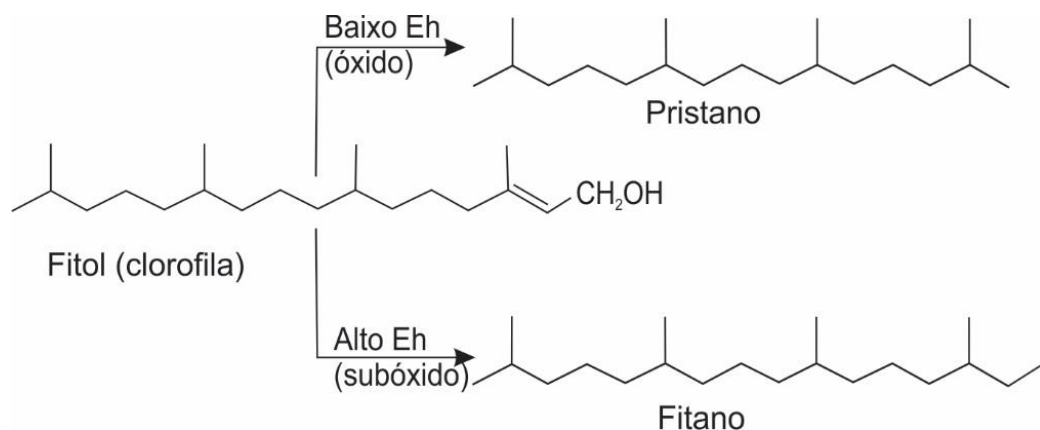


Figura 4 - Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol derivado da cadeia lateral da clorofila (Peters *et al.* 2005b).

2.2.3 Terpanos Tri-, Tetra- e Pentacíclicos

Os terpanos estão presentes em quase todas as variadas ocorrências de petróleo. Muitos terpanos presentes em petróleo são originados da membrana lipídica de bactérias procariontes que formam várias séries homólogas com componentes acíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (Peters *et al.* 2005a), sendo os tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos os terpanos mais comuns em óleo e sedimento, especialmente os pentacíclicos. Os terpanos são estudados a partir do íon de fragmentação m/z 191.

Terpanos tricíclicos (C_{19} a C_{30}) são originados, aparentemente do isoprenóide C_{30} e estão presentes tanto em ambiente lacustre como marinho (Neto *et al.* 1982, Peters *et al.* 2005b). Sua ampla abrangência e a presença da molécula triciclohexaprenol sugerem que são originados da membrana de organismos procariontes. A distinção do petróleo formado em ambiente marinho e lacustre geralmente pode ser feita usando a razão C_{26}/C_{25} de terpanos tricíclicos (Peters *et al.* 2005b). Os terpanos tricíclicos são mais resistentes à degradação térmica em relação aos demais terpanos (Seifert & Moldowan 1979, Peters & Moldowan 1993) o que tornou esses biomarcadores bastantes utilizados na avaliação da maturação termal e biodegradação. Os terpanos tricíclicos C_{28} e C_{29} são usados na correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. Os quatro isômeros em C_{13} e C_{14} ($\beta\alpha$, $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ e $\beta\beta$) ocorrem em rocha imatura com predominância de $\beta\alpha$ e $\alpha\alpha$, com o aumento da maturidade o isômero $\beta\alpha$ torna-se predominante (Peters *et al.* 2005b).

Terpanos tetracíclicos (C_{24} a C_{27}) são provavelmente hopanos degradados como é proposto por Peters *et al.* (2005b) e Philp (1985). Este último autor sugeriu que a origem dos tetracíclicos está relacionada à degradação microbiana e termal dos hopanos, onde ocorre a abertura do anel E. Conforme Brassell *et al.* (1993) há uma predominância de terpanos tetracíclicos em ambiente continental como o lacustre e deltas, sugerindo que sua origem está relacionada a precursores presentes de matéria orgânica terrestre. A abundância de terpanos tetracíclicos C_{24} em petróleo podem indicar rochas geradora de ambiente deposicional carbonático ou evaporítico (Peters *et al.* 2005b).

Os **terpanos pentacíclicos** são os biomarcadores cíclicos mais estudados e usados como indicadores da origem da matéria orgânica, ambiente deposicional, evolução térmica e nível de biodegradação (Waples & Machihara 1991, Peters & Moldowan 1993). Eles estão presentes em organismos procariontes e plantas superiores e aparentemente ausentes em algas eucariontes (Peters *et al.* 2005b). Os pentacíclicos mais comuns são os hopanóides (hopanos) e os não hopanóides (gamacerano e oleanano).

O gamacerano é provavelmente produto da diagênese do tetrahimanol (um álcool triterpanóide) presente em sedimentos marinhos desde o Proterozóico (Killops & Killops 2005) e sua alta concentração é considerado um indicador de ambiente deposicional hipersalino com estratificação da coluna d'água (Peters *et al.* 2005a).

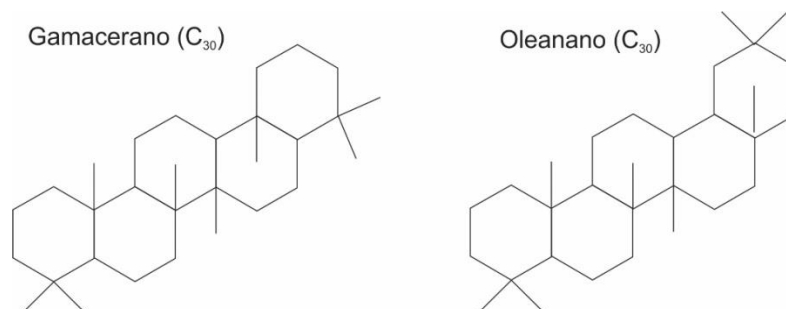


Figura 5 - estrutura do Gamacerano e Oleanano.

2.2.4 Hopanos

Hopanos são os triterpanos pentacíclicos mais comuns em petróleo e rochas geradoras, são formados a partir de bacteriohopanóides presentes na membrana celular das bactérias e cianobactérias (Peters *et al.* 2005a, Grice & Eiserbeck 2014). Os hopanóides mais frequentemente analisados são C₂₇ a C₃₅ que formam uma série homóloga com as configurações 17 α (H),21 α (H)-, 17 α (H),21 β (H)-, 17 β (H),21 β (H)- e 17 β (H),21 α (H)-hopanos (Waples & Machihara 1991) sendo que o principal íon de fragmentação é o *m/z* 191. A configuração biológica 17 β (H),21 β (H)-22R é mais instável termicamente (Peters & Moldowan, 1993). Assim, durante a diagênese os hopanos $\beta\beta$ são convertidos em hopanos $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ (Peters e Moldowan 1993). A configuração 17 β (H),21 α (H)-hopanos compreende os a série homóloga dos moretanos, contendo de 29 a 35 átomos de carbonos (Waples & Machihara 1991).

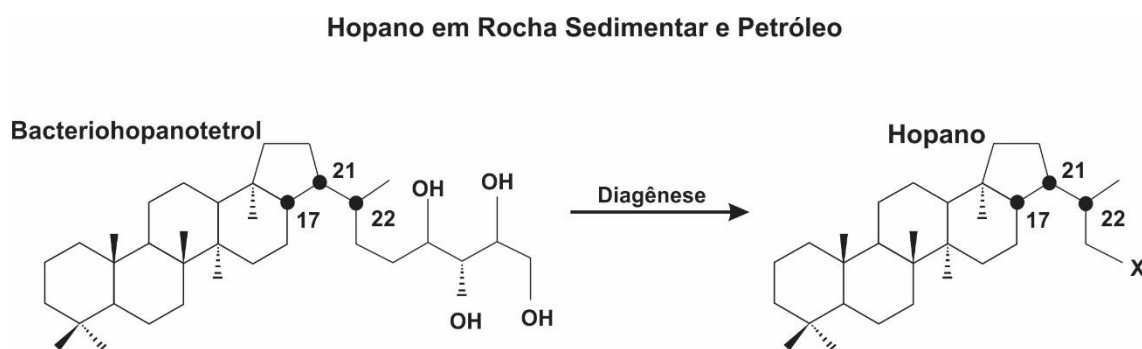


Figura 6 - Hopano formado a partir do bacteriohopanotetrol presente na membrana lipídica de organismos procariontes (Peters *et al.* 2005a).

Os isômeros do C_{27} $17\alpha(H)$ -22,29,30-Trisnorhopano (Tm) e o $18\alpha(H)$ -22,29,30-Trisnorneohopano (Ts) apresentam diferentes comportamentos durante o processo de soterramento e maturação térmica, sendo o Tm menos estável, sua concentração diminui em relação ao Ts. Dessa forma a razão $Ts/(Tm+Ts)$ pode ser usada para inferir o grau de maturação. Conforme Peters *et al.* (2005) esta razão é influenciada pelas condições ambientais, como anoxia e salinidade e pelo tipo de rocha geradora.

A razão hopano C_{31}/C_{30} é um parâmetro muito útil para distinguir ambiente deposicional marinho e lacustre, principalmente em combinação com outros parâmetros como a razão C_{26}/C_{25} de terpanos tricíclicos (Peters *et al.* 2005).

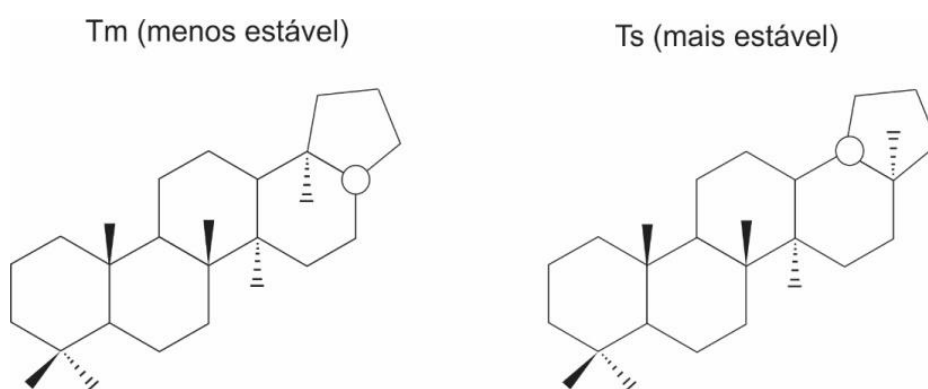


Figura 7 - $17\alpha(H)$ -22, 29,30-Trisnorhopano (Tm) e o $18\alpha(H)$ -22,29,30-Trisnorneohopano (Ts). (Peters *et al.* 2005b).

2.2.5 Esteranos Regulares

Esteranos (íon m/z 217) é uma classe de biomarcadores tetracíclicos saturados formados por seis unidades de isopreno originados de esteróis, o qual é um componente importante da membrana de organismos eucariontes, como algas e plantas superiores (Waples & Machihara, 1991, Peters *et al.* 2005b, Grice & Eiserbeck 2014). Os Esteranos mais comuns presentes em petróleo são os Esteranos regulares – C_{27} (colestano), C_{28} (ergostano) e C_{29} (sitostano) (Peters *et al.* 2005b), que são indicadores da origem da matéria orgânica (Waples & Machihara 1991). A predominância de C_{27} está relacionada a material orgânico derivado de plâncton e zooplâncton, C_{28} a algas lacustres e C_{29} indica a contribuição de plantas superiores (Huang & Meinschein, 1979). A configuração $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$ ou simplesmente $\alpha\beta\beta$, resultado de mudanças na estereoquímica em C-14 e C-17 dos esteróis, é um produto diagenético característico de ambiente hipersalino (Waples & Machihara 1991).

A distribuição dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} em diagramas ternários pode ser usada para diferenciar ambientes deposicionais (marinho, lacustre, estuário, terrestre). Todavia, o principal uso da distribuição dos esteranos em diagramas ternários é para diferenciar tipos de petróleos das diferentes rochas fontes ou diferenciar as fácies orgânicas de uma mesma rocha geradora (Huang & Meinschein 1979, Waples & Machihara 1991, Peters *et al.* 2005b).

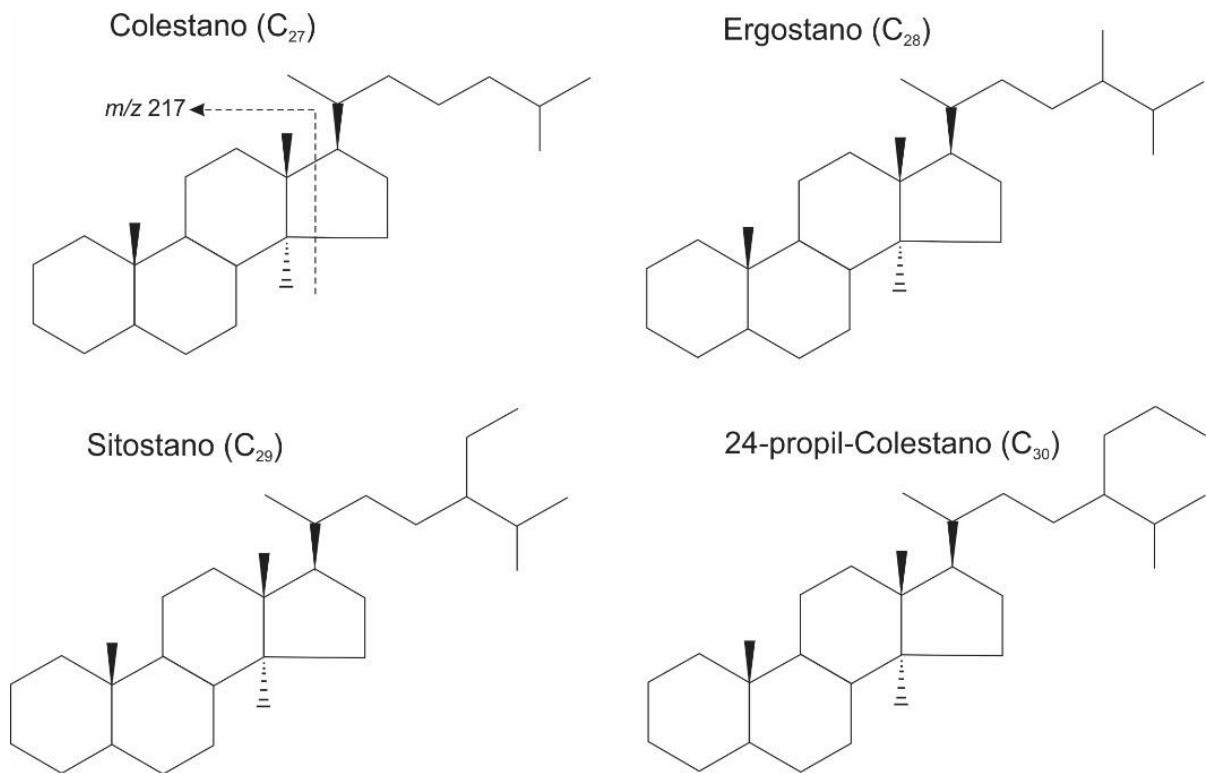


Figura 8 - estruturas dos esteranos de C_{27} a C_{30} (Peters *et al.* 2005).

Tabela 1 - Biomarcadores que em quantidade adequada tornam-se indicadores de ambientes deposicionais (Peters *et al.* 2005b e Libes 2009).

BIOMARCADOR	ORIGEM BIOLÓGICA	AMBIENTE SEDIMENTAR
$nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}$	Algas	Lacustre, Marinho
$nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}$	G. prisca, ~Ordoviciano	Marinho tropical
$nC_{27}, nC_{29}, nC_{31}$	Plantas superiores	Terrígenos
$nC_{23}-nC_{31}$ (ímpares)	Algas não marinhas	Lacustre
$C_{12}-C_{24}$	Bactérias	Lacustre, Marinho
2,6,10,15,19-pentametlicosano	<i>Archaea</i>	Anóxico, hipersalino
<i>Botryococcane</i>	Algas verdes, <i>Botryococcus</i>	Lacustre, Salobo
$C_{25}-C_{34}$ alcanos macrocíclicos	Algas verdes, <i>Botryococcus</i>	Lacustre salobo
$C_{15}-C_{23}$ alcanos ciclohexil (ímpares)	G. prisca, ~Ordoviciano	Marinho
β -Caroteno	Cianobactérias, algas	Árido, hipersalino
Filocladanos	Coníferas	Terrígeno
4 β -Eudesmano	Plantas superiores	Terrígeno
$C_{19}-C_{30}$ terpanos tricíclicos	<i>Tasmanites?</i>	Marinho, alta latitude
23,24-Dimetilcolestano	Dinoflagelados?, haptophyta	Marinho
C_{30} 24- <i>n</i> -propilcolestano	Algas chrysophyta	Marinho
4-Metilesterano	Algumas bactérias, dinoflagelados	Lacustre, marinho hipersalino
Diasterano	Algas, plantas superiores	Rochas marinhas ricas em argilominerais
25,28,30-trisnorhopano	Bactérias	Marinho anóxico
C_{35} 17 α ,21 β (H)-hopano	Bactérias	Redutor a anóxico
18 α -Oleanano	Plantas superiores (\geq Cretáceo)	—
Gamacerano	Tetraimanol	Hipersalino

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução desse trabalho foi efetuado inicialmente um levantamento bibliográfico a cerca da geologia regional da área estudada (origem, evolução e estado da arte) e sobre a geoquímica orgânica como ferramenta para análise e caracterização da matéria orgânica. Esses métodos geoquímicos compreendem em técnicas analíticas que enfocam a matéria orgânica para identificar o tipo, origem, maturação térmica e assim definir o ambiente deposicional da rocha fonte.

Em campo foi feito análise faciológica e confecção de perfis estratigráficos dos afloramentos da Formação Longá e coleta de amostras. Em laboratório as amostras de folhelho foram processadas para a análise mineral e da matéria orgânica a partir da difração de raios x, COT, biomarcadores e pirólise *Rock Eval*. Essas etapas estão sumarizadas na Figura 9.

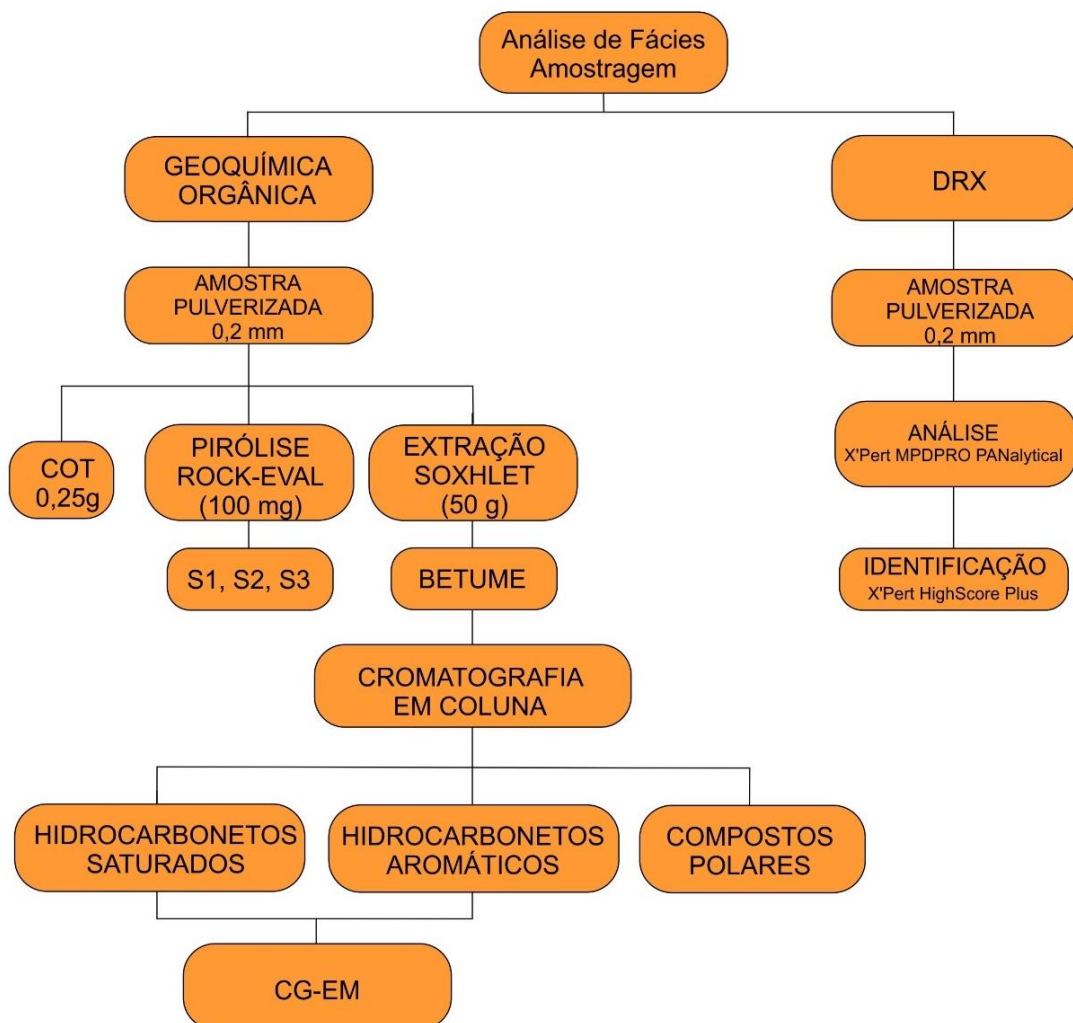


Figura 9 - Fluxograma das etapas de trabalho realizadas nessa pesquisa.

3.1 ANÁLISE FACIOLÓGICA E ESTRATIGRÁFICA

A análise faciológica da sucessão sedimentar estudada foi realizada a partir da aplicação das técnicas de modelamento de fácies com o auxílio de perfis colunares e estratigráficos, seguindo a proposta de Walker (1992, 2006), Reading (1996) e Miall (1996, 2000) que consiste na: i) identificação fácies sedimentares a partir da caracterização da geometria, composição, textura, estruturas sedimentares e conteúdo fossilífero, além dos padrões de paleocorrentes; ii) compreensão dos processos sedimentares responsáveis pela formação das fácies, e; iii) associação de fácies contemporâneas e cogenéticas que refletem os diferentes ambientes e sistemas deposicionais. A partir da interpretação das associações de fácies, suas geometrias e interrelações, foi possível a reconstituição paleoambiental da sucessão investigada (Walker 1992, Tucker 2003, 2011, James & Dalrymple 2010). Os paleoambientes e sistemas deposicionais da sucessão sedimentar foram sintetizados em modelos deposicionais representados em blocos-diagramas.

3.2 ANÁLISE PETROGRÁFICA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise petrográfica foi realizada em oito seções delgadas a partir de amostras de arenitos intercalados ao folhelho e das camadas de *megaripples* que ocorrem isoladas dentro dos depósitos de folhelhos. Foi realizada a descrição dos constituintes da rocha, contagem de 300 pontos (Galehouse 1971) em cada lâmina para quantificação desses constituintes e a classificação dos arenitos (Tucker 1992 & 2003).

A análise de rocha total foi realizada nas amostras de folhelhos para identificar os argilosminerais presentes assim com os demais constituintes mineralógicos. A análise ocorreu no laboratório de caracterização mineral da UFPA, utilizando um difratômetro de raios x X'Pert MPDPRO PANalytical, equipado com ânodo de Cu ($\lambda=1,5406$). A identificação mineralógica foi efetuada com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus, a partir da comparação dos resultados com fichas do banco de dados do International Center on Diffraction Data (ICDD).

A identificação mineralógica por difração de raios x associada à descrição petrográfica permitiram a identificação da composição mineralógica dos níveis areníticos. A identificação dos aspectos litológicos, texturais e minerais auxiliaram na descrição das fácies e na interpretação do paleoambientes.

3.3 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

A geoquímica orgânica é uma ferramenta relativamente nova que vem sendo utilizada desde a década de 70 para analisar a quantidade e a qualidade da matéria orgânica presente em rochas geradoras, e assim definir seu potencial gerador para hidrocarbonetos. Essa ferramenta também é muito útil na reconstrução de sistemas deposicionais antigos, sendo este o principal objetivo do emprego dessa ferramenta neste trabalho.

Para a análise geoquímica dos compostos orgânicos as amostras selecionadas foram pulverizadas em gral de ágata para a obtenção de partículas menores que 100 µm. As amostras pulverizadas foram submetidas às análises de Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock-Eval* e extração do betumem em Soxhlet com auxílio de solvente orgânico.

A análise de Carbono Orgânico Total (COT) é aplicada para quantificar o conteúdo de carbono orgânico total presente nas rochas estudadas. Os biomarcadores são utilizados para a determinação da evolução térmica das rochas geradoras, o tipo de matéria orgânica e o ambiente deposicional (Waples & Machihara 1991, Peters *et al.* 2005a). A análise de Pirólise *Rock-Eval* é utilizada para a investigação dos parâmetros geoquímicos que permitem determinar o nível de maturação da matéria orgânica, indicando o potencial gerador e a quantidade de petróleo livre na rocha conforme é descrito por Espitalié *et al.* (1977). Esta análise juntamente com a análise de COT foi efetuada no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Inorgânica (LGQM) na Faculdade de Geologia da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). A análise de biomarcadores foi feita por cromatografia em coluna e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa no Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO) na Universidade Federal do Piauí – UFPI.

3.3.1 Carbono Orgânico Total – COT

O Carbono Orgânico Total (COT) consiste na quantidade de carbono orgânico contido nas rochas sedimentares representados tanto pela matéria orgânica solúvel (betume) quanto pela insolúvel (querogênio), comumente expressa como a porcentagem em peso relativo de carbono orgânico (Jarvie 1991).

A determinação do COT foi efetuada a partir da pulverização da rocha e peneiramento em malha de 80 mesh, na qual foram necessários apenas 0,25 gramas de amostras, com posterior tratamento com ácido clorídrico para eliminar os constituintes carbonáticos. A acidificação com HCl foi 1:1 por um período de 6h com posterior lavagem com água destilada

e secagem à 70°C por 18hs. O resíduo insolúvel foi submetido à combustão num analisador de carbono LECO SC - 632 a temperaturas de até 1300°C para liberação do dióxido de carbono (CO₂) que é medido usando-se um detector de infravermelho. O teor de carbono orgânico total presente na amostra é expresso em porcentagem de peso relativo à amostra total.

Para garantir a precisão e qualidade dos resultados a cada dez amostras analisadas efetuou-se uma repetição, o equipamento foi calibrado com padrões antes das análises.

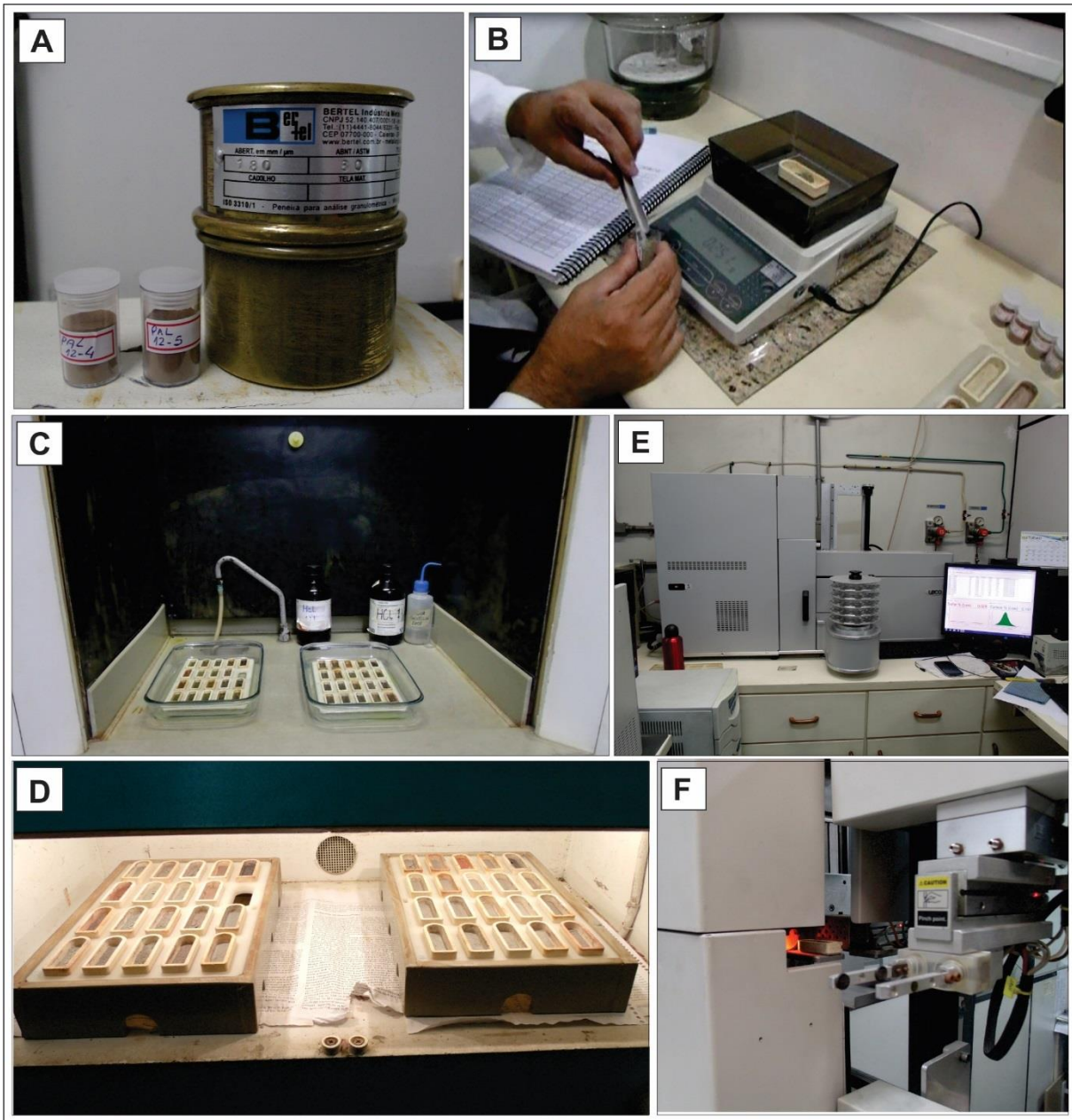


Figura 10 – Etapas de determinação do COT. (A) a rocha pulverizada é peneirada em malha de 80 mesh; (B) pesada 0,25 g; (C) acidificadas; (D) secas a 70°C; e (E) (F) levadas ao analisador LECO.

3.3.2 Pirólise *Rock-Eval*

Pirólise *Rock Eval* em rocha total é utilizada para determinar o nível de maturação da matéria orgânica, indicando o potencial gerador e a quantidade de petróleo livre na rocha. A técnica apresentada por Espitalié *et al.* (1977) simula em laboratório o processo de maturação da matéria orgânica e degradação térmica do querogênio, submetendo cerca de 100 mg de amostra a temperaturas de 300° a 550°C com a taxa de aumento de 25°C/min em um micro-forno com atmosfera inerte para que não ocorra combustão, utilizando o hélio ou nitrogênio como gás carreador. Durante o processo de aquecimento são liberados os hidrocarbonetos livres presentes na amostra e o gás carbônico gerado pelo craqueamento térmico do querogênio. Os hidrocarbonetos e o CO₂ liberados durante o processo são medidos respectivamente, por um detector de ionização de chama (FID) e infravermelho, sendo os dados apresentados sob a forma de um pirograma em três picos distintos (S1, S2, S3) em diferentes faixas de temperatura e a T_{máx}. Cada pico possui um significado dentro do processo de geração e migração do hidrocarboneto. Os resultados são expressos em mg de hidrocarbonetos (HC)/grama de rocha ou miligrama de CO₂/grama de rocha.

O **Pico S1** (mgHc/g rocha) corresponde aos hidrocarbonetos liberados até 350°C, representa os hidrocarbonetos livres presentes nas amostras, gerados pela rocha e que não sofreram migração. O **Pico S2** (mgHc/g rocha) corresponde aos hidrocarbonetos gerados durante craqueamento térmico do querogênio entre 350 e 550°C, ou seja, o S2 representa o potencial que a rocha tem para gerar hidrocarboneto caso fosse submetida às condições de temperatura e soterramento adequadas. Por último, o **Pico S3** (mg CO₂/g rocha) e representa o dióxido de carbono (CO₂) liberado entre 250 e 390°C, gerado pela matéria orgânica da rocha liberado pelo craqueamento térmico do querogênio.

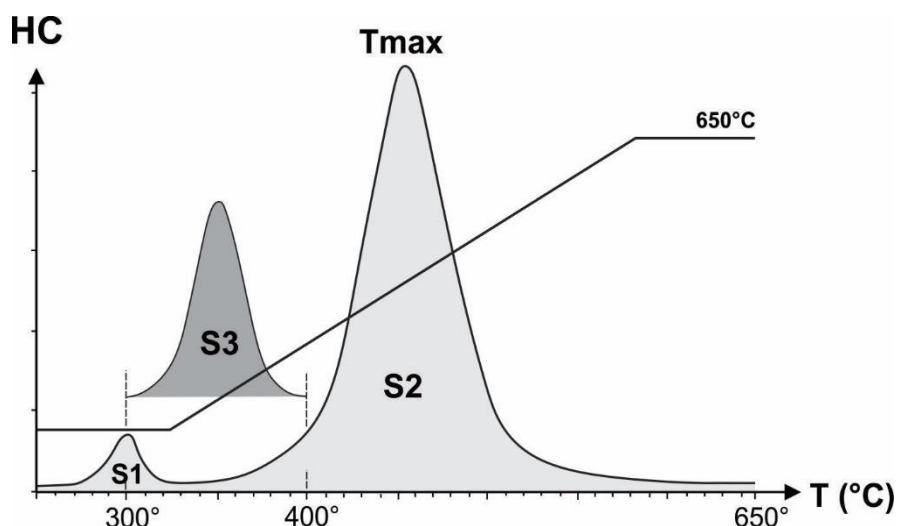


Figura 11 – Pirograma com os picos correspondentes aos hidrocarbonetos livres gerados na rocha (S1), hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico do querogênio (S2) e CO₂ liberado pela matéria orgânica (S3) em um analisador Rock Eval 6. Modificado de Behar *et al.* (2001).

A **Tmax** (Temperatura Máxima de Pirólise) é dada pela temperatura mostrada no topo do pico S2 e demonstra a temperatura máxima na qual a matéria orgânica foi submetida para a geração de hidrocarboneto. Os valores de Tmax representam uma medida de evolução térmica da matéria orgânica. O aumento da geração de hidrocarbonetos está diretamente ligado ao aumento da maturação o que provoca uma diminuição do pico S2 e o seu deslocamento em direção a temperaturas mais elevadas. Segundo Rodrigues (1995) os limites apresentados na Tabela 2 podem ser considerados nas interpretações preliminares sobre a evolução térmica da matéria orgânica.

Tabela 2 – Limites de Tmax e seus respectivos intervalos de maturação da matéria orgânica conforme Rodrigues (1995).

Tmax	Hidrocarboneto
<440 °C	Imaturo
440 - 470°C	Maturo
>470 °C	Senil

O tipo de matéria orgânica pode ser determinado pelo Índice de Hidrogênio (IH) e Índice de Oxigênio (IO). Esses parâmetros são alcançados quando associamos esses picos com o teor de carbono orgânico total (COT). O Índice de Hidrogênio (IH) é obtido pela razão S2/COT (mg HC/g COT) e o Índice de Oxigênio (IO) é obtido pela razão S3/COT (mg CO₂/g

COT), que corresponde as razões H/C e O/C da análise elementar do querogênio (Espitalié *et al.* 1977). A integração de dados de IH e IO em diagramas do tipo van Krevelen permite identificar os quatro tipos básicos de querogênio (Espitalié *et al.* 1977 - Tabela 3), também permite definir a evolução térmica para os tipos básicos de querogênio. O aumento da maturação provoca uma perda de oxigênio e hidrogênio presente no querogênio com consequente deslocamento das amostras mais evoluídas em direção ao vértice do diagrama (Rodrigues, 1995).

Tabela 3 – Tipos de querogênios conforme Rodrigues (1995), Peters *et al.* (2005a), Killops & Killops (2005) e Tissot & Welte (1984).

Querogênio	Descrição
Tipo I	Rico em hidrogênio (IH > 600 mg de Hc/g COT e alta razão de H/C 1,5) e pobre em oxigênio (baixa razão O/C <0,1). É comumente formado em lagos ou lagoas. Apresenta uma alta contribuição de lipídios e a liptinita é o maceral dominante o que lhe confere o maior potencial para geração de óleo e gás.
Tipo II	Apresenta menor proporção de hidrogênio que o tipo I (IH=300-600 mg HC/g COT e H/C =1,2-1,5) e também baixa razão de O/C. É comum em ambiente marinho. A liptinita também é o maceral dominante. Apresenta alta produção de hidrocarboneto, inferior apenas ao tipo I.
Tipo III	Rico em oxigênio (alta razão O/C > 0,3) e pobre em hidrogênio, (IH = 50-200 mg HC/g COT e baixa razão atômica H/C <1,0). A vitrinita é o maceral dominante é menos favorável para a geração de óleo que o tipo I e II, mas é uma considerável fonte para geração de gás.
Tipo IV	Apresenta baixa IH (<50 mg HC/g COT), baixa razão atômica de H/C (< 0,7) e baixa a alta razão de O/C (> 0,3). É formado por inertinita e, em menor quantidade, vitrinita. Não possui potencial para hidrocarboneto

O progressivo avanço da maturação térmica da matéria orgânica e conversão do querogênio em petróleo promove uma redução da geração de hidrocarboneto de forma gradativa (diminuição do potencial gerador - S2) seguida por um aumento progressivo da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1). A relação S1/S1+S2 (denominada Índice de produção - IP) é utilizada como um indicador do avanço do processo de geração e do nível de maturação da rocha geradora (Lisboa 2006).

Tabela 4 - Potencial gerador de acordo com o S2 e o Índice de Hidrogênio (IH) conforme Espitalié *et al.* (1985) *apud* Rodrigues (1995).

S2 (mg HC/g rocha)	Potencial Gerador	IH (mg HC/g COT)	Potencial Gerador
<2,0	Baixo	<200	Gás
2,0-5,0	Moderado	200-300	Gás e condensado
5,0-10,0	Bom	>300	Óleo
>10,0	Excelente	-	-

3.3.3 Extração Soxhlet

A extração Soxhlet é uma técnica utilizada para separar o betume da rocha total, criada por Franz von Soxhlet em 1879 (Balbinot 2012). Basicamente consiste no processo de solubilização do betume contido na amostra pulverizada com solvente orgânico. Para a obtenção do extrato orgânico a rocha pulverizada (cerca de 50 g) foi submetida à extração em sistema tipo Soxhlet, a partir de mistura azeotrópica de diclorometano (Sigma Aldrich) /Metanol (Sigma Aldrich) 12% (v/v) por 24 h. Foi adicionado ao extrato cerca de 500 mg de cobre metálico em pó para a retirada do enxofre, o extrato foi filtrado, rotaevaporado e acomodado em frasco de vidro.

3.3.4 Cromatografia em Coluna Aberta

Na cromatografia em coluna a separação dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e os compostos polares presentes no betume extraído da rocha, foi realizada conforme Moura *et al.* (2016). Para a separação dessas frações a coluna foi preparada com uma fase estacionária composta por nitrato de prata e sílica à 10% na proporção de 55mg da fase estacionária para 1mg de amostra. A primeira fase a ser extraída (P1) é composta pelos hidrocarbonetos saturados, que foi efetuada com o auxílio de 5ml de hexano. A segunda fase são os aromáticos (P2) que são arrastados com o auxílio de uma solução de hexano/diclorometano 1:1. Por último são extraídos os compostos polares, carreados pela solução de diclorometano/metanol à 30%. As fases extraídas foram concentradas em uma chapa aquecedora a 50°C. Por fim, as frações foram diluídas em diclorometano e transferidas para os *vials* com auxílio de uma pipeta para análise em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

3.3.5 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (CG-MS)

Os hidrocarbonetos saturados (frações P1) e aromático (P2) de cada amostra foram analisadas em um cromatógrafo GCMS-QP2010 SE, AOC-5000 auto injetor da Shimadzu, seguindo as seguintes condições de análise: injetor 290 °C, e temperatura inicial do forno de 60 °C por 1 minuto, apresentando duas rampas de aquecimento uma de 6 °C min/1 até 280 °C permanecendo por 5 minutos, a segunda 1 °C por mim até 315 °C permanecendo por 15 minutos, razão Split de 1:1, temperatura da interface 300 °C e fonte de 260 °C. Para cromatografia dos componentes foi empregada uma coluna Rtx-5MS, 30 m × 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,10 µm com fase estacionária de 5% difenil e 95% de difenildimetilpolissiloxano e Hélio como gás de arraste. O tempo total de *scan* para a corrida cromatográfica foi de 92,66 min, incluindo 3 min o corte de solvente. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, tempo de retenção dos espectros de massas no modo de varredura de m/z 47 a 650, ionização por impactos de elétrons, 70 eV e comparação com dados da Literatura.

CAPÍTULO 4. CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1 BACIA DO PARNAÍBA

A Bacia do Parnaíba, outrora chamada de Bacia do Maranhão, Piauí-Maranhão ou Bacia do Meio Norte, está inserida na Plataforma Sul-Americana, localizada na porção noroeste do Nordeste brasileiro, ocupando uma área de cerca de 600.000 km², sendo que a espessura do seu pacote sedimentar chega a 3.500 m no depocentro (Vaz *et al.* 2007), abrangendo os estados do Maranhão, Piauí e com seus limites nos estados do Ceará e Tocantins (Alencar 1984, Góes & Feijó 1994, Góes 1995).

A Bacia do Parnaíba, classificada como intracratônica com forma quase circular (Caputo *et al.* 2005), foi iniciada como unidade deposicional após o ciclo termotectônico Brasiliano-Panafricano no fim do Ordoviciano, juntamente com as demais bacias intracratônicas brasileiras: Solimões, Amazonas e Paraná (Góes *et al.* 1992, Caputo *et al.* 2005) a partir da subsidência ao longo do lineamentos Transbrasiliano e Santa Inês, que foram herdados do Pré-Cambriano (Cunha 1986), provavelmente ligada às deformações e eventos térmicos fini- e pós-orogênicos do Ciclo Brasiliano (Vaz *et al.* 2007). A bacia formou-se diretamente sobre um embasamento composto por rochas metamórficas, ígneas e sedimentares formadas no final do Evento Brasiliano (Góes & Feijó 1994, Almeida & Carneiro 2004, Vaz *et al.* 2007), sobre os quais se sobrepõem grabens preenchidos pelas formações Riachão e Mirador no Neoproterózoico e Cambro-Ordoviciano, respectivamente (Góes *et al.* 1992). É delimitada a norte pelo Arco Ferrer–Urbano Santos, a leste pela Falha de Tauá, a sudeste pelo Lineamento Senador Pompeu, a oeste pelo Lineamento Tocantins–Araguaia, e a noroeste, pelo Arco Tocantins (Góes 1995).

A Bacia do Parnaíba consiste de quatro sítios deposicionais separados por discordâncias, que coincidem com os limites das supersequências em que Góes & Feijó (1994) dividiram as rochas sedimentares da bacia. Esta bacia foi invadida muitas vezes, até o Eocarbonífero, por mares epicontinentais que transgrediam a bacia através do norte da África, sendo na África central, onde se situavam a maior parte das áreas fontes de sedimentos e o escudo brasileiro contribuía com um menor aporte sedimentar (Caputo *et al.* 2005). A natureza da sedimentação é predominantemente siliciclástica, ocorrendo subordinadamente calcários, anidrita sílex, além de diabásio e basalto (Góes & Feijó 1994), representativos de eventos magmáticos de idade jurocretácea (Vaz *et al.* 2007).

A coluna sedimentar e magmática da Bacia do Parnaíba (Figura 12) é constituída por cinco supersequências delimitadas por extensas discordâncias e/ou truncadas por intrusões/derrame de rochas ígneas ao longo da bacia: Sequência Siluriana, Mesodevoniana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea que são delimitadas por discordâncias e corresponde litoestratigraficamente aos grupos Serra Grande, Canindé, Balsas, Formação Pastos Bons e pelas formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru respectivamente, que registram a sedimentação desde o Siluriano até o Cretáceo (Góes & Feijó 1994, Vaz *et al.* 2007).

A Formação Longá, objeto de estudo desse trabalho, está inserida na sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera, representada pelo Grupo Canindé. Por esta razão, o Grupo Canindé e a Formação Longá são detalhados a seguir.

4.2 GRUPO CANINDÉ

O termo Grupo Canindé, segundo Góes & Feijó (1994) foi utilizado originalmente por Rodrigues (1967) e Carozzi (1975) para agrupar as formações Pimenteiras, Cabeças e Longá. Góes *et al.* (1992) redefiniram a unidade como representada pelas formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti. Tal agrupamento passou a ser utilizado pelos autores para representar os depósitos sedimentares pertencentes ao intervalo do Devoniano ao Mississipiano, denominado por Vaz *et al.* (2007) de Sequência Mesodevoniana Eocarbonífera.

A Formação Itaim é composta por arenito fino, esbranquiçado e folhelho cinza escuro, depositados em ambiente deltaicos e plataformais, dominados por correntes induzidas por processos de marés e de tempestades no Eifeliano (Góes & Feijó 1994, Rodrigues 2003). A Formação Pimenteiras é composta por espessas camadas de folhelho cinza escuro a preto, em ambiente nerítico de plataforma dominada por tempestades, além de delgadas camadas de arenito muito fino (Góes & Feijó 1994, Rodrigues 2003) de idade Eifeliano-Frasniano (Caputo *et al.* 2005). A Formação Cabeças apresenta uma fácies inferior composta por arenito fino, bem selecionado, depositado em ambiente nerítico plataformais sob ação predominante de correntes; e uma fácies superior constituída por arenito fino a médio, bem selecionado, eventualmente associado a arenito grosso depositado em ambiente fluvio-estuarino (Góes & Feijó 1994, Rodrigues 2003), de idade Frasniano-Fameniano (Caputo *et al.* 2005). A Formação Longá é composta por folhelho e siltito cinza e arenito branco, fino a argiloso, também de ambiente nerítico plataformais dominado por tempestade (Góes & Feijó 1994,

Rodrigues 2003) de idade Fameniano-Tournaisiano (Vaz *et al.* 2007). A Formação Poti é constituída de arenito cinza esbranquiçado, intercalado e interlaminado com folhelhos e siltitos, depositados em deltas e planícies de maré sob influência ocasional de tempestades durante o Eocarbonífero (Góes & Feijó 1994, Rodrigues 2003).

Conforme Caputo *et al.* (2005) o Grupo Canindé apresenta poucos registros paleontológicos distribuídos esparsamente ao longo de suas unidades devonianas. No membro inferior da Formação Pimenteiras ocorrem alguns restos de prováveis algas ou primitivas briófitas, enquanto que no superior, ocorrem algas nematófitas e fragmentos de pequenas licófitas terrestres, indicando depósitos proximais a costa. Na Formação Cabeças foram encontrados restos de uma única licófitas primitiva. Todavia o registro florístico é abundante neste grupo. Na Formação Longá é comum à ocorrência de elementos marinhos como acritarcas, quitinozoários e algas tasmanáceas (Caputo *et al.* 2005). Os esporos, por outro lado, são abundantes e relativamente diversificados ao longo da sessão do Devoniano Médio ao Carbonífero inferior (Tournaisiano).

Esse grupo assenta-se sobre o Grupo Serra Grande de forma discordante e sua transição para o Grupo Balsas é gradacional (Rodrigues 2003). A distribuição dos sedimentos do Grupo Canindé durante o processo deposicional foi fortemente influenciada por estruturas pré-existente, principalmente pelos Lineamentos Transbrasiliano e Pico-Santa Inês (Góes *et al.* 1990). O encerramento do ciclo deposicional Canindé é marcado por uma notável discordância regional associada aos efeitos da Orogenia Eo-Herciniana (Eo-Carbonífero). Outras evidências desse tectonismo foram reconhecidas principalmente nas porções centrais da bacia, onde foram reconhecidos falhamentos normais e estruturas associadas a falhas reversas (Góes *et al.* 1990).

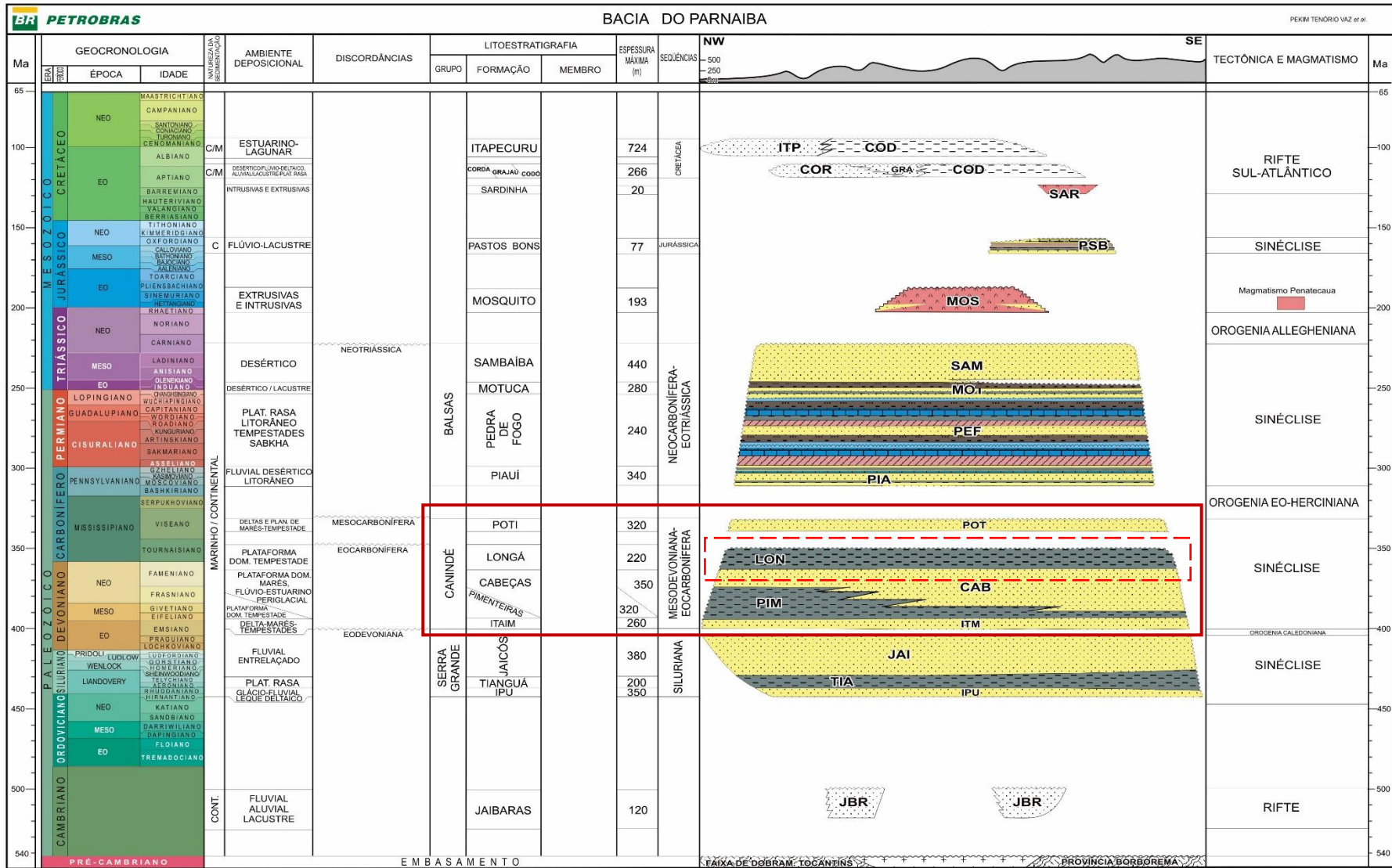


Figura 12 - Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba com a disposição das cinco superseqüências sedimentares e em destaque o Grupo Canindé e a Formação Longá (Vaz et al. 2007).

4.3 FORMAÇÃO LONGÁ

Os depósitos da Formação Longá estão inseridos na supersequência Mesodevoniana/Eocarbonífera de Vaz *et al.* (2007). A Formação Longá é sotoposta pela Formação Poti e sobrepõe os depósitos da Formação Cabeças, com os limites concordantes. O limite superior ocorre de forma gradacional ou com brusca mudança litológica (Lima & Leite 1978) e o limite inferior concordante apenas com discordâncias locais (Góes & Feijó, 1994). Os depósitos dessa formação foram descritos primeiramente por Albuquerque & Dequech (1946) que registraram a ocorrência de folhelhos escuros aflorantes no vale do Rio Longá no estado do Piauí, os quais denominaram de “Folhelhos de Longá” (Rodrigues 2003). A seção tipo dessa formação está localizada na travessia do Rio Longá, próximo a Campo Maior (Alencar 1984, Rodrigues 2003). Os autores Campbell (1949), Kegell (1953) e Blankennagel (1953) *apud* Alencar (1984) passaram a denominar de Formação Longá para a sequência definida por Albuquerque e Dequech (1946).

A Formação Longá é constituída essencialmente por folhelhos cinza escuros, roxeados a negros, homogêneos ou finamente laminados, bioturbados e siltitos micáceos (Lima & Leite (1978), além de arenito branco, fino e argiloso de ambiente plataformal dominado por tempestade (Góes & Feijó 1994), datada, com base no seu conteúdo palinológico, do Fameniano tardio a Mesotournaisiano (Caputo *et al.* 2005). Para Mesner & Wooldridge (1964) a Formação Longá foi depositada em ambiente marinho raso, com a maior parte provavelmente litorânea, devido seus abundantes tubos de vermes, marcas onduladas e camadas finamente laminadas e contorcidas de folhelhos e siltitos. A espessura dessa formação foi definida por Lima & Leite (1978) em mapeamento detalhado, onde definiram na borda leste uma espessura de 90 a 120 m, à oeste 60 a 80 m e no lado sul e sudeste uma espessura de 40 a 60 m. Conforme Aguiar (1971) a espessura média desta formação é cerca de 100 m.

Moore (1963) diferencia três membros para esta formação, todavia Piazza *et al.* (1966) é quem definem esses membros. Os três membros da Formação Longá foram subdivididos com base nas variações faciológicas, distribuição geográfica e espessuras. O **Membro Inferior** é caracterizado por uma sequência de folhelhos carbonosos cinza claro a cinza escuro alternados por folhelhos sílticos e sílticos micáceos. Apresenta espessura mínima de 3m e máxima de 55m. O **Membro Médio** é constituído na base por siltito cinza muito micáceo, com tubos de vermes. Em seguida ocorrem arenito branco, folhelho síltico cinza

escuro e siltitos micáceos, que se intercalam com restos de vegetais. A porção superior é constituída por arenito fino, branco caolínico. O topo dessa formação na região de Floriano-Pi é bem delimitado pelo aparecimento de um conglomerado fino, cimentado por limonita. O **Membro Superior** é composto basicamente por folhelhos cinza escuro a negros, sendo comum traço de vermes. Na porção superior ocorrem intercalações de folhelho, arenito e siltito.

Os depósitos desta formação foram formados em um paleoambiente plataformal dominado por tempestades (Góes & Feijó 1994), com os depósitos do Membro Inferior formados em ambiente de *shoreface*, após um rápido evento transgressivo, relacionado a eventos de degelo (Caputo 1984, Barbosa 2015). A porção média é interpretada como depósitos marinhos rasos e de frente deltaica, formados por regressão episódica. Após nova transgressão foi depositada em condições marinhas, mas com circulação mais restrita, a porção superior da unidade. O topo da Formação Longá foi depositado em ambiente plataformal em barras individualizadas de tempestades e suspensão hemipelágica individualizada com as porções distais de tempestades sob clima temperado, compondo uma mesma sequência deposicional deltaico-estuarino-plataformal marinha com a base da Formação Poti (Góes 1995).

4.4 MAGMATISMO

As rochas magmáticas básicas intrusivas e extrusivas que afetaram a Bacia do Parnaíba, assim como as demais bacias intracontinentais brasileiras estão relacionadas a dois pulsos magmáticos principais, com idade médias de 110 Ma e 215 Ma (K-Ar e Ar-Ar) (Almeida & Carneiro 2004). Esse magmatismo está relacionado ao tectonismo Triássico-Jurássico que levou a quebra do continente Gondwana (Góes *et al.* 1992, Thomaz Filho *et al.* 2008), proporcionando a formação de cerca de 500 m de espessura de rochas básicas, na forma de soleiras e derrames (Caputo *et al.* 2005). Foram individualizadas duas unidades litoestratigráficas relacionadas a esse magmatismo denominadas formações Mosquito e Sardinha, ambas extrusivas (Góes & Feijó 1994).

A **Formação Mosquito** compreende em basalto preto, amigdaloidal, toleítico, eventualmente intercalado a arenito vermelho com leitos de sílex, posicionada entre os grupos Balsas e Mearim, de idade Juro-Triássica. A **Formação Sardinha** consiste em basalto preto amigdaloidal sobreposto ao Grupo Mearim e sotoposto as formações Itapecuru e Urucuia, de idade Eocretácea (Góes & Feijó 1994).

O magmatismo estabelecido nessas bacias atuou como fonte de calor para a maturação da matéria orgânica, quando em quantidade e qualidade satisfatória para gerar hidrocarboneto também influencia na migração e acumulação de petróleo, sendo que os diques e soleiras formadas pelo magmatismo podem atuar como trapas como é colocado por Rodrigues (1995) e Thomaz Filho *et al.* (2008). Conforme é descrito por Tissot & Welte (1984) a geração de petróleo ocorre em função de baixas temperaturas (entre 50 a 150°C) e ao longo do tempo geológico, assim quando ocorre próximo a intrusões ígneas espera-se que esse tempo seja consideravelmente reduzido.

O efeito termal das intrusões magmáticas nas rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba foi estudado por Rodrigues (1995) onde concluiu que a distância do efeito da intrusão na encaixante é maior que 1,7 vezes a espessura do corpo intrusivo. Segundo Thomaz Filho *et al.* (2008) o efeito da intrusão está em função da profundidade, sendo maior o raio de influência (calor transmitido) quanto maior for a profundidade. Estes autores sugerem que provavelmente as grandes quantidades de petróleo das rochas geradoras do Devoniano nas bacias paleozóicas foram geradas pela influência das intrusões ígneas que ocorreram nestas bacias. Libes (2009) mostra que o tempo necessário para a geração de petróleo é menor sob altas temperaturas devido às taxas de reações serem mais rápidas, compensando o fator tempo.

CAPÍTULO 5. PALEOENVIRONMENT AND ORGANIC GEOCHEMISTRY OF UPPER DEVONIAN–LOWER CARBONIFEROUS SHALE DEPOSITS OF THE SOUTHWESTERN PARNAÍBA BASIN

Ailton da Silva Brito^a, Joelson Lima Soares^a, Sidney Gonçalo de Lima^b, Afonso César Rodrigues Nogueira^a, Edymilaís da Silva Sousa^b

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brazil^a

Laboratório de Geoquímica Orgânica, universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, Brazil^b

Abstract

Upper Devonian-Lower Carboniferous deposits in northeastern Brazil show a postglacial transgressive event characterized by the formation of thick layers of grays to black shales of the Longá Formation. These shales overlap the Upper Famennian non-marine glacial deposits of the Cabeças Formation, and the boundary is marked by a transgressive lag. The Longá shales exhibit wavy-linsen beddings in their base, grading to gray-black shales locally interbedded with thin layers of sandstones with hummocky cross-stratification and megaripple bedding. These deposits were interpreted as having formed in shallow marine upper offshore to lower shoreface with episodic storm events. The organic matter analysis of the outcrops Longá shales using Total Organic Carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis and biomarkers provide several geochemical parameters for the interpretation of the paleoenvironment, the origin of the organic matter and its thermal maturation. The Longá shales presented low TOC contents (less than 1%), very low numbers of free hydrocarbons, (S1) and potential generators (S2). The maximum pyrolysis temperature (Tmax) as well as the thermal maturation biomarker parameters indicate that the Longá shales are immature. The values of pristane/n-C₁₇, phytane/n-C₁₈, Hydrogen Index (IH) and Oxygen Index (IO) suggest kerogen types III and IV, which are formed from conical land leaves, needles and plant waxes; this interpretation is also supported by total sulfur (TS) <0.2 wt%, terrigenous/aquatic ratio (TAR), C₂₉-sterol, hopane/sterane and Methylphenanthrene (MPs). This organic matter was deposited in an epeiric sea with shallow water, oxidizing conditions, normal salinity, and low temperatures prevalence.

Keywords: Parnaíba Basin, Upper Devonian-Lower Carboniferous, shale deposits, organic geochemistry, biomarkers, sedimentary facies.

5.1 INTRODUCTION

The Devonian/Carboniferous Boundary is marked by paleoclimate and paleogeography changes due to the establishment of a short glaciation event during the latest Famennian age (Caputo, 1985; Caputo and Crowell, 1985; Isaacson et al., 1999, 2008; Caputo

et al., 2006, 2008). These events are related to a temperature drop and the biotic crisis responsible for 21% marine genera extinction (Caputo, 1984; Sepkoski, 1996). Then, exponential organic matter production (Caplan and Bustin, 1999; Algeol and Scheckler, 1998; Isaacson et al., 2008). The worldwide continental colonization by vascular plants and massive development of anoxic bottom waters are probably responsible for the high organic matter production during the end-Devonian and the formation of organic-rich sediments (Ormiston and Oglesby, 1995; Algeol and Scheckler, 1998). High sedimentary rates also contributed to the high organic matter accumulation in sediments. The establishment of a postglacial marine transgression resulted in formation of black shales in various parts of the world (Walliser, 1996; Caplan and Bustin, 1999; Isaacson et al., 2008; Marynowski et al., 2012; Komatsu et al., 2014; Carmichael et al., 2016).

The marine transgression is recorded in many intra-cratonic basins in South America as bituminous, gray to black shales which overlie glacial diamictites (Almeida and Carneiro, 2004). In Brazil, the main units are the Curiri Formation (Famennian-Tournaisian) of the Amazonas Basin (Cunha et al., 2007), the Jandiatuba Formation (Eifelian-Tournaisian) of the Solimões Basin (Wanderlei Filho et al., 2007) and the Longá Formation (Famennian-Tournaisian) of the Parnaíba Basin (Vaz et al., 2007).

The gray to black shales of the Longá Formation provide a record of storm-dominated siliciclastic sedimentation in cold water epeiric seas and superimpose the glacial diamictites of the Cabeças Formation (Eifelian-Famennian) (Mesner and Wooldridge, 1964; Góes and Feijó, 1994; Almeida and Carneiro, 2004). Previous unpublished data shows kerogen types III and IV, with a high proportion of inertinite in the Longá shales.

Previous studies of the Longá Formation mainly discussed the stratigraphical aspects and age of this formation (Vaz et al., 2007; Lobato and Borghi, 2007; Santos and Carvalho, 2009). Few studies detail the faciological aspects (e.g., Rodrigues, 2003) and types, quantity and quality of the organic matter present in the shales (e.g., Rodrigues, 1995), most of which are found in unpublished data composing dissertations and theses. The main objective of this paper is to understand the origin, depositional paleoenvironment, thermal maturation and potentiality of these shales, as well as their relationships with the other epeiric sea shales deposits of Western Gondwana.

5.2 GEOLOGICAL SETTINGS

The intra-cratonic Parnaíba Basin is in the South-American Platform of northeastern Brazil and occupies an area of over 600,000 km². This area is largely infilled with Paleozoic sedimentary strata, with a thickness of 3,500 m at the basin depocenter (Góes and Feijó, 1994; Vaz et al., 2007). The sedimentation history of the basin started in the Late Ordovician after the end of the Pan-African-Brasiliano cycle (Góes et al., 1992; Almeida and Carneiro, 2004; Caputo et al., 2005; Vaz et al., 2007). During the Devonian to Eo-Carboniferous, the Parnaíba Basin and the other intra-cratonic basins were flooded by the Tethys ocean through northern African, which allowed for the establishment of epeiric seas (Almeida and Carneiro, 2004; Caputo et al., 2005; Vaz et al., 2007). The Canindé Group recorded the sedimentary deposits of the Devonian to Eo-Carboniferous age, which comprises the Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá and Poti formations. The Group is essentially composed by marine siliciclastic deposits with episodic storm events (Caputo, 1984; Della Fávera, 1990; Vaz et al., 2007).

The Longá Formation (Figure 13) records the Devonian-Carboniferous boundary sedimentation, which has marine sediments with a thickness of 40 to 120 m (Aguiar, 1971; Lima and Leite, 1978; Caputo 1985; Loboziak et al., 1992). The Formation ranges in age from the latest Famennian to the early middle Tournaisian, based on miospore assemblages, and it belongs to biostratigraphic zones VIII and IX (Daemon, 1974; Caputo, 1985; Loboziak et al., 1992; Grahn et al., 2001). It conformably overlies the glacial deposits of the Cabeças Formation, with abrupt lithological changes at the basin edges, and it also conformably underlies the Poti Formation, with local nonconformities related to a subareal exposure period along the margins of the basin. (Lima and Leite, 1978; Caputo, 1984; Góes and Feijó, 1994). The formation is subdivided into three units (Moore, 1963; Lima and Leite, 1978; Caputo, 1984). The lower unit is characterized by a sequence of micaceous, well-laminated gray to black shales, interbedded with siltstone and fine sandstone, with bioturbated levels and conglomerate beds at the base. The middle unit is characterized by white or yellow, partially micaceous, cross-laminated and cross-stratified fine to medium grained sandstone beds with worm burrows. The upper unit comprises dark gray to black, micaceous, laminated shale and local interbedding siltstone beds and fine sandstone.

The Longá Formation was formed from wave-dominated platform deposits and was influenced by storm events. The basal unit was deposited on shoreface during a fast transgression related to the melting ice of the Famennian glaciation (Caputo, 1984; Barbosa, 2015). The middle unit suggests shallow marine sandstones and delta front caused by an

episodic regressive interval, and the upper unit was deposited in restricted marine conditions after the resumption of transgression (Caputo, 1984; Góes, 1995).

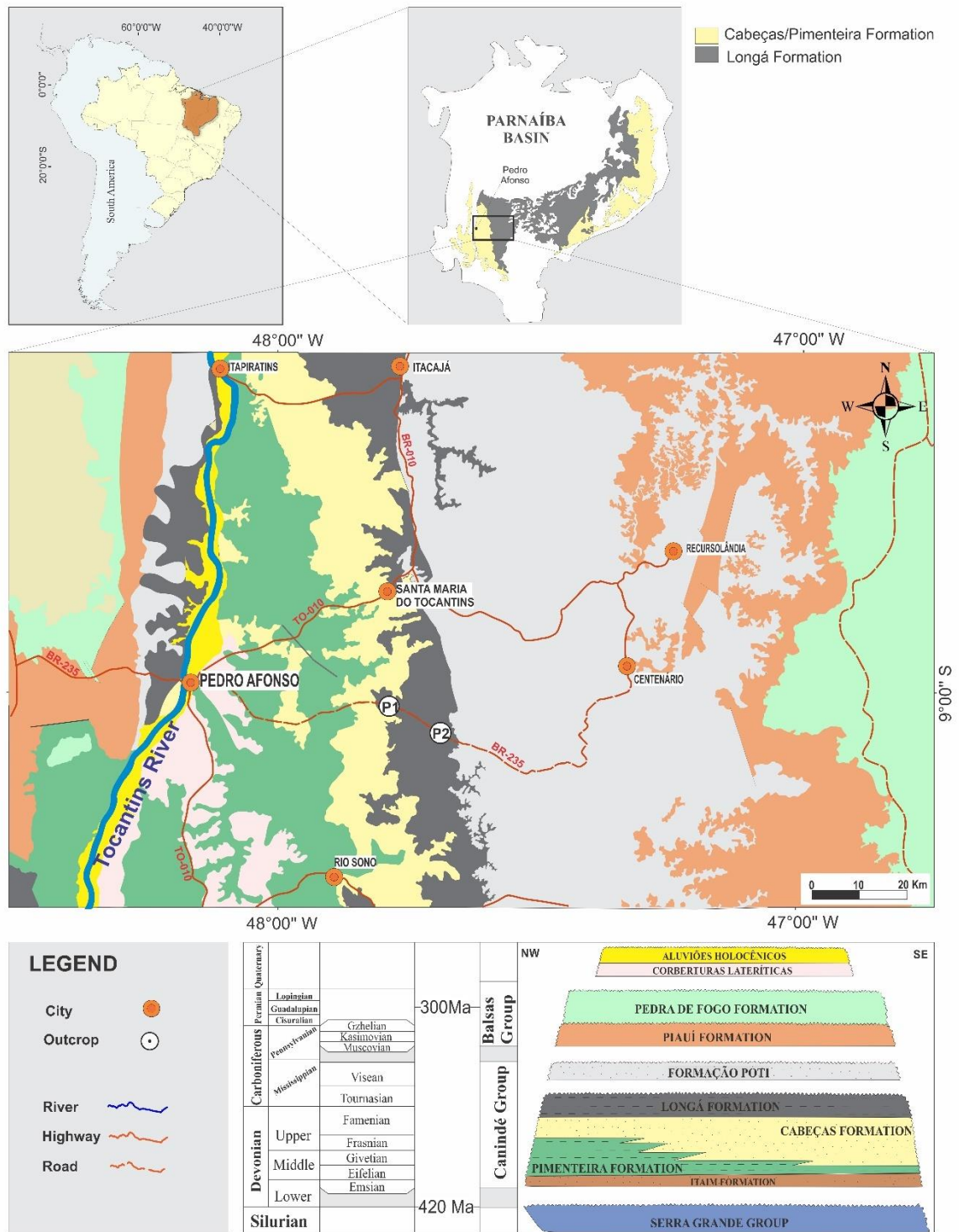


Figure 13 – Location and geological map of the Longá Formation study area at the southwestern border of the Parnaíba Basin. Geological reconstruction based on IBGE (2007) shapefiles.

The basic intrusive and extrusive magmatic rocks that affected the Parnaíba Basin, as well as the other Brazilian intracontinental basins, are related to two main magmatic pulses at 110 Ma and 215 Ma (based on K-Ar and Ar-Ar) (Almeida and Carneiro, 2004). Magmatism is the result of Triassic-Jurassic tectonism that led to the breakdown of the Gondwana continent (Góes et al., 1992; Thomaz Filho et al., 2008). This magmatism acted as a heat source for organic matter maturation within the basin. Petroleum generation generally occurs at low temperatures (between 50 and 150 °C) over geological periods (Tissot and Welte, 1984). However, reaction rates are faster when the source rocks are located near the igneous intrusions, compensating for the time factor (Libes, 2009). Rodrigues (1995) studied the thermal effects of the magmatic intrusions of the Parnaíba Basin and showed that the heat effects of the intrusions over the sedimentary rocks can be greater than 170% of the intrusive body thickness, becoming greater the influence radius at deeper depths (Thomaz Filho et al., 2008). The authors suggest that the large amounts of oil from the Devonian rocks in the Paleozoic Brazilian basins were probably generated under the influence of the igneous intrusions that occurred in these basins. The organic-rich source rocks not affected by these intrusions remain immature. According to Rodrigues (1995), the entire Devonian-Mississippian sequence is poorly developed and, in the portions of the Long Formation where the thermal influence of the diabase dike intrusions occurred, was sufficient to mature or senile the organic matter.

5.3 METHODOLOGY

5.3.1 Facies and shale samples

The material used for the organic geochemistry tests comprised sixteen samples of black to gray shales collected from the southwestern Parnaíba Basin in the outcrop along the BR-235 highway between the cities of Pedro Afonso and Centenário in Tocantins State. These roadcuts are the best Upper Devonian-Low Carboniferous Parnaíba Basin rock exposures. The sedimentary facies were classified according to their lithologies and sedimentary structures (Miall, 1996). In this study, fine to coarse sandstone layers that occur interbedded with shale layers, as well as bioturbated intervals, were discarded. The samples were scraped to avoid contamination associated with subaerial exposures and were crushed to powder prior to their geochemical analyses. The geographic locations of the outcrops and the collected samples are shown in Figure 13.

5.3.2 Elemental analysis and Rock-Eval pyrolysis

The powdered samples were sifted in an 80 mesh, and 0.25 g were used for elemental analysis. For the determination of the total organic carbon, the samples were treated with hydrochloric acid (50%) at 60 °C over 6 h to remove carbonate components. The total organic carbon (TOC) and total sulfur (TS) contents were determined using a Leco Carbon Analyzer LECO SC-632 at 1300 °C. To ensure the precision and quality of the results, the equipment was calibrated with standard samples before the analysis and a similar calibration was performed after every set of ten samples was analyzed. Rock-Eval analyses were carried out using a Rock-Eval 6 instrument, according to the methodology of Espitalié et al. (1977). The pyrolysis analysis occurred within the temperature range of 300-550 °C, with rate of temperature increase of 25 °C/min.

5.3.3 Extraction and column chromatography

The organic matter extracts were obtained using 50 g of crushed samples subjected to Soxhlet extraction with an azeotropic mixture of dichloromethane/methanol 88:12 (v/v) for 24 h. The sulfur was neutralized adding 500 mg of power copper to the extract. Then, the solution was filtrated, concentrated in a rotary evaporator and transferred to vials. The extracts were fractionated by column chromatography (CC) according to Moura et al. (2016) with activated silica gel for a ratio of 1:55 (silica/extract) and eluted with 5 ml *n*-hexane, 5 ml *n*-hexane/dichloromethane (1:1, v/v) and 5 ml dichloromethane/methanol (80:20, v/v) to yield the saturated, aromatic and polar fractions, respectively. The saturated and aromatic fractions of the sample were analyzed by CG-EM, which allows an efficient separation of organic matter components. The analyses were made at the Laboratory of Organic Geochemistry of Universidade federal do Piauí (UFPI).

5.3.4 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

The aliphatic and aromatic hydrocarbon fractions were performed on a gas chromatography-mass spectrometry Shimadzu GCMS-QP2010 SE, AOC-500. Chromatographic separation was done using a Rtx-5 MS column of 30 m x 0.25 mm, coated with a 0.10 µm thick film and a stationary phase of 5% diphenyl, 95% diphenyldimethylpolysiloxane and Helium as carrier gas. The initial temperature program for the oven was 60°C for 1 min with a ramp of 6 °C/min up to a final temperature of 280 °C (5

min hold) and a second ramp of 1 °C/min to 315 °C for a final 15 min hold). The split/splitless injector ratio was 1:1 at 300 °C. The interface temperature heating was set at 290 °C and that of the source was set at 260 °C. The mass spectra analysis was carried out in full scan mode over mass range of m/z 47 to 650 Da, with total scan time of 92.66 min. The biomarker compound identifications were made by comparisons of elution orders, an ionization energy of 70 eV, retention time and mass spectra with bibliography data (Peter et al., 2005b; Sousa Júnior et al., 2013; Lima et al., 2010; Lopes et al., 1999; Rodrigues, 1995).

5.4 RESULTS AND DISCUSSION

5.4.1 Sedimentary Facies Description

The sedimentary succession in the southwestern Parnaíba Basin consists of a 21-m-thick layer of gray to black shales interbedded with fine to coarse sandstones (Figure 14). These deposits overlie, discordantly, the fine to medium massive sandstones with sigmoidal geometry of the Cabeças Formation. The boundary between the Cabeças and Longá Formations is well-delimited by an erosive surface (Figure 15A) and marked by a conglomerate lag that represents the beginning of the transgressive event responsible for the deposition of the Longá shales. These lag deposits are overlain by shales, characterizing a fining-upward trend.

Shales are characterized by the predominance of planar lamination and exhibit a poorly developed fissility. Locally, wavy to linsen beddings and discontinuous layers of siltstone are present. Sandstones with hummocky cross-stratification and megaripple bedding form layers with lenticular geometry interbedded with shales. Simple, small, horizontal to oblique bioturbations are occasionally observed in the shales. Siltstones with ripple marks exhibit more complex bioturbations from *Bergaueria*, *Cruziana*, *Helminthopsis*, *Lockeia* and *Palaeophycus*. These sedimentary facies represent the lower shoreface to offshore transition deposits associated with marine transgressive events. The sedimentary facies are summarized in table 5.

Table 5 – Summary description of the sedimentary facies identified in the Longá Formation.

Facies Codes	Lithology	Sedimentary structures	Interpretation
Gmm	Lag conglomerate with subangular to rounded sand to pebbly granulometry with a thickness of 30 cm.	Massive bedding and wave-ripple on the topset	Sediments reworked by storm wave action at the beginning of a marine transgression.
Sm	Coarse-grained sandstone with subangular to rounded pebbles, containing rock fragments and cherts.	Isolated megaripple with massive internal structure.	Rain-out ice-rafted debris through the water column to seafloor due to ice-melting, which is later reworked by wave actions.
Sh	Fine to medium micaceous sandstone with sub- to well-rounded grains.	Hummocky cross stratification and wave ripples	Oscillatory dominated combined flow generated by the storm wave action.
Fl	Well-laminated shale occasionally interbedded with discontinuous thin layers of siltstones.	Plane parallel lamination, and bioturbated siltstones.	Suspended load deposited under in lower flow regime.
Fwl	Shale interbedded with siltstone to fine sandstone with well-rounded and selected sand grains	Parallel lamination to wave-ripple forming a wavy-linsen bedding.	Deposition under oscillatory dominated flow with alternating traction and suspension currents and wave action.

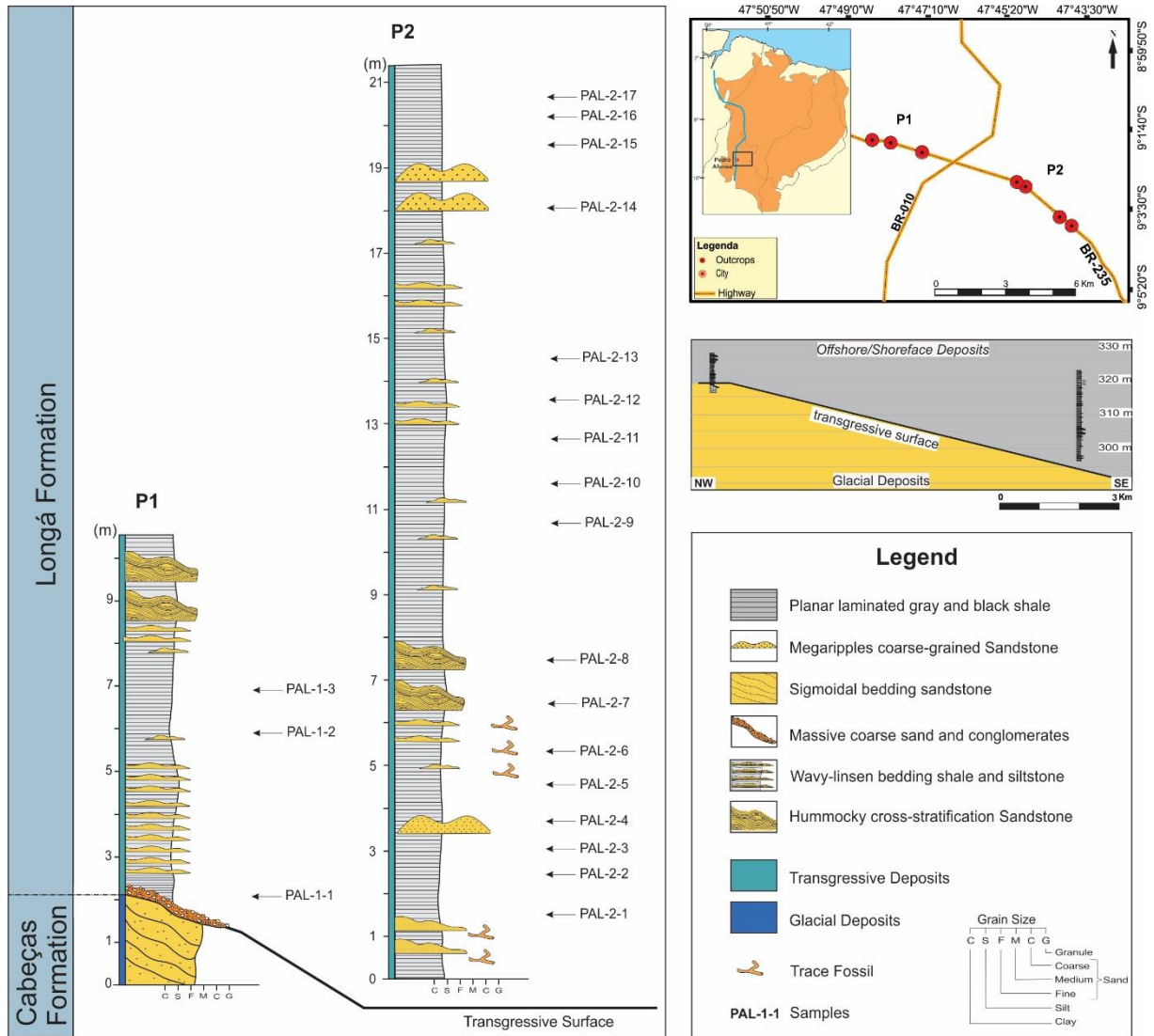


Figure 14 – Composed stratigraphic section of the Longá Formation exposed at the southwestern border of Parnaíba Basin.

5.4.1.1 Lower shoreface to upper offshore deposits

The sedimentary facies association observed at the southwestern border of the Parnaíba Basin includes massive conglomerate lag (Gmm facies), megaripple coarse-grained sandstone (Sm facies), fine to medium sandstone with hummocky cross stratification (Sh facies), planar laminated gray to black shale (Fl facies), and wavy-linsen bedding gray shale (Fwl facies). These deposits are interpreted as representing the lower shoreface to upper offshore paleoenvironments.

The sedimentary sequence base is marked by a 30-cm thick conglomerate lag (Gmm facies) that occurs directly over the ravinement surface separating the Longá shales from the delta deposits of the Cabeças Formation. The Gmm facies is characterized by rounded quartz

pebbles within a matrix composed of coarse, subangular to round, poorly selected grains of sand. Wave-ripples occur on the topset layers. Tabular, laterally continuous layers of shales interspersed with thin layers of siltstone and fine sandstones with the well-selected and rounded grains of the Fwl facies overlie the Gmm facies. The Fwl facies comprise shale layers of up to 6.5 m thick interbedded with fine sandstone and siltstone lenses, forming wavy and linsen bedding (Figure 15B). These facies pass gradually toward the top to the planar-parallel laminated shales of the Fl facies (Figure 15C).

Facies Fl is characterized by thick shale bedding with planar and parallel lamination, with occasional fine sandstone lenses or thin bioturbated siltstone layers. The shales are essentially composed of clay minerals represented by kaolinite, illite and chlorite and moreover silt-size quartz grains. Other minerals, such as hematite, goethite, K-feldspars and calcite, also occur sporadically in shales. The thin layers of fine sandstone and siltstone have wave-ripples on the topset layer and trace fossils, such as *Bergaueria*, *Cruziana*, *Helminthopsis*, *Lockeia* and *Palaeophycus* (Figure 15D).

Fine to medium, micaceous centimetric sandstone beddings with hummocky cross stratification and wave-ripples occur within the shales (Sh facies-Figure 15E). Trace fossils are also observed in the shales that occur at the base of the Sh facies. These trace fossils are horizontal burrows and are straight to sinuous, without ornamentation or branching, and have diameters of less than 2 mm.

Fine- to coarse-grained sandstone beddings with megariipples structures (Sm facies-Figure 15F) occur locally and are isolated and discontinuous within the shales. These layers have planar-base and symmetrical ripples on the top, with wavelengths of up to 2.25 m and heights ranging from 60 to 90 cm. Internally, they have massive structures with subangular to rounded poorly selected quartz pebbles comprising mono- and polycrystalline quartz, microcline, plagioclase, rock and cherts fragments, which are cemented by spar calcite.

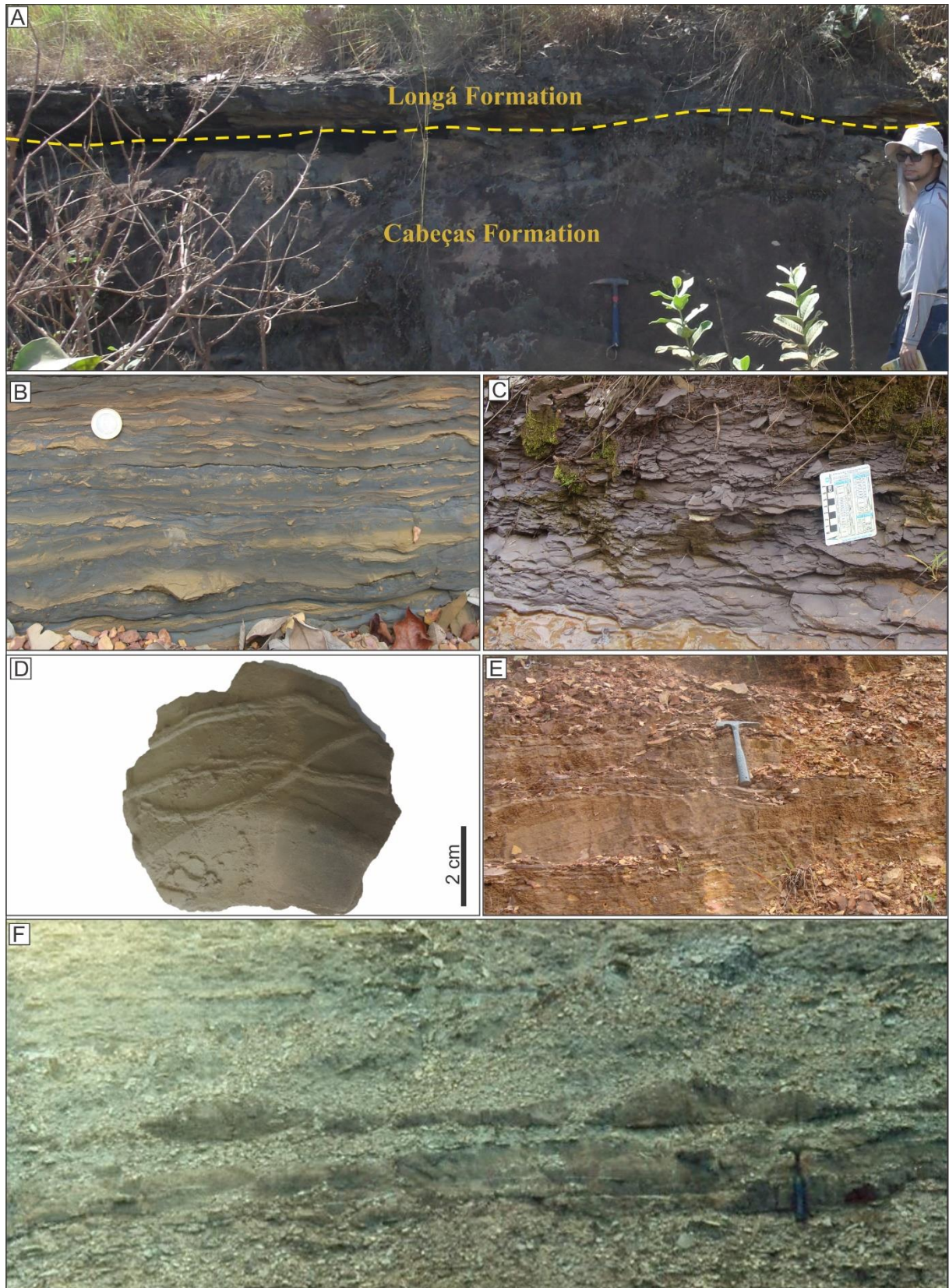


Figure 15 – Transgressive deposits of the Longá Formation in the southwestern Parnaíba Basin. (A) Lower Longá Formation boundary overlying the upper Cabeças Formation boundary (yellow line); (B) grayish black shale bedding interspersed with thin layers of the siltstone and fine sandstones of the Fw1 facies; (C) grayish purple shale bedding with planar lamination of F1 facies; (D) thin siltstone layer with *Palaeophycus*, which occur within the shales; (E) sandstone with a hummocky cross stratification from the Sh facies; and (F) isolated, symmetric megaripples within shale facies.

5.4.1.2 Facies Interpretation

The increase of water depths related to the postglacial Famennian melting phase led to the formation of the studied deposits (Caputo, 1984; Barbosa et al., 2015). The diamictites of the Cabeças Formation, overlapped by the shoreface-offshore facies association of the Longá Formation, were interpreted by Caputo (1985), Caputo and Crowell (1985), Caputo et al. (2006) (2008), Isaacson et al. (2008), Caputo and Ponciano (2010), Streef et al. (2000), Barbosa et al. (2016) and Barbosa (2014) as having a glacial origin.

The occurrence of a conglomerate lag (Gmm) at the transgressive sequence base, which is in abrupt contact with the underlying and overlying deposits, marks a ravinement surface between the non-marine and marine deposits of the Cabeças Formation and Longá Formation, respectively. This phenomenon suggests shoreline displacement due to the onset of a marine transgression (Walker and Plint, 1992; Prave et al., 1996; Hwang and Heller, 2002; Yang, 2007) at the same time as the deposition of the Longá shales began. The occurrence of wave-ripples at the topset lag bedding suggests wave actions as the dominant erosive agent. Similar surfaces have been described by Swift (1968), Cattaneo and Steel (2003) and Yang (2007). Such surfaces represent a wave ravinement surface (wRs) generated by waves impacts on the coast. Over this surface lies a thin layer of transgressive lag produced by wave erosion that marks the beginning of the marine transgression (Walker and Plint, 1992, Posamentier and Allen, 1993, Cattaneo and Steel, 2003, Reich and Pemberton, 2015). According to Swift (1968), wRs is an erosive surface created by waves on the shoreface during sea level rise, causing substrate reworking of both the rocks and sediments previously deposited. This surface is immediately covered by conglomeratic lag and this, in turn, is covered by fine deep-water sediments with a fining-upward trend (Walker and Plint, 1992; Cattaneo and Steel, 2003; Plint, 2010).

The occurrence of shales interspersed with thin sandstone and laminated siltstone lenses composing wavy and linsen bedding at the beginning of the depositional sequence indicates alternations of suspension and traction current processes (Reineck and Wunderlich, 1968) that may be related to tidal processes (Reineck and Wunderlich, 1968; Terwindt and Breusers, 1972) that occurred directly after the formation of the wave ravinement surface. During sedimentation, there was an alternation of terrigenous inputs – possibly coming from the mainland – and fine offshore sediments. These shale deposits interbedded with fine sandstones and siltstones, grading to thick, and the laterally continuous layers of laminated shales represent the establishment of calm and deep-water conditions related to successive

water column increases during a marine transgression. The shale-preserved lamination suggests a poorly oxygenated water column and/or no more benthic (or endobenthic) action (Savrda & Bottjer, 1989; Walker and Plint, 1992). The trace fossils observed in the shales are simple, small and predominantly horizontal burrows that do not rework the substrate, allowing for the preservation of the lamination, and may indicate environmental stress conditions (Savrda & Bottjer, 1989; Gingras *et al.*, 2011).

The identified trace fossils in the thin siltstone and fine sandstone beddings of the F1 facies are characteristics of *Cruziana* ichnofacies (Seilacher, 1964; Frey, 1975; Bromley, 1990; MacEachern *et al.*, 2010; Buatois & Mángano, 2011). This term comprises dominichnia (*Palaeophycus*), cubichnia (*Bergaueria*, *Lockeia*), repichnia (*Cruziana*) and Pascichnia (*Helminthopsis*) burrows and characterizes shallow marine environments, both offshore and at the lower shoreface (Pemberton and Frey, 1984; Pemberton *et al.*, 1992; Carvalho and Fernandes, 2009).

The sandstone layers with hummocky cross stratification (HCS), which occur at isolated times within the shales, were generated by the predominant oscillatory flow action combined with the unidirectional currents induced by storm waves (Duke, 1985; Arnott and Southard 1990; Yagishita *et al.* 1992, Dumas and Arnot, 2006). During storms, large waves and unidirectional currents are generated over shallow marine shelves that combine to erode the seafloor, pulling sand from the upper shoreface toward the offshore deeper waters (Snedden *et al.*, 1988; Swift and Figueiredo, 1983; Dumas and Arnot, 2006). In the lower shoreface region, near the storm wave base, aggradation rates during storms are high enough to preserve HCSs (Dumas and Arnot 2006). HCSs are characteristic sedimentary structures of lower shoreface environments generated by storms (Swift and Figueiredo, 1983; Walker *et al.*, 1983; Duke, 1985; Cheel and Leckie, 1992), which commonly occurs interspersed with fine deposits (Plint, 2010). The isolated occurrences of these sandstones with hummocky cross stratification within the shales suggest episodic storm events on the platform.

The isolated megaripple occurrences within the fine transgressive offshore deposits may be related to the melting of the remaining icebergs from the upper Famennian glaciation. The ice melt from transported icebergs releases high concentrations of debris flows, which are deposited on the sea floor sea by dumping, forming isolated coarse-grained planar-based mounds within fine sediments, commonly interpreted as dump deposits (Pickering *et al.*, 1986; Thomas and Connell, 1985; Woodworth-Lynas and Dowdeswell, 1994; Eriksson *et al.*, 1998; Lønne, 1995). The later reworking of dump deposits by storm waves led to the formation of coarse-grained megaripples that are interstratified with the shales of the Longá

Formation. The planar-based megaripples suggest the predominance of unidirectional flows and imply the reworking of the lower flow regime. Debris flow rate variations during the ice melt allowed the formation of different sized megaripples, ranging from 30 to 90 cm high (Dowdeswell and Dowdeswell, 1989; Dowdeswell and Murray, 1990; Le Heron, 2015).

5.4.2 Bulk organic matter characteristics

All the analyzed shales samples from the Longá Formation show less than 1 wt% organic carbon. The low TOC contents ranged from 0.10 to 1.27 wt%. Only one sample shows a TOC content greater than 1% (this sample was obtained from the shale facies near the base of the study section (Table 6). The analyzed samples show a regular distribution of organic matter over the Longá sediments during their deposition. The shales also have very low total sulfur (TS) contents (0.11 to 0.19 wt%). The total organic carbon (TOC) and sulfur contents are shown in Table 6. The TOC and TS contents can be used to understand the depositional conditions of the organic matter in marine environments (Berner, 1983; Berner and Raiswell, 1983; Hakimi et al., 2016; Hatem et al., 2016). Berner (1983) and Berner and Raiswell (1983) show that a high ratio of organic carbon/sulfur (C/S) is inferred to be related to the source rock deposited in non-marine water conditions (freshwater), and low ratios of C/S suggest deposition under highly reducing hypersaline marine conditions. Marine sediments deposited in normal oxygenated seawater with a normal salinity are positively correlated with organic carbon and sulfur (Berner and Raiswell, 1983), as can be observed in Figure 16. This suggests that the Longá shales were formed in a marine environment under oxic and normal salinity conditions. Additionally, a very low sulfur content (TS < 0.2 wt%) suggests a terrestrial origin for the organic matter (Peters et al., 2005b), and a low TOC content can be related to low production or unfavorable preservation conditions (e.g., oxic conditions).

Due to the low TOC contents, only four samples with organic carbon concentrations between 0.40 and 1.27% were analyzed using rock-Eval pyrolysis (Table 6). The samples do not show free hydrocarbons, (S1) which is represented by the area of peak S1, which corresponds to the thermovaporized free hydrocarbon compounds present in the rock. The source rock potential for hydrocarbon generation (S2) is very low, ranging from 0.08 to 0.23 mg HC/g rock. The low generation of hydrocarbons in the Longá shales can be explained by the low organic carbon content and thermal maturity.

The hydrogen index (HI) is the ratio of S2/TOC and the oxygen index (OI) is quantified by the S3/TOC ratio. In this work, HI values ranged from 17.43 to 18.11 mg HC/g TOC and OI values ranged from 48.03 to 70.22 mg CO₂/g COT. HI and OI are the source rock parameters that can be used to classify kerogen type using a Van Krevelen type diagram (Peters et al., 2005a). These values reflect a kerogen type III/IV for all samples (figure 17).

The level of thermal maturation of the organic matter can be roughly estimated from the maximum temperature of the S2 peak (T_{max}), which is a useful indicator for assessing the thermal maturity of the source rock (Espitalié et al., 1977; Delvaux et al., 1990; Behar et al., 2001). The maximum pyrolysis temperature T_{max} in all the analyzed samples shows very low values (431 to 428 °C), which indicates that the organic matter in the source rock passed through a very low thermal evolution. Rock-Eval T_{max} values of less than ~435 °C indicate immature organic matter that generates little or no petroleum (Peters et al., 2005a). The statements about thermal maturity will also be supported by a few geochemical parameters.

Table 6 - Bulk geochemical results of the total organic carbon, sulfur contents (wt.%) and Rock-Eval pyrolysis.

Samples	TOC %	S %	S1	S2	S3	T_{max}	HI	OI
PAL-1-2	0.83	0.11	-	0.06	0.58	431	7.26	70.22
PAL-1-3	1.27	0.15	-	0.23	0.61	431	18.11	48.03
PAL-2-1	0.37	0.14	-	-	-	-	-	-
PAL-2-2	0.35	0.12	-	-	-	-	-	-
PAL-2-3	0.35	0.12	-	-	-	-	-	-
PAL-2-4	0.29	0.12	-	-	-	-	-	-
PAL-2-5	0.41	0.12	-	0.00	0.73	-	-	179.36
PAL-2-6	0.41	0.13	-	-	-	-	-	-
PAL-2-9	0.46	0.15	-	0.08	0.24	428	17.43	52.29
PAL-2-10	0.41	0.13	-	-	-	-	-	-
PAL-2-11	0.35	0.12	-	-	-	-	-	-
PAL-2-12	0.10	0.12	-	-	-	-	-	-
PAL-2-13	0.25	0.12	-	-	-	-	-	-
PAL-3	0.32	0.14	-	-	-	-	-	-
PAL-4	0.23	0.19	-	-	-	-	-	-
PAL-5	0.17	0.14	-	-	-	-	-	-

TOC, RI, S: % Weight

S1, S2: mg HC/g rock

S3: mg CO₂/g TOC T_{max} : °C

HI: hydrogen index (S2/TOC) - mg HC/g TOC

OI: Oxygen index (S3/TOC) - mg CO₂/g TOC

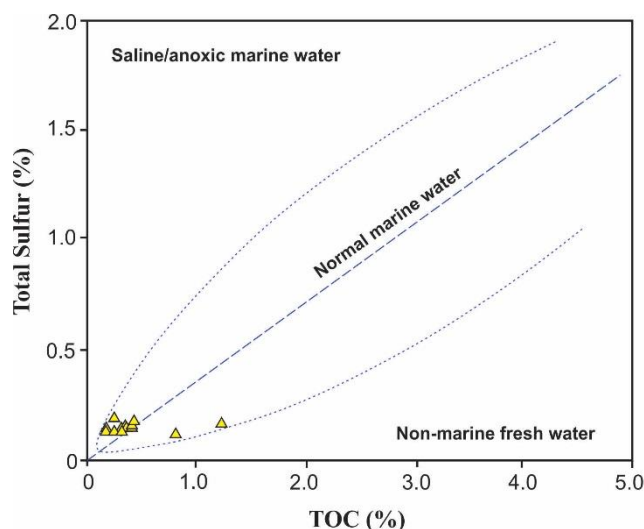


Figure 17 - Plots of total sulfur versus TOC, suggesting a marine depositional environment for the Longá deposits. Modified from Berner and Raiswell (1983).

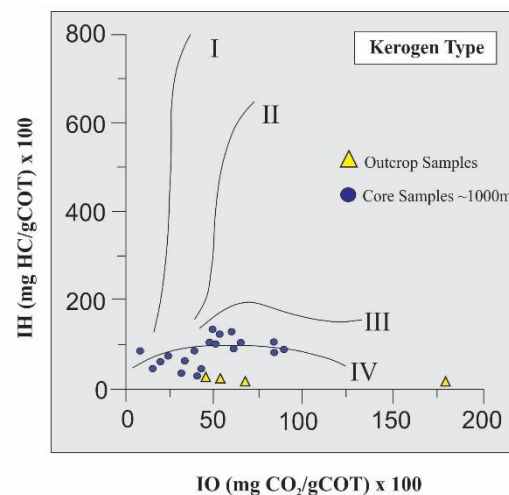


Figure 16 – Modified van Krevelen diagrams showing kerogen types III/IV for the Longá Formation, comparing outcrop and core samples from Rodrigues (1995).

5.4.3 Biomolecular marker parameters

Biomarker parameters are commonly used in organic geochemistry to characterize hydrocarbons source rocks (e.g., Mackenzie et al., 1980; Cassani et al., 1988; Alexander et al., 1986; Arfaoui et al., 2007) and these geochemical analyses have become very useful for better understanding depositional environment s(e.g., Moldowan et al., 1986; Mello et al., 1988; Marynowski et al., 2000; Armstroff et al., 2006; Freeman and Pancost, 2014; Grice and Eiserbeck, 2014; Araújo and Azevedo, 2016). In this study, multiple parameters were calculated for *n*-alkanes, sterane, hopane and methylphenanthrenes to verify organic matter input and maturity.

The biomarker parameters analyzed in this study were quantified based on terpene (m/z 191), sterane (m/z 217), normal alkane and isoprenoid (m/z 85) data, using the peak areas found in each mass fragmentogram obtained by the CG-MS. All the samples analyzed showed very similar biomarker distributions; the total ion chromatograms (TICs) of the four samples are shown in Figure 18. The major hydrocarbons comprise an *n*-alkanes homologous series. The TIC of the saturated fractions from the analyzed samples shows abundant *n*-alkanes ranging from C_{14} to C_{36} . The geochemical parameters of the Longá Formation are summarized in Table 7.

The homologous series of *n*-alkanes are the major hydrocarbons in all four outcrop samples, as well as those of the pristane and phytane, which have similar distributions. All

samples show a bimodal distribution and the sample PAL-1-2 has a very low abundance of *n*-alkanes $<n$ -C₂₄. Pristane is much more common than phytane (figure 18). Hopanes show a distribution in the samples from C₂₇ to C₃₅ of 17 α -21 β - and 17 β -21 α -hopane homologs (22R and 22S epimers). The hopanos show the predominance of the Ts (18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane) over the Tm (17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane). The C₃₀ and C₃₁ hopanes are the most abundant terpanes in the samples. Tricyclic (C₂₀, C₂₁, C₂₄, C₂₅, C₂₇) and tetracyclic (C₂₄, C₂₅) terpanes were identified in trace amounts in all four samples (figure 19).

The regular steranes present are $\alpha\alpha\alpha$ R, $\alpha\alpha\alpha$ S isomers of C₂₇ cholestane, C₂₈- $\alpha\alpha\alpha$ -methylcholestane and $\alpha\alpha\alpha$ R and $\alpha\alpha\alpha$ S of C₂₉ ethylcholestane (Table 8). The $\alpha\alpha\alpha$ R isomers of cholestane and those of ethylcholestane are the most abundance. They are similarly distributed in the samples, as seen in figure 20. Phenanthrene (P) and methylphenanthrenes (MP) are the aromatic hydrocarbons studied in this research to help understand the types and thermal maturities of the Longá Shales. The MP identified were 1-MP, 9-MP, 2-MP and 3-MP isomers (figure 20).

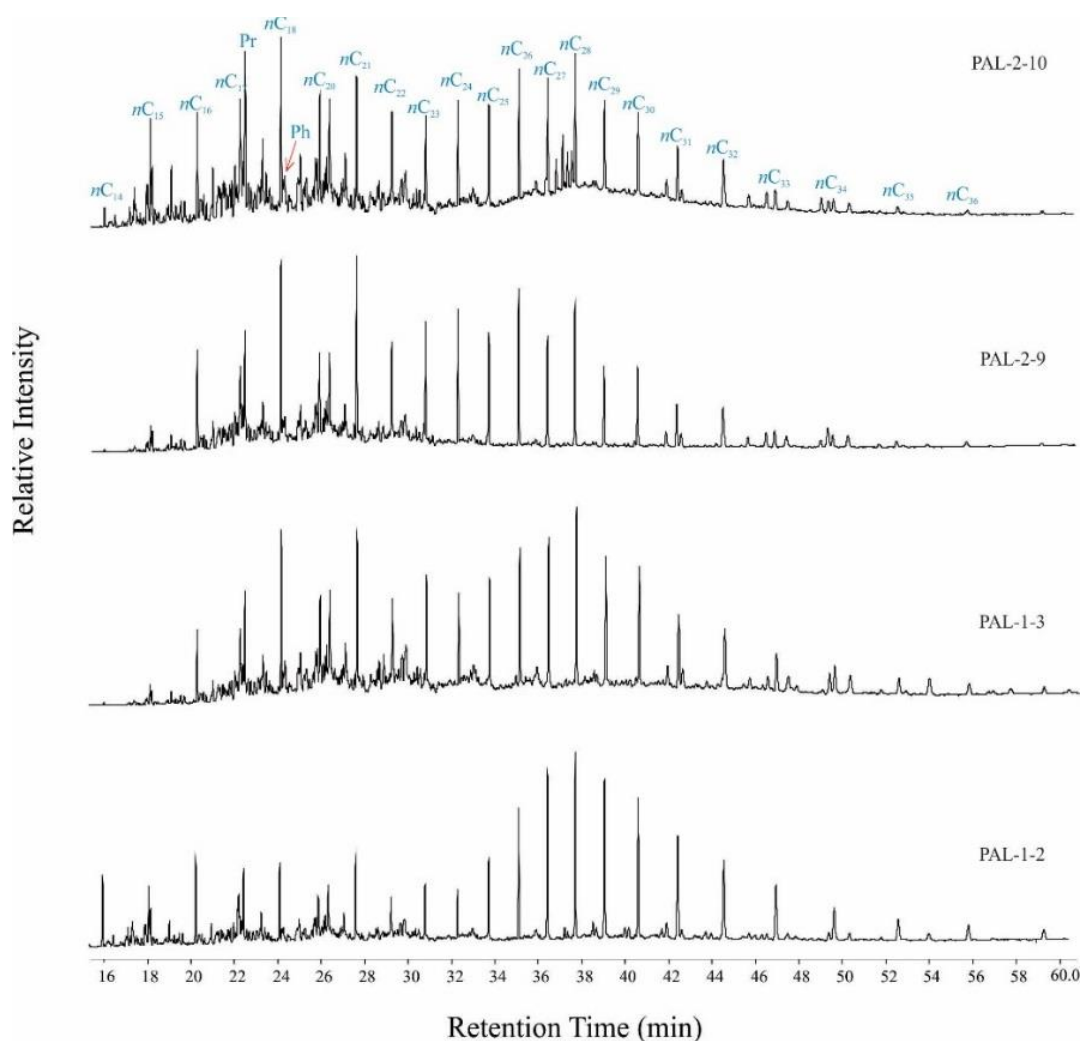


Figure 18 - Total ion chromatogram (TIC) of the saturated hydrocarbon fraction of the Longá shales extracts.

Table 7 – Geochemical molecular parameters of the Longá Formation shales.

Parameters	PAL-1-2	PAL-1-3	PAL-2-9	PAL-2-10
TAR ^a	0.42	0.58	1.14	1.35
CPI ^b	1.00	1.23	1.43	1.16
OEP ^c	1.35	0.94	1.16	1.18
Pr/(Pr+Ph) ^d	0.76	0.68	0.74	0.74
Pr/Ph ^e	3.23	2.14	2.79	2.79
Pr/n-C ₁₇ ^f	1.16	1.26	1.25	1.09
Ph/n-C ₁₈ ^g	0.37	0.35	0.27	0.44
Ts/Tm ^h	0.94	0.83	1.11	1.52
Ts/(Ts+Tm) ⁱ	0.48	0.45	0.53	0.60
C ₃₁ (22S/22S+22R) hopane ^j	0.15	0.15	0.28	0.55
C ₃₂ (22S/22S+22R) hopane ^k	0.22	0.15	0.20	0.21
C ₂₇ 20S/(20S+20R) sterane ^l	0.29	0.35	0.16	0.28
C ₂₉ 20S/(20S+20R) sterane ^m	0.20	0.22	0.16	0.23
C ₃₅ /C ₃₁ homopane ⁿ	0.05	0.03	0.04	nd
C ₂₇ /C ₂₉ sterane ^o	0.66	0.32	0.85	0.89
hopane/sterane ^p	11.03	12.02	7.89	8.01
MPI-1 ^q	0.29	0.29	0.29	0.29
MPI-2 ^r	0.34	0.34	0.34	0.34
9-MP/1-MP ^s	0.98	1.06	1.38	1.35
9-MP/2-MP ^t	0.85	0.85	1.80	1.19
i-Tricyclics ^u	0.02	0.03	0.01	0.03

Nd: not determined

a TAR: $(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})/(nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})$, Bourbonniere and Meyers (1996);

b CPI: $\frac{1}{2} \times [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]$ in TIC;

c OEP(1): $(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})/(4C_{22} + 4C_{24})$ in TIC;

d From peak height of Pr/(Pr+Ph) in TIC;

e From peak height of Pr/Ph in TIC;

f Pr/n-C₁₇ in TIC;

g Ph/n-C₁₈ in TIC;

h Peak areas of C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane/C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane in RIC *m/z* 191;

i Peak areas of C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane (Ts)/[(C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane + C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane)] in RIC *m/z* 191;

j,k Peak areas of 17 α (H), 21 β (H), 22S/17 α (H), 21 β (H), 22S + 17 α (H), 21 β (H), 22R, in RIC *m/z* 191;

l C₂₇ 20S/(20S + 20R): C₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20S/C₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20(S + R) in RIC *m/z* 217;

m C₂₉ 20S/(20S + 20R): C₂₉ 5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20S/C₂₉ 5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20(S + R) in RIC *m/z* 217;

n Peak areas of C₃₅-17 α (H),21 β (H)-Pentakishomohopane/C₃₁-17 α (H),21 β (H)-Homohopane;

o Peak areas of 20R 5 α , 14 α , 17 α (H)-cholestanes/20R 5 α , 14 α , 17 α (H)-ethylcholestanes in RIC *m/z* 217;

p (C₃₀ 17 α , 21 β -hopane in RIC *m/z* 191)/(C₂₇ 20R e 20S 5 α , 14 α , 17 α (H)-cholestanes in RIC *m/z* 217); low < 4, medium 4-7, high > 7, Mello et al. 1988;

q Methylphenanthrene index-1: 1,5 (2-MP) + (3-MP)/P + (1-MP) + (9-MP), after Radke et al. (1982);

r Methylphenanthrene index-2: 3(2-MP)/P + (1-MP) + (9-MP), Radke et al. (1982);

s Peak areas of 9-Methylphenanthrene/1-Methylphenanthrene;

t Peak areas of 9-Methylphenanthrene/2-Methylphenanthrene;

u Tricyclic Index: C₂₄ tricyclic/C₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopane in RIC *m/z* 191, after Mello et al., 1988.

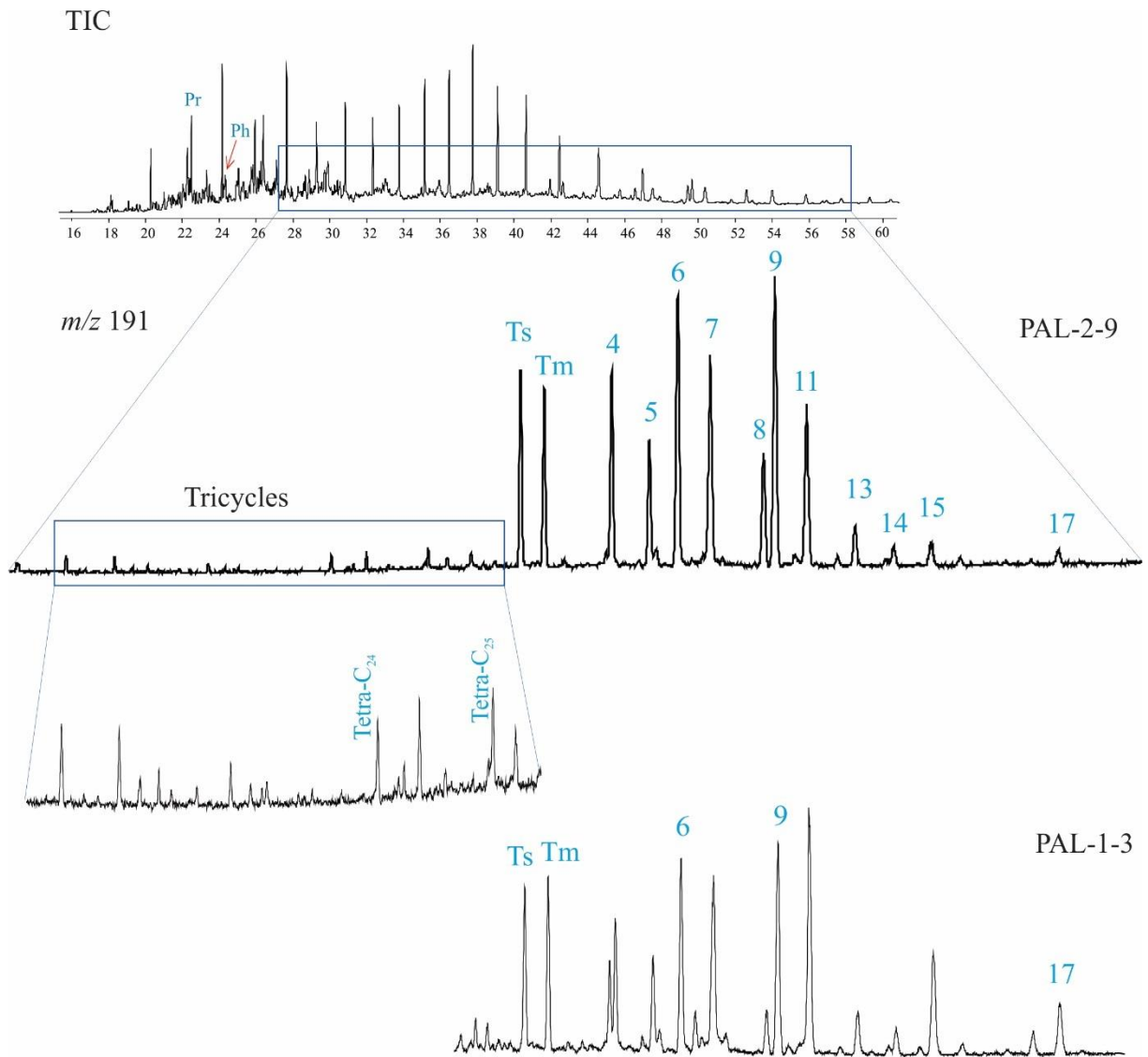


Figure 19 - TIC and m/z 191 mass fragmentograms of the saturated hydrocarbon fraction selected from the analyzed shales samples, showing the distribution of triterpenoids (m/z 191). Compound identification in Table 8).

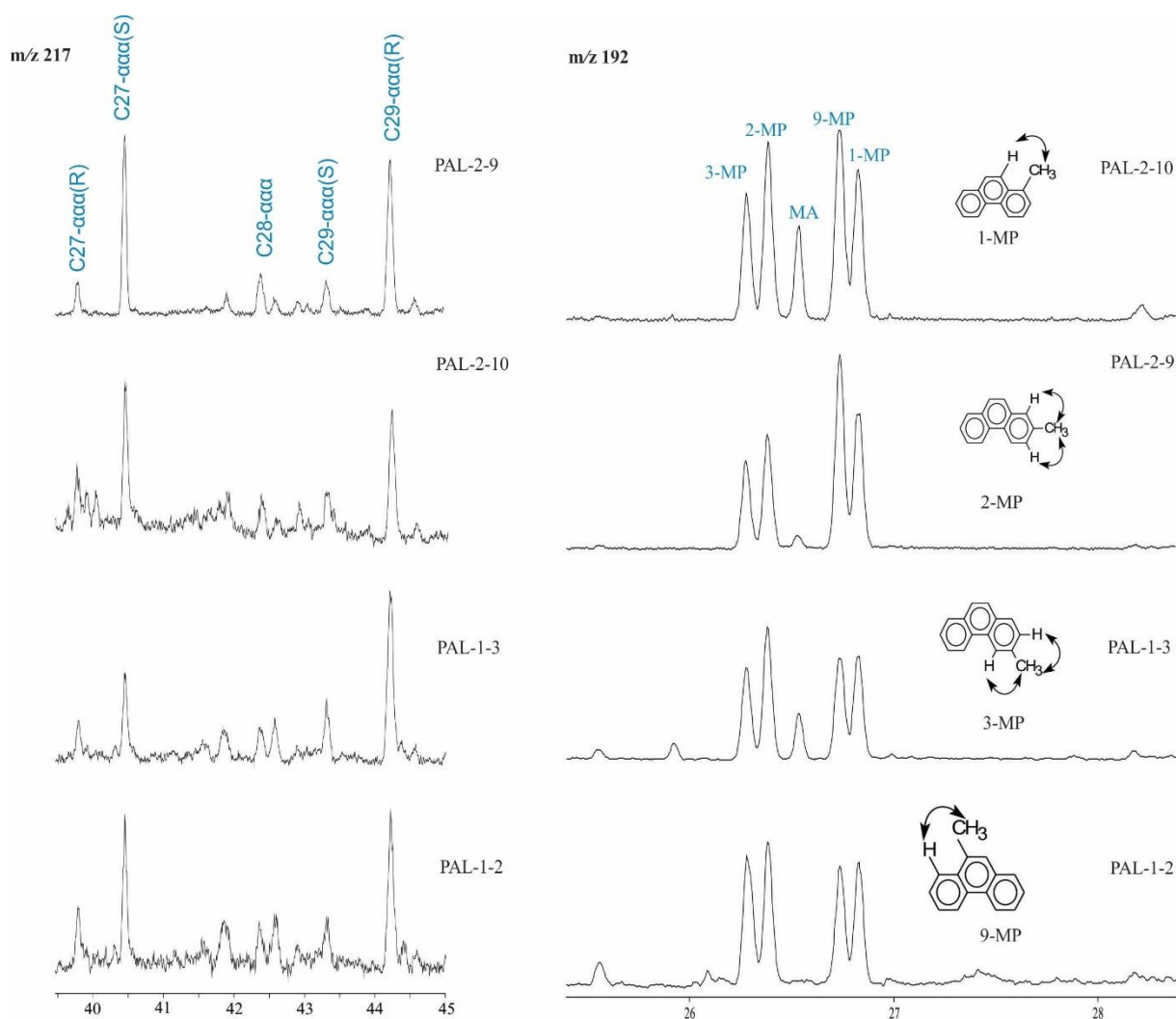


Figure 20 - - m/z 217 mass fragmentograms (left) and m/z 192 mass fragmentograms (right) of saturated and aromatic hydrocarbon fraction, respectively, of Longá shales. MP = methylphenanthrenes and MA = methylantracene.

5.4.3.1 Origin of organic matter input and paleoenvironment conditions

5.4.3.1.1 *n*-Alkanes and isoprenoids

The linear alkane distribution is an important parameter often used to support paleoenvironmental statements about the origins of organic matter within source rocks (Tissot and Welte, 1984; Peters and Moldowan, 1993; Killips and Killips, 2005; Grice and Eiserbeck, 2014). The bimodal distributions of the *n*-alkanes C₁₅ to C₂₃ and C₂₄ to C₃₅ of the analyzed outcrop samples suggest a mix of marine and terrestrial organic matter. The prevalence of lower molecular weight *n*-alkanes (C₁₄-C₂₂) is related to algae and bacteria (Han and Calvin, 1969; Wakeham, 1990; Peters et al., 2005b), while higher molecular weights (C₂₃-C₃₅) originate from more complex plants (Volkman, 1988; Peters and Moldowan, 1993).

The PAL-1-2 sample shows a depletion of the lower molecular weight *n*-alkane, suggesting (1) a high land-plant contribution or (2) strong preferential biodegradation of lower molecular weight *n*-alkanes. The predominance of odd-carbon-numbered *n*-alkanes and the dominant even carbon numbered *n*-alkanes in the range *n*-C₁₄ to *n*-C₂₂ indicates input from land leaves, needles, and plant wax (Eglinton and Hamilton, 1967; Kuhn et al., 2010). The terrigenous/aquatic ratio (TAR) is an indicator of land-plant input in marine environments (Peters et al., 2005a; El-Shafeiy et al., 2014). The two samples closer to the base show TAR < 0.6, while the others are >1.0. The low TAR values (<0.6) could be due to the preferential degradation of short *n*-C₁₅, *n*-C₁₇ and *n*-C₁₉ used to calculate TAR.

Four thermally immature samples show a strong predominance of pristane over phytane (Pr/Ph>2). Pr and Ph are useful for identifying redox conditions and the nature of the contributing organic matter in immature source rocks (Didyk et al., 1978; Volkman, 1988; El-Shafeiy et al., 2014; Hatem et al., 2016). They are mainly produced from oxidation and reduction of the phytyl side chain of chlorophyll from phototrophic organisms and bacteriochlorophyll in the purple sulfur bacteria, respectively (Peters et al., 2005b). Pr/Ph >1 suggests prevalent oxic conditions during sediment deposition (Didyk et al., 1978). The high Pr/Ph ratio, which is close to 3.0 (ranging from 2.14 to 3.23), could be related to terrestrial organic matter input over the depositional oxic conditions (Peters et al., 2005b).

The relationship between the isoprenoids Pr/*n*-C₁₇ and Ph/*n*-C₁₈ ratios can be used to infer kerogen type and the oxic conditions of the depositional environment of the source rock (Peters et al., 1999). However, these inferences must be made with caution because the Pr/*n*-C₁₇ and Ph/*n*-C₁₈ ratios decreased with thermal maturity (Tissot et al., 1971). In this case, all the samples are poorly thermally evolved (according to T_{max}), so this does not affect the result. Pr/*n*-C₁₇ > 0.6 is an indicative of terrestrial input (Didyk et al., 1978; Peters et al., 2005b). The cross plot of pristane/*n*C₁₇ and phytane/*n*C₁₈ indicates organic matter that originated from land plants deposited in an O₂-rich environment (figure 21- Peters et al., 1999; Armstroff et al., 2006; Duan et al., 2009; Al-Areeq and Maky, 2015), like that pointed to by the Pr/Ph ratio.

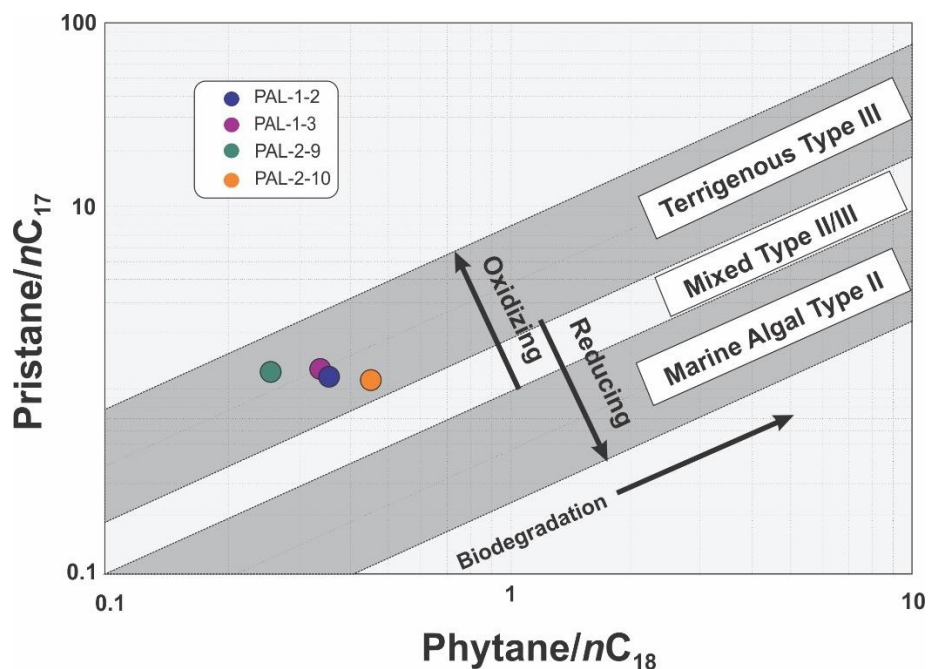


Figure 21 - Cross plot of pristane/ nC_{17} vs. phytane/ nC_{18} from the southwestern Longá shales, following the work of Peters et al. (1999).

5.4.3.1.2 Terpanes and steranes

Terpanes found in rock extracts probably originate from bacterial membrane lipids (Ourisson et al., 1982). Tricyclic terpanes are thought to originate from tricyclohexaprenol in prokaryotic membranes (Ourisson et al., 1982) present in marine and lacustrine environments. Pentacyclic originates from prokaryotes (e.g., bacteria, archaea) and higher plants (Peters et al., 2005b). Hopanes are triterpene pentacyclic, are more common in oil and rock extracts from source rocks and normally originate from bacteriohopanoid, such as homopanes (C_{31} - C_{35}) derived from particular bacteriohopanepolyols (e.g., bacteriohopanetetrol), which exist on bacterial and cyanobacterial cell membranes (Ourisson et al., 1979; Peters et al., 2005a; Grice and Eiserbeck, 2014). The relatively very low amount of C_{32} - C_{35} homohopanes and C_{35}/C_{31} ratio in the Longá Formation indicate oxic conditions during the deposition of the source rock (Peters et al., 2005b).

Steranes are derived from the sterol present in eukaryotic organisms (Peters et al., 2005b). The distributions of C_{27} -, C_{28} - and C_{29} -sterol homologs on a ternary diagram are commonly used to differentiate the depositional settings of source rocks. Figure 22 shows the sterane ternary diagram for the Longá shales. The relative abundance of C_{27} -cholestane (figure 20) is related to the marine organic matter that originate from plankton and zooplankton, and the C_{29} -stigmastane (figure 20) suggests land-plant contributions (Huang

and Meinschein, 1979; Killops and Killops, 2005; Samuel et al., 2009). The outcrop samples show hopane/sterane ratios ranging from 7.89 to 12.02. Low steranes and high hopane/sterane ratios (>7) are related to abundant land-plant inputs but can have microbially reworked organic matter contributions (Tissot and Welte, 1984; Mello et al., 1988).

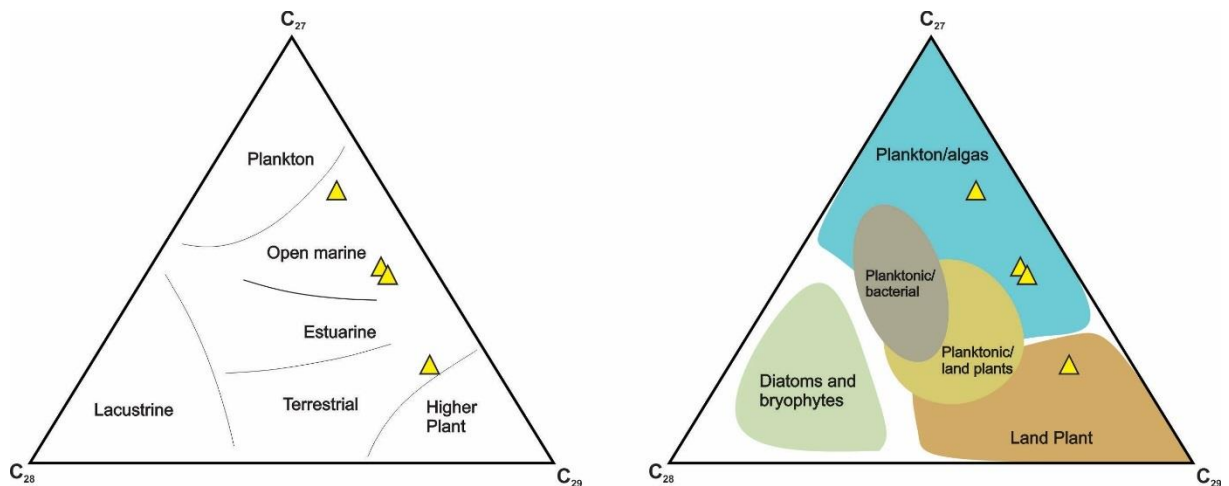


Figure 22 – Ternary plots of the C₂₇-, C₂₈- and C₂₉-steranes showing the relationship between the source organic matter input and sterane precursors, following the work of Huang and Meinschein (1979) and Al-Areeq and Maky (2015).

Table 8 – Peak assignments in the m/z 191 (I) and 217 (II) mass fragmentograms shown in Figs. 20 and 21.

Peak label	Formula	M^+	Compound nomenclature
(I) Hopanes			
1	$C_{27}H_{46}$	370	18 α (H)–22,29,30–Trisnorneohopane (Ts)
2	$C_{27}H_{46}$	370	17 α (H)–22,29,30–Trisnorhopane (Tm)
3	$C_{28}H_{48}$	384	17 α (H),18 α (H),21 β –28,30–Bisnorhopane
4	$C_{29}H_{50}$	398	17 α (H),18 β (H)–30–Norhopane
5	$C_{29}H_{50}$	398	17 β (H),18 α (H)–30–Normoretane
6	$C_{30}H_{52}$	412	C_{30} –17 β (H),18 α (H)–Hopane
7	$C_{30}H_{52}$	412	C_{30} –17 β (H),8 α (H)–Moretane
8	$C_{31}H_{54}$	426	C_{31} –17 α (H),21 β (H)–Homohopane (22S)
9	$C_{31}H_{54}$	426	C_{31} –17 α (H),21 β (H)–Homohopane (22R)
10	$C_{31}H_{54}$	426	C_{31} –17 β (H),21 α (H)–Homomoretane (22S)
11	$C_{31}H_{54}$	426	C_{31} –17 β (H),21 α (H)–Homomoretane (22R)
12	$C_{32}H_{56}$	440	C_{32} –17 α (H),21 β (H)–Bishomohopane (22S)
13	$C_{32}H_{56}$	440	C_{32} –17 α (H),21 β (H)–Bishomohopane (22R)
14	$C_{32}H_{56}$	440	C_{32} –17 β (H),21 α (H)–Bishomomoretane (22S)
15	$C_{32}H_{56}$	440	C_{32} –17 β (H),21 α (H)–Bishomomoretane (22R)
16	$C_{33}H_{58}$	454	C_{33} –17 α (H),21 β (H)–Trishomohopane
17	$C_{35}H_{62}$	482	C_{35} –17 α (H),21 β (H)–Pentakishomohopane
(II) Steranes			
1	$C_{27}H_{48}$	372	C27- $\alpha\alpha\alpha$ -Cholestane (20S)
2	$C_{27}H_{48}$	372	C27- $\alpha\alpha\alpha$ -Cholestane (22R)
3	$C_{28}H_{50}$	386	C28- $\alpha\alpha\alpha$ -Methylcholestane
4	$C_{29}H_{52}$	400	C29- $\alpha\alpha\alpha$ - Ethylcholestane (20S)
5	$C_{29}H_{52}$	400	C29- $\alpha\alpha\alpha$ - Ethylcholestane (22R)

5.4.3.2 Thermal maturation of organic matter

5.4.3.2.1 Carbon Preference Index (CPI)

The carbon preference index (CPI) and the odd/even predominance (OEP) values are numerical representations of the odd-over-even predominance of *n*-alkanes that are used to estimate the thermal maturity of rock extracts or oil. The Longá shales have an odd-over-even *n*-alkane prevalence, with CPIs and OEPs ranging from 1.0 to 1.43 and 0.95 to 1.35, respectively. The increase of thermal maturity of the CPI and OEP values approach 1.0 (Killops and Killops, 2005; Peters et al., 2005b). PAL-1-2 became an exception, with a CPI value of 1.0. Normally this value is related to thermal maturity equilibrium. However, in this study, this value is probably the result of the preferential weathering degradation of the *n*-alkanes from the outcrop samples (Clayton and King, 1987; Mustafa et al., 2015).

5.4.3.2.2 Sterane and hopane maturity parameters

The isomerization of the C₃₁- and C₃₂-homohopanes at the C-22 chiral center, as well as the C₂₇ and C₂₉ steranes at the C-20 position are useful for the maturation assessment of oil and rock extracts (e.g., Mackenzie et al., 1980; Kiepper et al., 2014; Mustafa et al., 2015). The 22S/(22S + 22R) ratios from the C₃₁- and C₃₂-homohopanes reached equilibrium (0.57–0.62) at times of immature to early oil generation (Killops and Killops, 2005; Peters et al., 2005b). The samples show 22S/(22S + 22R) ratios ranging from 0.15 to 0.28. The PAL-2-10 sample is the only one that shows an outlier value of 0.55 at C₃₁, which is close to equilibrium. These data are good parameters for low maturity shales like those of the Longá Formation. They indicate subtle differences in the immature to early mature condition (Song et al., 2016). 22S/(22S + 22R) ratios; for the Longá Formation, these parameters show that the formation was apparently exposed to very low thermal maturation.

The C₂₇ and C₂₉ 20S/(20S + 20R) sterane ratios reach equilibrium at 0.55 (Killops and Killops, 2005). Sterane isomerization ratios are often calculated using C₂₉- $\alpha\alpha\alpha$ -ethylcholestanes. C₂₇- $\alpha\alpha\alpha$ -cholestanes commonly show interferences from coeluting peaks. However, C₂₇- and C₂₉ steranes are both easily calculated using *m/z* 217 mass chromatograms from CG-MS measurements (Peters et al., 2005a) and show high correlations with the Longá shales. The C₂₇- and C₂₉ 20S/(20S + 20R) ratios of the Longá samples are lower than 0.35, as can be observed in Table 7. According to Mackenzie et al. (1982) and Seifert and Moldowan (1986) 20S/(20S + 20R), ratios lower than 0.5 suggest immature source rocks, as can be confirmed by the Ts/Tm ratio and C₂₄ tricyclic/C₃₀-17 α hopane (see *i*-Tricyclic in Table 7). Tm

is less thermally stable, and its concentration decreases during maturation compared with that of the thermally stable Ts (Peters and Moldowan, 1993). The Ts/Tm ratios >1 from the two samples are probably associated with preferential biodegradation. Bost et al. (2001) showed both Ts and Tm are degraded when exposed to aerobic bacteria, and Tm is more sensitive, degrading faster than Ts and causing the Ts/Tm ratios to increase.

5.4.3.3 Methylphenanthrene implications of source rock origins and thermal maturity

The relative abundances of tricyclic aromatic hydrocarbons phenanthrene (P) and methylphenanthrenes (MP) have been shown to be very useful as parameters for assessing the thermal maturity of source rocks with kerogen type III (Radke et al., 1982a; Alexander et al., 1986; Kvalheim et al., 1987; Cassini et al., 1988; Peters et al., 2005b; Szczerba and Rospondek, 2010; Hossain et al., 2013). These parameters have several advantages over sterane and hopane (Alexander et al., 1986). Their precursors represent a much greater proportion of the sedimentary material with that is less susceptibility to contamination, has a greater dynamic range and continues evolving throughout the oil window.

The 1-MP, 9-MP, 2-MP and 3-MP in the samples show a regular distribution, as seen in figure 20. Methylanthracene (MA) is present in the outcrop samples; only one sample shows a very low relative abundance of MA. The samples show the relative abundances of 9-MP over 1-MP, and those of these two isomers over the more stable 2-MP and 3-MP in one sample. MP1-1 and MPI-2 also have constantly low values of 0.29 and 0.34, respectively. The alkyl phenanthrenes isomers with β -substitutions (2-MP and 3-MP) have more thermal stability than isomers with α -substitutions (1-MP and 9-MP), which means that, with increasing thermal maturation, 2-MP and 3-MP predominate over 1-MP and 9-MP, which allows it to be used as a maturation parameter, like the methylphenanthrene ratio (MPI) (Radke et al., 1982a; Radke et al., 1986; Budzinski et al., 1997; Killips and Killips, 2005; Nabbefeld et al., 2010; Szczerba and Rospondek, 2010; Hossain et al., 2009, 2013).

The presence of MP in the source rocks can be used to make statements about the origins of the organic matter (Cassini et al., 1988; Budzinski et al., 1995; Hossain et al., 2013). The methylphenanthrene originated from the diterpenoids presents on vascular plants and conifers (Budzinski et al., 1995; Szczerba and Rospondek, 2010). The relative abundance of 9-MP is common in both land plants and marine sources; however, the prevailing higher values of the 9-MP/1-MP and 9-MP/2-MP ratios is related to terrestrial organic matter, such as coniferous and pteridophytic plants, as described by Hossain et al., (2013). This organic matter produces kerogen types III and IV, which can explain the use of P and MP as parameters for the

maturity and origins of kerogen type III; hence, the statement of the use of kerogen type IV over the use of the P and MP correlation will show reasonable results. In addition, the methylanthracene present in three samples is commonly abundant in coals (Hughes and Dzou, 1995; Martínez and Escobar, 1995) and was detected in kerogen type III (Radke et al., 1982b; Garrigues et al., 1988, Budzinski et al., 1995).

5.4.3.4 Outcrop sample and weathering

The degradation of organic matter by weathering is widely known, as is the effect of this process on several biomarker parameters (e.g., Petsch et al., 2001; Wildman, 2004; Marynowski et al., 2011; Mustafa et al., 2015). Organic matter degradation due to weathering occurs through biodegradation, water washing and mainly by oxidation (Martínez and Escobar, 1995; Moss et al., 1988; Littke et al., 1991). Some authors state that weathering can deplete 50 or almost 100% of organic matter given a severe state of degradation (Leythaeuser, 1973; Clayton and King, 1987; Petsch et al., 2000; Marynowski et al., 2011). However, the total organic matter of the outcrops of the Longá shales seem to be little affected by weathering. Unpublished data (Rodrigues, 1995) from unweathered subsurface cores (over 1000 m) have been shown to have TOCs of less than 1 wt% at the Longá shales. TOCs greater than 1 were found only in the marine flooding surfaces. The TOC values identified by Rodrigues (1995) were very similar to those obtained in this work from the outcrop samples. Plus, the HI and thermal maturities were very low, as are the values obtained in this work. Littke et al. (1991) also found significant TOCs in the outcrop samples from the Posidonia Shale, with a release of approximately 14% of the original organic matter.

Short chain alkanes are preferentially removed over branched and cyclic alkanes (Clayton and King, 1987; Martínez and Escobar, 1995; Mustafa et al., 2015). The Longá shales have a relatively low number of n-alkanes, which can be related to the low degradation of organic matter and the relative preservations of molecular compounds, such as steranes. In addition, the outcrop samples have a high preservation of Pr over Ph. Martínez and Escobar (1995) showed a remarkable decrease in the concentration of pristane within the weathered outcrop coal samples. Apparently, hopanes are not significantly affected by weathering (Clayton and King, 1987; Mustafa et al., 2015). Nevertheless, Marynowski et al. (2011) reported an increase of the 20S/(20S + 20R) ratios with a degree of weathering in the low maturity marine black shales of Poland from the Tournaisian age. If weathering had affected the hopanes of the Longá shale outcrop samples, the low 20S/(20S + 20R) ratios obtained would be lower, but would still be related to a low thermal history, which makes this thermal

maturity parameter useful for the Longá Formation. Clayton and King (1987) stated that the MPI-1 Index is not significantly affected by surface weathering, but Marynowski et al. (2011) reported an increase of the MP1 methylphenanthrene indices with an increased degree of weathering, which could be due to the phenanthrene being more susceptible than alkyl phenanthrene (Rowland et al., 1986). However, the 20S/(20S + 20R) ratios of the MPI-1 index are still applied for Longá deposits. It is noteworthy that Rowland et al. (1986) found 9-MP to be more resistant than 3-MP, 2-MP and 1-MP in laboratory tests. In this case, the higher 9-MP/1-MP and 9-MP/2-MP ratios of the PAL-2-9 samples could be due to biodegradation. However, the other samples have ratios close to 1, showing an equilibrium between these compounds. Even if the higher 9-MPs are related to biodegradation, the 3-MP, 2-MP and 1-MP show that the effect of biodegradation on methylphenanthrene was low.

The unexpressive weathering of the OM from the outcrops of the Longá shales is probably due to the lack of structural mechanisms in the shales for favoring biodegradation and water washing. Shales are fine-grained source rocks with pore spaces $<4 \mu\text{m}$ and low permeability (Peters et al., 2005b), which makes it difficult for microbes to access the available organic matter. Faults, fractures and roots allow water circulation and the related organic matter degradation. Moreover, the maturation and source input studies of outcrop shales based on biomarkers have shown strong results (e.g., Radke et al., 1986; Mustafa et al., 2015; Song et al., 2016; Sousa Júnior, 2016).

5.5 PALEOGEOGRAPHIC AND PALEOENVIRONMENTAL OF D-C BOUNDARY IN SOUTHWESTERN PARNAÍBA BASIN

At the end of the Devonian, Gondwana Land was located at high latitudes (Golonka et al., 1994), where the glacial pulses formed during the Upper Devonian to Lower Carboniferous (Isaacson et al., 2008). The Famennian Glaciation is recorded in Brazil (Caputo, 1985; Caputo and Crowell, 1985; Loboziak et al., 2000; Streele et al., 2000), Bolivia, Peru (Díaz-Martínez et al., 1995), EUA and on the African continent (Isaacson et al., 2008). In the Parnaíba Basin, Brazil, these deposits are recorded by the Cabeças Formation, whose glacial evidence is already well-documented (Caputo, 1985, 2008, Caputo and Crowell 1985, Barbosa et al., 2015). The Gondwana migration toward lower latitudes during the late Famennian (Golonka et al., 1994) promoted the beginning of ice melt and the establishment of a transgressive phase in the epeiric seas during the Devonian-Carboniferous boundary. Shoreline transgression during the sea level rise in the Parnaíba Basin caused the erosion of

the underlying paleosols deposits landwards across the platform through the action of waves on the upper shoreface. These removed sediments were reworked and deposited by storm waves on the lower shoreface, as described by Van Wagoner et al. (1990), Cattaneo and Steel (2003) and Yang (2007). The transgressive lag formed above the wave ravinement surface marks a marine flooding surface and the beginning of a transgressive system tract (Yang, 2007) whose deposits are recorded by the Longá Formation. Limarino and Gutierrez (1990), Limarino et al. (2002), Gamundi (1989), Ghienne (2003), Le Heron and Howard (2012) and Alonso-Muruaga (2013) describe transgressive deposits such as the shales and mudstones of the overlying glacier diamictites throughout the Paleozoic age. Deposits related to the Famennian postglacial transgression were found in the basins of South America and Europe (Caplan & Bustin 1999, Streef et al. 2013).

The beginning of the marine transgression at the western edge of the basin is characterized by a succession of low and high energies that provided an interbedding of shales and siltstones, as well as fine sandstones, forming a heterolithic bedding. The deposition period of the Longá shales (Figure 23) is characterized by the predominance of low energy, high organic matter production and the occasional substrate colonization by benthic organisms. This calm environment was interrupted by episodic storms events recorded by the presence of sandstone bedding with HCS. Episodic terrigenous input also occurred, forming the fine sandstone beddings that are interbedded with the shale. The melting of the remaining icebergs prompted heavy debris rains that were reworked by storms waves, forming isolated megaripples out of the fine offshore deposits. Caputo (1984) and Lima and Leite (1978) recorded, on the eastern edge of the basin, the occurrence of a whitish to pink sandstone bedding with variable thicknesses, which they interpreted as being due to a rapid marine regression, representing an instance of the medium member of the Longá Formation. These deposits do not occur on the western edge of the basin.

The relatively cold, shallow and calm postglacial waters of the epeiric sea that filled the Parnaíba Basin were favorable for Longá shale deposition. The occurrence of rippled fine sandstones within laminated shales are indicative of wave action in shallow waters. Epeiric seas were common in the Devonian age and recorded the main deposits of black shales during the Upper Devonian (Ormiston and Oglesby, 1995). The predominance of epeiric seas (Ormiston and Oglesby, 1995) and the widespread colonization of the continents by vascular plants (Algeol and Scheckler, 1998) led to an exponential increase of organic matter production by the end of Devonian (Caplan and Bustin 1999; Algeol and Scheckler, 1998; Isaacson et al., 2008). However, the Parnaíba Basin records oxidizing conditions and low

rates of organic matter preservation, as indicated by the low values of the COT, Pr / Ph > 2, C₃₅/C₃₁ ratio, Pristane/nC₁₇ and phytane/nC₁₈. Ormiston and Oglesby (1995) stated that the climate, mainly the absence of significant storms and monsoons, was an important factor for the preservation of the stratified water column in the Upper Devonian in regions near the Equator. Nevertheless, the low level of degradation recorded in the Parnaíba Basin, which was located at high latitudes (~ 60 ° S), may be associated with wave action and the occurrence of episodic storms that induced water circulation and oxygenation. Thus, storm wave action affected the existence of the anoxic bottom waters typical of epicontineal seas during this period. In addition, the continental sediment input and melt waters favored the dilution of the salinities of the seas, which may have helped the formation of a slightly stratified water column. Based on the previously published paleocurrent data from the Cabeças Formation glacial deposits (Caputo & Crowell, 1985; Barbosa et al., 2015), terrigenous input probably occurred in the northwestern Parnaíba Basin.

The input of organic matter from high latitudes forests, comprising leaves, branches and plant waxes, into the depositional environment was predominant, as evidenced by TS < 0.2 wt%, IH, TAR, C₂₉-sterol, hopane/sterane and MPs, which generated kerogen types III and IV. The marine organic matter contribution consists of plankton, zooplankton and bacteria (n-alkanes, hopanes and C₂₇-cholestane). For Hay (1995), the terrigenous input of the organic matter into the marine environment is usually the main source of organic matter, followed by marine organic matter. Isaksen (1995) found similar hopane/sterane ratios (5.0 to 8.0) for deltas and shallow marine deposits. Additionally, according to this work, extracts with a predominance of organic matter from higher plants typically have low homohopanes, similar to those found in the Longá Formation shales.

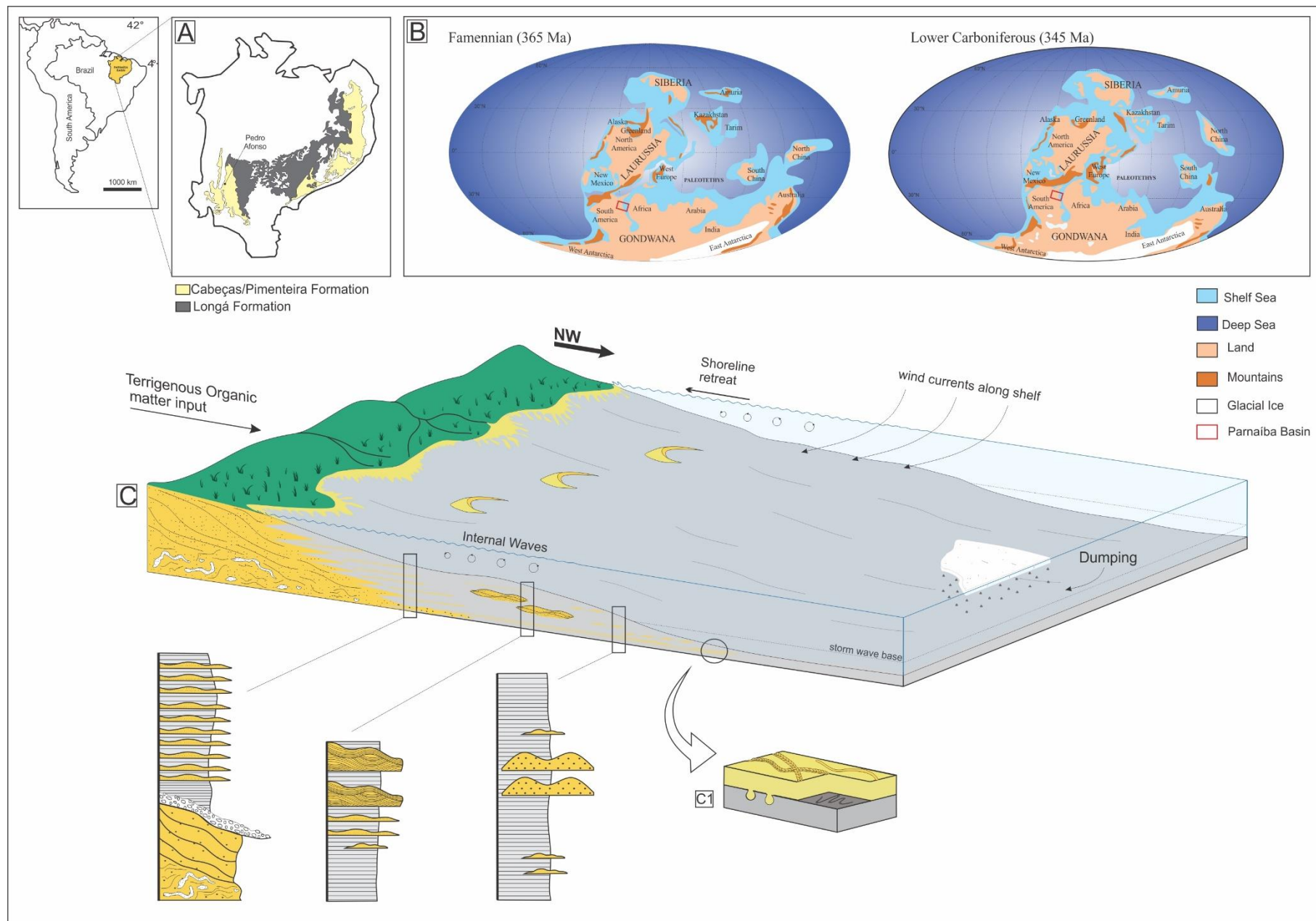


Figure 23 - Schematic paleoenvironmental reconstruction of the D-C boundary transgressive postglacial deposits of the Parnaíba Basin. A) Parnaíba Basin locations shown on the Famennian and Tournaisian palaeogeography (map following the work Golonka et al., 1994 and Chwieduk 2005). B) Distribution of the Longá and Cabeças/Pimenteira Formation deposits. C) Depositional model and C1) thin siltstone layers within the shale deposits with trace fossils, such as *Bergaueria*, *Cruziana*, *Helminthopsis*, *Lockeia* and *Palaeophycus*.

5.6 SUMMARY AND CONCLUSIONS

The Devonian-Carboniferous boundary at the southwestern edge of the Parnaíba Basin is recorded in the lower shoreface to upper offshore deposits with episodic storms events occurring during a postglacial marine transgression. The deposits are characterized by planar laminated gray to black shales (Fl), wavy-linsen bedding gray shales, siltstone and fine sandstone (Fwl), massive coarse sandstone and conglomerates lag (Gmm), megaripple coarse-grained sandstone (Sm) and hummocky cross-stratification fine to medium sandstone (Sh).

Despite the favorable characteristics for the generation of high TOC contents that reigned in this period, such as the presence of epeiric seas, marine transgression and high organic matter yields, in the Parnaíba Basin, there was a predominant high organic matter degradation. Longá shales are poor in organic matter, with TOCs typically below 1%. The organic matter is essentially composed of vascular land plants, such as conical land leaves, needles and plant waxes that form kerogen types III to IV, as are indicated by TS < 0.2 wt%, IH (7.26 to 17.43), TAR (1.14 to 1.35), C₂₉-sterol, hopane/sterane (7.89 to 12.02), Pr/n-C₁₇ and Ph/n-C₁₈ ratios, the predominance of even carbon numbered n-alkanes between n-C₁₄ and n-C₂₂ and methylphenanthrenes. It is unsuitable for oil generation, as evidenced by the potential generator (S2) and very low free hydrocarbon values (S1). The marine organic matter in the Longá Formation is characterized by relative abundances of C₂₇-cholestane, bimodal n-alkane distributions, with lower molecular weight n-alkane (C₁₄-C₂₂) prevalences and tricyclic terpanes. Bacterial membrane lipids, plankton and phytoplankton are the precursors of this organic matter.

The oxic environment associated with the breakdown of the water column stratification due waves action, fresh water input from continent and particularly ice melt seems to have been responsible for the low organic matter preservation. Another unfavorable factor for hydrocarbon generation is the low thermal maturity of the shales. Tmax and the calculated parameters of steranes, hopanes and phenanthrenes show that the Longá shales are thermally poorly evolved and are classified as immature, i.e., near the beginning of oil generation.

Acknowledgments

The authors thank CNPq for their scholarships and financial support, Dr. Guilherme Raffaeli and João Bandeira for suggestions and PROPESP/UFGA for linguistic revision support. Special thanks go to the Laboratory of Organic and Inorganic Geochemistry (LGQM) and its lab manager, Dr. René Rodrigues of Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ).

CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise de fácies dos depósitos Neodevonianos/Eocarboníferos aflorantes na borda sudoeste da Bacia do Parnaíba permitiram identificar o contato dos depósitos transgressivos da Formação Longá com os diamictitos e arenitos deltaicos glaciais da Formação Cabeças. O contato é bem definido por um lag transgressivo que marca o início do trato de sistema transgressivo registrado pelos folhelhos Longá.

As análises geoquímicas mostraram que a Formação Longá possui teor de carbono orgânico total muito baixo, além de querogênios tipo III e IV, inadequado para geração de hidrocarboneto comercial. Dessa forma, esses folhelhos não podem ser considerados rochas geradoras, mas apenas a selante do provável sistema petrolífero: Pimenteiras (geradora) - Cabeças (reservatório) - Longá (selante). Um estudo de correlação óleo-rocha geradora nas formações Pimenteiras e Cabeças parecem ser uma excelente alternativa para sanar ou pelo menos minimizar as dúvidas quanto a esse sistema petrolífero.

As amostras de folhelhos coletadas em afloramentos da Formação Longá na borda sudoeste da Bacia do Parnaíba mostraram resultados satisfatórios quanto submetidos à extração e análise de biomarcadores. Apesar do baixo rendimento do extrato orgânico, devido ao baixo teor de carbono orgânico, a preservação deste permitiu analisar de forma satisfatória a matéria orgânica. Assim, sua utilização para estudos paleoambientais pode ser realizada sem prejuízo das interpretações. Contudo, a utilização de amostras de afloramentos em análises do gênero deve ser realizada com precaução, observando sempre a qualidade de preservação do afloramento. A exposição superficial da rocha fonte inicia a degradação da matéria orgânica por biodegradação, lixiviação pela água e principalmente pela oxidação. Os baixos teores de COT tornaram o uso dos resultados de S1, S2 e T_{máx} nas interpretações paleoambientais e de maturação da matéria orgânica pouco significativa. Esses resultados podem ter sido afetados pela significativa perda da fração solúvel de hidrocarboneto e de hidrogênio pelo efeito do intemperismo. Entretanto, os resultados obtidos nas análises de Rock-Eval foram corroborados pelos parâmetros de biomarcadores. Dessa forma, o estudo da rocha fonte de hidrocarboneto a partir de amostras de afloramento mostrou-se viável para interpretações paleoambientais e de maturação térmica.

REFERÊNCIAS

- Aguiar G. D. 1971. Revisão geológica da bacia paleozóica do Maranhão. In: XXV Congresso Brasileiro de Geologia. Sao Paulo, SP. Anais...
- Al-Areeq N. M., and Maky A. F. 2015. Organic geochemical characteristics of crude oils and oil-source rock correlation in the Sunah oilfield, Masila Region, Eastern Yemen. *Marine and Petroleum Geology*, **63**: 17-27.
- Alencar B.V. 1984. *Aspectos fundamentais das medidas e interpretação de registros paleomagnéticos em rochas sedimentares da Formação Longá - Bacia do Parnaíba*. Tese de Mestrado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 147 p.
- Alexander R., Strachan M. G., Kagi R. I., Van Bronswijk W. 1986. Heating rate effects on aromatic maturity indicators. *Organic Geochemistry*, **10**: 997-1003.
- Algeol T.J. and Scheckler S.E. 1998. Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **353**(1365): 113-130.
- Almeida F.F.M., Carneiro C.D.R. 2004. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B (org.). *Geologia do Continente Sul Americana: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, p. 43-58.
- Alonso-Muruaga P. J., Buatois L. A., and Limarino C. O. 2013. Ichnology of the Late Carboniferous Hoyada Verde Formation of western Argentina: Exploring postglacial shallow-marine ecosystems of Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **369**: 228-238.
- Araújo B. Q. and Azevedo D. A. 2016. Uncommon steranes in Brazilian marginal crude oils: Dinoflagellate molecular fossils in the Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. *Organic Geochemistry*, **99**: 38-52.
- Arfaoui A., Montacer M., Mehdi D. 2007. Usefulness of Rock-Eval pyrolysis, liquid chromatography, and GC/MS in the characterization of Ypresian Chaker organic matter, central-northern Tunisia. *Fuel Processing Technology*, **88**: 959-966.
- Armstroff A., Wilkes H., Schwarzbauer J., Littke R., Horsfield B. 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, **240**: 253-274.
- Arnott R.W.C., and Southard J.B., 1990. Exploratory flow-duct experiments on combined-flow bed configurations, and some implications for interpreting storm-event stratification. *Journal of Sedimentary Petrology*, **60**: 211-219.

- Balbinot M. 2012. *Caracterização Geoquímica de Rochas Geradoras do intervalo Cretáceo-Terciário da Bacia e Santos, Brasil*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 122 p.
- Barbosa R.C.M 2014. *Paleoambiente e Proveniência da Formação Cabeças da Bacia do Parnaíba: Evidências da Glaciação Famenniana e implicações na Potencialidade do Reservatório*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 152 p.
- Barbosa R.C.D.M., Nogueira A.C.R., Domingos, F.H.G. 2015. Famennian glaciation in the eastern side of Parnaíba Basin, Brazil: evidence of advance and retreat of glacier in Cabeças Formation. *Brazilian Journal of Geology*, **45**: 13-27.
- Barbosa, É. N., Córdoba V.C, Sousa D.C. 2016. Evolução Estratigráfica da Sequência Neocarbonífera-Eotriássica da Bacia do Parnaíba, Brasil. *Brazilian Journal of Geology*, **46(2)**: 13-27.
- Behar F., Beaumont V., Penteadó H. D. B. 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology*, **56**: 111-134.
- Berner, R. A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et cosmochimica Acta*, **48(4)**: 605-615.
- Berner R. A., Raiswell R. 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**: 855-862.
- Bost F.D., Frontera-Suau R., McDonald T.J., Peters K.E., Morris, P.J. 2001. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. *Organic Geochemistry*, **32(1)**: 105-114.
- Bourbonniere R.A. and Meyers P.A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography*, **41(2)**: 352-359.
- Buatois, L.A., and Mángano, M.G. 2011. *Ichnology: Organism-substrate interactions in space and time*. V.1, Cambridge University Press.
- Budzinski H., Garrigues P., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M., Oudins J. L. 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59(10)**: 2043-2056.
- Budzinski H., Garrigues P., Bernard G., Bellocq J., Hinrichs K., Rullkötter J. 1997. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Amazon Fan: occurrence and diagenetic evolution In: Flood R.D., Piper D.J.W., Klaus A., Peterson, L.C. (eds.) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. *National Science Foundation*, 155, p. 555-564.
- Caplan M.L. and Bustin R.M. 1999. Devonian-Carboniferous Hangenberg mass extinction event, widespread organic-rich mudrocks and anoxia: causes and consequences. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **148(4)**: 187-207.

- Caputo M.V. 1984. *Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of northern basins of Brazil*. PhD Thesis, University of California, Santa Barbara, 583 p.
- Caputo M.V. 1985. Late Devonian glaciation in South America. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **51**(1-4): 291-317.
- Caputo M. V., Streel M., Melo J.H.G., Vaz, L.F. 2006. Glaciações neodevonianas e eocarboníferas na América do Sul. In: 43° Congresso Brasileiro de Geologia: *Anais*, Sergipe, vol. 2, p. 103.
- Caputo M.V. and Crowell J.C. 1985. Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. *Geological Society of America Bulletin*, **96**(8): 1020-1036.
- Caputo M.V., Iannuzzi R., Fonseca V.M.M. 2005. Bacias Sedimentares brasileiras: Bacia do Parnaíba. *Fundação Paleontológica PHOENIX*, **7**(81):1-6.
- Caputo M.V., Melo J.H. G., Streel M., Isbell J.L. 2008. Late Devonian and early Carboniferous glacial records of South America. *Geological Society of America Special Papers*, **441**: 161-173.
- Caputo M.V., Oliveira Ponciano L.C.M. Pavimento Estriado de Calembre, Brejo do Piauí in: Winge M. et al. (eds.). 2013. *Sítios geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília, CPRM, v.3, p. 332.
- Caputo, M.V., Streel M., Melo J.H.G., Vaz L.F. 2006. Glaciações Neodevonianas e Eocarboníferas na América do Sul. In: 43° Congresso Brasileiro de Geologia. Aracaju, p. 640-645.
- Carmichael S.K., Waters J.A., Batchelor C.J., Coleman D.M., Suttner T.J., Kido, Moore L.M., Chadimová L. 2016. Climate instability and tipping points in the Late Devonian: Detection of the Hangenberg Event in an open oceanic island arc in the Central Asian Orogenic Belt. *Gondwana Research*, **32**: 213-231.
- Carvalho I.S. & Fernandes A.C.S. 2009. Estratigrafia de Alta Resolução e o Registro Icnofaciológico. CD-ROM.
- Cassani F., Gallango O., Talukdar S., Vallejos C., Ehrmann U. 1988. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry*, **13**: 73-80.
- Cattaneo A. and Steel R. J. 2003. Transgressive deposits: a review of their variability. *Earth-Science Reviews*, **62**(3): 187-228.
- Cheel R. J. and Leckie D. A. 1992. Coarse-grained storm beds of the Upper Cretaceous Chungo Member (Wapiabi Formation), southern Alberta, Canada. *Journal of Sedimentary Research*, **62**(6): 933-945.
- Chwieduk E. 2005. Late Devonian and early Carboniferous Rugosa from Western Pomerania, northern Poland. *Acta Geologica Polonica*, **55**(4): 393-443.

Clayton J.L. and King J.D. 1987. Effects of weathering on biological marker and aromatic hydrocarbon composition of organic matter in Phosphoria shale outcrop. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(8): 2153-2157.

Cunha F.M.B. 1986. *Evolução Paleozóica da Bacia do Parnaíba e seu Arcabouço Tectônico*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 107 p.

Cunha, P. R.C., Gonçalves de Melo, J. H., & da Silva, O. B. (2007). Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, 15: 227-251.

Daemon, R.F. 1974. Palinomorfos-guias do Devoniano Superior e Carbonífero Inferior das bacias do Amazonas e Parnaíba. *An. Acad. Brasil. Ci.*, **46**: 549- 587.

Dalrymple R.W. 2010. Tidal depositional systems. In: James N.P. and Dalrymple R.W. (eds.), *Facies Models*, 4, GEOText6, Geol. Assoc., Canada, p. 199–208.

Delvaux D., Martin H., Leplat P., Paulet J. 1990. Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis. *Organic Geochemistry*, **16**(4-6): 1221-1229.

Della Fávera, J. C. 1990. *Tempestitos da Bacia do Parnaíba*. Um ensaio holístico. PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 243p.

Díaz-Martínez, E., Vavrdová, M., Bek, J., Isaacson, P.E., 1999. *Late Devonian (Famennian) glaciation in western Gondwana: evidence from the Central Andes*. In: Feist, R., Talent, J.A., Daurer, A. (Eds.), *North Gondwana: Mid-Paleozoic Terranes, Stratigraphy and Biota*. *Wien. Abh. Geol. Bund.*, vol. 54, pp. 213–237.

Didyk B. M., Simoneit B.R.T., Brassell S. C., Eglinton G. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**: 216-222.

Dow W. G. 1977. Kerogen studies and geological interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, **7**:79-99.

Dowdeswell J.A., and Dowdeswell E.K. 1989. Debris in icebergs and rates of glaci-marine sedimentation: observations from Spitsbergen and a simple model. *The Journal of Geology*, **97**(2): 221-231.

Dowdeswell J. A. and Murray T. 1990. Modelling rates of sedimentation from icebergs. *Geological Society*, London, Special Publications, **53**(1): 121-137.

Duan Y., Wang J., Wu B., Zheng C., Yu W., Zheng, G. 2009. Geochemical characteristics and genesis of crude oils from Gasikule oilfield in Western Qaidam Basin, China. *Geochemical Journal*, **43**: 293-304.

Duke W.L., 1985. Hummocky cross-stratification, tropical hurricanes, and intense winter storms: *Sedimentology*, **32**:167–194.

- Dumas S. and Arnott R.W.C. 2006. Origin of hummocky and swaley cross-stratification-the controlling influence of unidirectional current strength and aggradation rate. *Geology*, **34**(12): 1073-1076.
- Eglinton, G. and Hamilton, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**(3780): 1322-1335.
- El-Shafeiy M., Birgel D., El-Kammar A., El-Barkooky A., Wagreich M., Mohamed O., Peckmann J. 2014. Palaeoecological and post-depositional changes recorded in Campanian–Maastrichtian black shales, Abu Tartur plateau, Egypt. *Cretaceous Research*, **50**: 38-51.
- Eriksson P.G., Condie K.C., Tirsgaard H., Mueller W.U., Altermann W., Miall A.D., ... and Chiarenzelli, J.R. 1998. Precambrian clastic sedimentation systems. *Sedimentary Geology*, **120**(1): 5-53.
- Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A. 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut français du Pétrole*, **32**(1): 23-42.
- Eyles N., Vossler S.M., Lagoe M. B. 1992. Ichnology of a glacially-influenced continental shelf and slope; the late Cenozoic Gulf of Alaska (Yakataga Formation). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **94**(1-4): 193-221.
- Freeman K. H. and R. D. Pancost. 2014. Biomarkers for terrestrial plants and climate in: Falkowski P. and Freeman K. (2^a eds.). *Treatise on Geochemistry. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 12 Amsterdam, Elsevier, p. 395-416.
- Galehouse J. S. 1971. Point counting. In: Carver, R. E. (eds.). *Procedures in sedimentary petrology*: New York (Wiley-Interscience), p. 385-407.
- Gamundi O.R.L. 1989. Postglacial transgressions in Late Paleozoic basins of western Argentina: A record of glacioeustatic sea level rise. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **71**(3-4): 257-270.
- Garrigues P., De Sury R., Angelin M.L., Bellocq J., Qudin J.L. Ewald M. 1988. Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**:375-384.
- Garvey J.M. and Hasiotis S.T. 2008. An ichnofossil assemblage from the Lower Carboniferous Snowy Plains Formation, Mansfield Basin, Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **258**(4): 257-276.
- Ghienne J. F. 2003. Late Ordovician sedimentary environments, glacial cycles, and post-glacial transgression in the Taoudeni Basin, West Africa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **189**(3): 117-145.
- Góes A.M. 1995. *A Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. São Paulo, 180 p.
- Góes, A.M.O. & Feijó, F.J. 1994. A Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **8**(1): 57-67.

- Góes, A.M.O., Souza, J.M.P., Teixeira, L.B. 1990. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **4**(1): 55-64.
- Góes A.M.O., Travassos W.A., Nunes K.C. 1992. Projeto Parnaíba – Reavaliação da Bacia e perspectivas exploratórias. Belém, Relatório Interno da Petrobrás.
- Golonka J., Ross M. I., Scotese C. R. 1994. Phanerozoic paleogeographic and paleoclimatic modeling maps.
- Gingras M.K., MacEachern J.A., Dashtgard S.E. 2011. Process ichnology and the elucidation of physic-chemical stress. *Sedimentary Geology*, **237**: 115-134.
- Grahn Y. Loboziak S. & Melo J.H.G. 2001. Integrated miospore-chitinozoan biozonation of the Parnaíba Basin and its correlation with Petrobras (Müller 1962) Silurian–Lower Carboniferous palynozones. Correlação de Sequências Paleozoicas Sul-Americanas. *Ciência-Técnica-Petróleo*, Seção: Exploração de Petróleo, **20**: 81-89.
- Grice K. and Eiserbeck C. 2014. The Analysis and Application of Biomarkers in: Falkowski P. and Freeman K. (2^a ed) Treatise on Geochemistry. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 12 Amsterdam, Elsevier, p. 47-78.
- Hakimi M. H., Abdullah W. H., Alqudah M., Makeen Y. M., Mustapha K. A. 2016. Organic geochemical and petrographic characteristics of the oil shales in the Lajjun area, Central Jordan: Origin of organic matter input and preservation conditions. *Fuel*, **181**: 34-45.
- Han J. and Calvin M. 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **64**: 436-443.
- Hatem B. A., Abdullah W. H., Hakimi M. H., & Mustapha K. A. 2016. Origin of organic matter and paleoenvironment conditions of the Late Jurassic organic-rich shales from shabwah sub-basin (western Yemen): Constraints from petrology and biological markers. *Marine and Petroleum Geology*, **72**: 83-97.
- Hay W.W. 1995. Paleooceanography of Marine Organic-Carbon–Rich Sediments In: Huc A.Y. (eds.). *Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks*, AAPG Studies in Geology, No. 40, Oklahoma, U.S.A., The American Association of Petroleum Geologists, p. 21-62.
- Hossain H. M., Sampei Y., Roser B. P. 2009. Influence of organic matter type on the distribution of tri-aromatic hydrocarbons in Tertiary mudstones in the Sylhet Basin, Bangladesh. *Researches in organic geochemistry*, **25**: 39-52.
- Hossain H. M., Sampei Y., Hossain Q. H., Roser B. P., Sultan-Ul-Islam M. 2013. Characterization of alkyl phenanthrene distributions in Permian Gondwana coals and coaly shales from the Barapukuria Basin, NW Bangladesh. *Researches in organic geochemistry*, **29**:17-28.
- Huang W. Y., and Meinschein W. G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et cosmochimica acta*, **43**(5): 739-745.

- Hughes W.B. and Dzou L.I. 1995. Reservoir overprinting of crude oils. *Organic Geochemistry*, **23**(10): 905-914.
- Hunt J. M. 1995 (2^a ed.). *Petroleum Geochemistry and Geology*. Ed. Freeman, 743 p.
- Hwang I. G., and Heller P. L. 2002. Anatomy of a transgressive lag: Panther Tongue Sandstone, Star Point Formation, central Utah. *Sedimentology*, **49**(5): 977-999.
- IBGE. 2007. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística Mapa geológico do estado do Tocantins. *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, escala 1:1.000.000 – Folha Rio São Francisco (SC-23)*.
- Isaacson P. E., Diaz-Martínez E., Grader G. W., Kalvoda J., Babek O., Devuyt F. X. 2008. Late Devonian–earliest Mississippian glaciation in Gondwanaland and its biogeographic consequences. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **268**(3): 126-142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.047>.
- Isaacson P.E., Hladil, J., Shen J.W., Kalvoda J., Grader G. 1999. Late Devonian (Famennian) glaciation in South America and marine offlap on other continents. In: Feist, R., Talent, J.A., Daurer, A. (Eds.), North Gondwana: Mid-Paleozoic Terranes, Stratigraphy and Biota. Wien, *Abh. Geol. Bund.*, **54**: 239–257.
- Isaksen G.H. 1995. Organic Geochemistry of Paleodepositional Environments with a Predominance of Terrigenous Higher-Plant Organic Matter, In: Huc A.Y. (eds.). Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks, AAPG Studies in Geology, No. 40, Oklahoma, U.S.A., The American Association of Petroleum Geologists, p.81-104.
- James N. P., Dalrymple R.W. (eds). 2010. *Facies models 4*. Geotext 6, Waterloo, Ontario: Geological Association of Canada. 591 p.
- Jarvie D.M. 1991. Total Organic carbon (TOC) analysis. In: Merrill R.K. (ed) Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, Treatise of Petroleum Geology. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, p. 113-118.
- Johnson J.G., Klepper G., Sandberg C.A. 1985. Devonian eustatic fluctuation in Euro America. *Geological Society of America Bulletin*, **96** (5): 567-587.
- Kiepper A. P., Casilli A., & Azevedo D. A. 2014. Depositional paleoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, **70**: 62-75.
- Killops S.D. and Killops V.J. 2005. *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell Publishing company, 393 p.
- Komatsu T., Kato S., Hirata K., Takashima R., Ogata Y., Oba M., Naruse H., et al. 2014. Devonian–Carboniferous transition containing a Hangenberg Black Shale equivalent in the Pho Han Formation on Cat Ba Island, northeastern Vietnam. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **404**: 30-43.

- Kuhn T.K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. 2010. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils. *Organic Geochemistry* **41**: 88-95
- Kvalheim O. M., Christy A. A., Telnæs N., Bjørseth A. 1987. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**: 1883-1888.
- Le Heron D. P. and Howard J. P. 2012. Sandstones, glaciers, burrows and transgressions: the Lower Palaeozoic of Jabel az-Zalmah, Al Kufrah Basin, Libya. *Sedimentary Geology*, **245**: 63-75.
- Leythaeuser D. 1973. Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**(1): 113-120.
- Libes S. 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry*. Academic Press, Elsevier, 893 p.
- Lima E.A.A. & Leite J.F. 1978. Projeto-estudo global dos recursos minerais da Bacia do Parnaíba: integração geológico-metalogenética. Relatório Final, DNPM/CPRM, Recife, 437 p.
- Lima, S.G., Steffen, R.A., Reis, F.A.M., Koike, L., Santos Neto, E.V., Cerqueira, J.R., Lopes, J.A.D., 2010. Propylergostanoic acids: possible new indicator for oil biodegradation. *Organic Geochemistry* **41**: 325–339.
- Limarino C.O., Césari S.N., Net L.I., Marensi S.A., Gutierrez R.P., Tripaldi A. 2002. The Upper Carboniferous postglacial transgression in the Paganzo and Rio Blanco basins (northwestern Argentina): facies and stratigraphic significance. *Journal of South American Earth Sciences*, **15**(4): 445-460.
- Limarino C., Gutierrez P., 1990. Diamictites in the Agua Colorada formation (northwestern Argentina): new evidence of carboniferous glaciation in South America. *Journal of South American Earth Sciences* **3**(1): 9–20.
- Lisboa A.C., 2006. *Caracterização Geoquímica Orgânica dos Folhelhos Neopermianos da Formação Irati- Borda Leste da Bacia do Paraná, São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 171 p.
- Littke R., Klussmann U., Krooss B., Leythaeuser D. 1991. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**(11): 3369-3378.
- Lobato G. and Borghi L. 2007. Análise Estratigráfica de Alta Resolução do Limite Formacional Longá/Poti, Bacia do Parnaíba - Um caso de Investigação de Possíveis Corpos Isolados de Arenito. 4º PDPETRO, Campinas, p. 1-10.
- Loboziak S., Strel M., Caputo M.V., Melo J. D. 1992. Middle Devonian to Lower carboniferous miospore stratigraphy in the central Parnaiba Basin (Brazil). *Annales de la Société géologique de Belgique*, **115**(1): 215-226.

Loboziak S., Caputo M. V., Melo J. H. G. 2000. Middle Devonian-Tournaisian miospore biostratigraphy in the southwestern outcrop belt of the Parnaíba Basin, north-central Brazil. *Revue de micropaléontologie*, **43**(4): 301-318.

Lønne I. (1995). Sedimentary facies and depositional architecture of ice-contact glaciomarine systems. *Sedimentary Geology*, **98**(1): 13-43.

Lopes J.A.D., Santos Neto, E.V., Mello, M.R., Koike, L., Marsaioli, A.J., Reis, F.D.A.M., 1999. 3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil. *Chemical Geology* **158**: 1–20.

MacEachern J.A., Pemberton S.G. 1992. Ichnological aspects of Cretaceous shoreface successions and shoreface variability in the Western Interior Seaway of North America. In: Pemberton, S.G. (eds.). *Applications of Ichnology to Petroleum Exploration, a coreworkshop*: Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists: core workshop, 17, p. 57–84.

MacEachern J.A., Pemberton S.G., Gingras M. K., and Bann, K. L. 2010. Ichnology and facies models. *Facies models*, **4**: 19-58.

Mackenzie A.S., Patience R.L., Maxwell J. R., Vandembroucke M., Durand B. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**: 1709-1721.

Mackenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton G., Maxwell J.R. 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, **217**: 491-504.

Martínez M., and Escobar M. 1995. Effect of coal weathering on some geochemical parameters. *Organic Geochemistry*, **23**(3): 253-261.

Marynowski L., Narkiewicz M., Grelowski, C. 2000. Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. *Sedimentary Geology*, **137**: 187-212.

Marynowski L., Kurkiewicz S., Rakociński M., Simoneit B.R. 2011. Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale. *Chemical Geology*, **285**(1): 144-156.

Marynowski L., Szełęg E., Jędrysek M. O., Simoneit, B.R. 2012. Effects of weathering on organic matter: Part II: Fossil wood weathering and implications for organic geochemical and petrographic studies. *Organic Geochemistry*, **42**(9): 1076-1088.

Mello M. R., Telnaes N., Gaglianone P. C., Chicarelli M. I., Brassell S. C., Maxwell J. R. 1988. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic geochemistry*, **13**: 31-45.

Mesner J.C & Wooldridge L.C. 1964. *Estratigrafia das bacias paleozóica e cretácea do maranhão*. Boletim Técnico da Petrobrás, Abr./Jun. 1964, **7**(2): 137-164.

- Miall A.D. (3^oeds.) 2000. *Principles of Sedimentary basin analysis*. Ney York, Springer Verlag, 616 p.
- Moldowan J. M., Sundararaman P., Schoell M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, **10**: 915-926.
- Moore, B. 1963. Geological reconnaissance of the Southwest corner of the Maranhão Basin. *Relatório Interno Petrobrás (DIVEX/SIEX 130)*, Salvador, 44p.
- Moss T. D., Riley K. W., Saxby J. D., Fookes C. J., Patterson, J. H. 1988. Effect of weathering of oil shale at Julia Creek (Australia) on kerogen, oil yields and oil properties. *Fuel*, **67**(10): 1382-1385.
- Moura, A.K.S.; Santos, A.L.S.; Citó, A.M.G.L. 2016. Otimização de Metodologia para Fracionamento Cromatográfico da Matéria Orgânica de Óleo Cru e Extratos de Rochas. In: XIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Fortaleza, resumo, p.1.
- Mustafa K. A., Sephton M. A., Watson J. S., Spathopoulos F., Krzywiec P. 2015. Organic geochemical characteristics of black shales across the Ordovician–Silurian boundary in the Holy Cross Mountains, central Poland. *Marine and Petroleum Geology*, **66**: 1042-1055.
- Nabbefeld B., Grice K., Summons R. E., Hays L. E., Cao, C. 2010. Significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Permian/Triassic boundary sections. *Applied Geochemistry*, **25**(9): 1374-1382.
- Neto F.A., Restle A., Connan J., Albrecht P., Ourisson G. 1982. Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters*, **23**(19): 2027-2030.
- Ormiston A.L. and Oglesby R.J. 1995. Effect of Late Devonian Paleoclimate on Source Rock Quality and Location, In: Huc A.Y. (eds.). *Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks*, AAPG Studies in Geology, No. 40, Oklahoma, U.S.A., The American Association of Petroleum Geologists, p. 105-132.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. 1979. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, **51**: 709-729.
- Ourisson G., Albrecht P., & Rohmer M. 1982. Predictive microbial biochemistry—from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences*, **7**: 236-239.
- Pemberton S.G., Frey R.W. 1984. Ichnology of storm-influenced shallow marine sequence: Cardium Formation (Upper Cretaceous) at Seebe, Alberta. In: Stott D.F. & Glass D.J. (eds.). *The Mesozoic of middle North America*. Canadian Society of Petroleum Geologists, Memoir 9, p. 281-304.
- Pemberton S.G., Maceachern J.A., Frey R.W. 1992. Trace fossil facies models: environmental and allostratigraphic significance. In: Walker, R.G., James, N.P. (Eds.), *Facies Models: Response to Sea Level Change*: Geological Association of Canada, St. John's New found land, p. 47–72.

Peters K.E. and Cassa M.R. 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon L. B., and Dow W.G. (eds.) *The Petroleum System – From Source to Trap.*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, p. 93–117.

Peters K. E., Fraser T. H., Amris W., Rustanto B., Hermanto E. 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. *AAPG bulletin*, **83**: 1927-1942.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2nd ed.). 2005a. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, vol.1, Cambridge university Press.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2nd ed.). 2005b. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, vol.2, Cambridge university Press.

Peters K. E. and Moldowan J. M. (eds.). 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ

Petsch, S. T., Berner, R. A., & Eglinton, T. I. (2000). A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, **31**(5): 475-487.

Petsch, S. T., Smernik, R. J., Eglinton, T. I., & Oades, J. M. (2001). A solid state ¹³C-NMR study of kerogen degradation during black shale weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(12), 1867-1882a.

Pettijonh, F. J. 1975. *Sedimentary Rocks*. Nova Yoek. 628 p.

Philp R.P., *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*, Elsevier, New York, 1985.

Pickering K., Stow D., Watson M., Hiscott R. 1986. Deep-water facies, processes and models: a review and classification scheme for modern and ancient sediments. *Earth-Science Reviews*, **23**(2): 75-174.

Plint, A.G. (2010). Wave-and storm-dominated shoreline and shallow-marine systems. In: James P.J. and Dalrymple R.W (4^a eds.). *Facies models*. GEOText 6, p. 167-200.

Posamentier H. W., and Allen G. P. 1993. Variability of the sequence stratigraphic model: effects of local basin factors. *Sedimentary geology*, **86**(1-2): 91-109.

Prave A. R., Duke W. L., Slattery W. 1996. A depositional model for storm-and tide-influenced prograding siliciclastic shorelines from the Middle Devonian of the central Appalachian foreland basin, USA. *Sedimentology*, **43**(4): 611-629.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. 1982a. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 1-10.

- Radke M., Willsch H., Leythaeuser D., & Teichmüller M. 1982b. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 1831-1848.
- Radke M., Welte D.H., Willsch, H. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Organic geochemistry*, **10**(1-3): 51-63.
- Reading, H. G. (Ed.) (1996). *Sedimentary environments: processes, facies and stratigraphy*. New Jersey: Blackwell Science.
- Reich L. and Pemberton S. 2015. The Nature and Significance of Transgressive Surfaces of Erosion in the Viking Formation, Southeast Central Alberta. *AAPG Search and Discovery*.
- Reineck, H.E. and Wunderlich, F. 1968. Classification and origin of flaser and lenticular bedding. *Sedimentology*, **11**(1-2): 99-104.
- Rodrigues R.M.M. 2003. *Estudo Faciológico das Formações Longá e Poti (Famenniano e Tournasiano), na região de Floriano, oeste do estado do Piauí*. Tese de Mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 108p.
- Rodrigues R.A. 1995. A geoquímica orgânica na Bacia do Parnaíba. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 255 p.
- Rowland S. J., Alexandre, R., Kag, R. I., Jones D. M. 1986. Microbial degradation of aromatic components of crude oils: a comparison of laboratory and field observations. *Organic Geochemistry*, **9**(4): 153-161.
- Saito Y., Katayama H., Ikehara K., Kato Y., Matsumoto, E., Oguri, K., ... & Yumoto, M. 1998. Transgressive and highstand systems tracts and post-glacial transgression, the East China Sea. *Sedimentary Geology*, **122**(1): 217-232.
- Samuel O. J., Cornford C., Jones M., Adekeye O. A., Akande S. O. 2009. Improved understanding of the petroleum systems of the Niger Delta Basin, Nigeria. *Organic Geochemistry*, **40**(4): 461-483.
- Santos V.H. 2005. *Sequência Siluro-Devoniana e Eocarbonífera da Bacia do Parnaíba, Brasil, como análogos para a exploração de Hidrocarbonetos*. Tese de Doutorado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 135 p.
- Santos M.E.C.M & Carvalho M.S.S. 2009. Devoniano, In: *Paleontologia das Bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís*. Rio de Janeiro, Serviço Geológico do Brasil – CPRM, p. 48-65.
- Sarnthein M. 1972. Sediments and history of the postglacial transgression in the Persian Gulf and northwest Gulf of Oman. *Marine Geology*, **12**(4): 245-266.
- Savrda, C.E. & Bottjer, D.J. 1989. Anatomy and implications of bioturbated beds in “black shale” sequences: Exemples from the Jurassic Posidonienschiefer (Southern Germany). *Palaios*, **4**: 330-342.

- Scheffler, K., Buehmann, D., & Schwark, L. (2006). Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies—Response to climate evolution and sedimentary environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(1), 184-203.
- Seifert W. K. and Moldowan J. M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R. B. (eds.). *Methods in Geochemistry and Geophysics*, vol. 24, Amsterdam, Elsevier, p. 261–90.
- Seifert W. K. and Moldowan J. M. 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**:111–26
- Seilacher A. (1964). Sedimentological classification and nomenclature of trace fossils. *Sedimentology*, **3**(3): 253-256.
- Sepkoski J.J. Jr., 1996. Patterns of Phanerozoic extinction: a perspective from global data bases. In: Walliser O.H. (eds.). *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. Berlin, Springer, p. 35–51.
- Snedden J.W., Nummedal D., Amos A.F. 1988. Storm-and fair-weather combined flow on the central Texas continental shelf. *Journal of Sedimentary Research*, **58**(4): 580-595.
- Song J., Littke R., Weniger P. 2016. Organic geochemistry of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe. *Organic Geochemistry, Article in Pres.*
- Souza I.V.A.F. 2007. Faciologia orgânica de uma seção devoniana da Bacia do Parnaíba (Formação Pimenteiras): Implicações para a geração de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 160 p.
- Sousa Júnior G.R.S., Santos, A.L., De Lima, S. G., Lopes, J. A., Reis, F. A., Neto, E. V. S., and Chang, H. K. 2013. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe–Alagoas Basin, northeastern Brazil. *Organic geochemistry*, **63**: 94-104.
- Sousa Júnior G. R., Nogueira A. C., Neto E. V. S., Moura C. A., Araújo B. Q., de AM Reis F. 2016. Organic matter in the Neoproterozoic cap carbonate from the Amazonian Craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **72**: 7-24.
- Streel M.; Caputo M.V.; Loboziak S.; Melo J.H.G. 2000. Late Frasnian-Famennian climates based on palynomorph quantitative analyses and the question of the Late Devonian glaciations. *Earth Science Reviews*, **52** (1): 121-173.
- Streel M., Caputo M. V., Melo J. H. G., Perez-Leyton M. 2013. What do latest Famennian and Mississippian miospores from South American diamictites tell us? *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments*, **93**(3): 299-316.
- Swift D. J. P. 1968. Coastal erosion and transgressive stratigraphy. *The Journal of Geology*, **76**(4): 444-456.

Swift D.J., Figueiredo Jr. A.G., Freeland, G.L., Oertel G.F. 1983. Hummocky cross-stratification and megaripples: a geological double standard? *Journal of Sedimentary Research*, **53**(4): 1295-1317.

Szczerba M. and Rospondek M. J. 2010. Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Organic Geochemistry*, **41**(12): 1297-1311.

Terwindt, J.H.J. and Breusers, H. N. C. 1972. Experiments on the origin of flaser, lenticular and sand-clay alternating bedding. *Sedimentology*, **19**(1-2): 85-98.

Thomas G. S., and Connell, R. J. 1985. Iceberg drop, dump, and grounding structures from Pleistocene glacio-lacustrine sediments, Scotland. *Journal of Sedimentary Research*, **55**(2): 243-249.

Thomaz Filho A., Mizusaki A. M. P., and Antonioli L. 2008. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. *Marine and Petroleum Geology*, **25**(2): 143-151.

Tissot B.P., Welte D.H. (2° eds). 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin, Springer-Verlag, p. 699.

Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G. Oudin, J.L. 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **55**: 2177–2193.

Tucker M.E. 1991. *Sedimentary Petrology: an introduction*. 2a ed. London: Blackwell Scientific Publications. 252 p.

Tucker M. (2th eds.). 1992. *Sedimentary Petrology: an introduction*. London, Blackwell Scientific Publications. 252 p.

Tucker M. (3th eds.). 2003. *Sedimentary Rocks in the Field: The geological field guide series*. John Wiley & Sons Ltd. 234 p.

Tucker M. E. (4th eds.) 2011. *Sedimentary Rocks in the Field: A Practical Guide*. England, Wiley Blackwell, 276p.

Tyson R.V. 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies e Palynofacies Analysis*. London, Chapman & Hall, 615 p.

Van Wagoner J.C., Mitchum R.M., Campion K.M., Rahmanian V.D. 1990. Siliciclastic sequence stratigraphy in well logs, cores, and outcrops. *American Association of Petroleum Geologists, Methods in Exploration Series 7*, p. 55.

Vaz, P.T.; Rezende, N.G.A.M.; Wanderley Filho, J.R.; Travassos, W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15**(2): 253-263.

Volkman J. K. 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. Geological Society, London, Special Publications, **40**(1): 103-122.

Wakeham S. G. 1990. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of the 1126 References Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 1325–36.

Walker R. G. 1992. Facies, facies models and modern stratigraphic concepts. In: Walker R. G. James N. P. (eds.), *Facies Models: response to sea level change*. Geotext 1 Waterloo, Ontario: Geological Association of Canada, p.1- 14.

Walker R. G. 2006. Facies models revisited: Introduction. In: Posamentier, H. W & Walker, R. G. (eds). *Facies models revisited*. Society for Sedimentary Geology, p. 1-18.

Walker R. G., Duke W. L., Leckie D. A. 1983. Hummocky stratification: Significance of its variable bedding sequences: Discussion and reply Discussion. *Geological Society of America Bulletin*, **94**(10): 1245-1249.

Waples D. W., Machiara T., 1991. Biomarkers for geologists – A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology”. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Methods in Exploration*, n.9, Oklahoma, Tulsa, 91 p.

Walker R.G. and Plint A.G. 1992. Wave- and storm-dominated shallow marine systems. In: Walker R. G. James N. P. (eds.). *Facies Models Response to Sea Level Change*, p. 219-238.

Walliser O.H. 1996. Global events in the Devonian and Carboniferous. In: *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*. Springer Berlin Heidelberg, p. 225-250.

Wanderley Filho, J.R., Eiras, J.F., & Vaz, P.T. (2007). Bacia do Solimões. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, **15**(2): 217-225.

Wildman R. A., Berner R. A., Petsch S. T., Bolton E. W., Eckert J. O., Mok U., Evans J. B. 2004. The weathering of sedimentary organic matter as a control on atmospheric O₂: I. Analysis of a black shale. *American Journal of Science*, **304**(3): 234-249.

Woodworth-Lynas C. M. T. and, Dowdeswell J. A. 1994. Soft-sediment striated surfaces and massive diamicton facies produced by floating ice. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **30**(2).

Yagishita k., Arakawa S., Taira A. 1992. Grain fabric of hummocky and swaley cross-stratification. *Sedimentary Geology*, **78**: 181-189.

Yang W. 2007. Transgressive wave ravinement on an epicontinental shelf as recorded by an Upper Pennsylvanian soil-nodule conglomerate-sandstone unit, Kansas and Oklahoma, USA. *Sedimentary Geology*, **197**(3): 189-205.

Young C.G.K. 2006. Estratigrafia de alta-resolução da Formação Pimenteiras (Devoniano, Bacia do Parnaíba). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 170 p.