



Paleoambiente Depositional de Folhelhos da Formação Pimenteiras da Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, NE - Brasil

Depositional Paleoenvironment of the Shales of the Pimenteiras Formation, West Edge of the Parnaíba Basin, NE – Brazil

Neila Caldas Abreu¹; Consuelo Lima Navarro de Andrade²; José Roberto Cerqueira¹; Karina Santos Garcia¹; Olívia Maria Cordeiro de Oliveira¹ & Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro³

¹Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, LEPETRO Excelência em Geoquímica Petróleo Energia e Meio Ambiente, Rua Barão de Jeremoabo s/n, 40170-115, Ondina, Salvador, BA, Brasil

²Universidade Estadual de Feira de Santana, Departamento de Ciências Exatas, Av. Transnordestina s/n, 44036-900, Novo Horizonte, Feira de Santana, BA, Brasil

³Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Rodovia Amaral Peixoto, km 163, Av. Brenand s/n, 27925-535, Imboacica, Macaé, RJ, Brasil

E-mails: neila86.nc@gmail.com; consuelonavarro87@gmail.com; jrkcerq@ig.com.br; karina.ksg4@gmail.com; olivia@ufba.br; severiano.geologo@gmail.com

DOI: http://doi.org/10.11137/2020_2_496_510; Recebido: 06/11/2019 Aceito: 07/05/2020

Resumo

Os folhelhos da Formação Pimenteiras depositados em ambiente marinho durante o Devoniano (Frasniano), são ricos em matéria orgânica e constituem a principal rocha geradora da Bacia do Parnaíba. Este trabalho tem como objetivo caracterizar o paleoambiente deposicional da Formação Pimenteiras com base no estudo de Geoquímica Orgânica e Palinofácies. Foram coletadas 21 amostras de rocha em um afloramento próximo ao município de Aparecida do Rio Negro, na borda Oeste da Bacia, no estado de Tocantins, onde havia aspecto estratigráfico do contato entre as Formações Cabeças (Fameniano) e Pimenteiras (Frasniano). Os teores de carbono orgânico total (COT) variaram de 0,21 a 2,43 % e os resultados da pirólise Rock Eval indicam querogênio predominantemente dos tipos II e III, potencial gerador de hidrocarbonetos (S2) variando de pobre a médio (0,41 - 6,13 mgHC/g rocha), baixa concentração de hidrocarbonetos livres (S1) e imaturidade térmica (T_{máx}) para a geração de petróleo. O estudo de palinofácies permitiu identificar e quantificar os componentes particulados da matéria orgânica dos grupos dos palinomorfs, fitoclastos e matéria orgânica amorfa (MOA). Um número considerável de prasinófitas dos gêneros *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosphaeridia*, *Tasmanites*, *Hemiruptia* e *Maranhites* foram identificadas, sugerindo as superfícies da inundação possivelmente da idade do Frasniano. Ao longo do afloramento as amostras apresentaram variação quantitativa de componentes orgânicos de origem terrestre, caracterizando regressões marinhas, e outras amostras, sugerindo transgressões marinhas, com o aumento de prasinófitas e acritarcas. A razão dos isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$: -25,9 a -29,5‰) e os biomarcadores saturados (esteranos regulares C27-C28-C29 e razão TPP/(TPP+DIA)), também sugerem uma alternância no “input” da matéria orgânica terrestre e marinha.

Palavras-chave: Geoquímica orgânica; Paleoambiente deposicional; Formação Pimenteiras

Abstract

The shales of the Pimenteiras Formation deposited in a marine environment during the Devonian (Frasnian), are rich in organic matter and constitute the main source rock of the Parnaíba Basin. This work aims to characterize the depositional paleoenvironment of the Pimenteiras Formation based on the study of Organic Geochemistry and Palynofacies. Twenty-one rock samples were collected from an outcrop near the Aparecida do Rio Negro, on the western edge of the Basin, in the state of Tocantins, where there is a stratigraphic aspect of the contact between the Cabeças (Famenian) and Pimenteiras (Frasnian) Formations. Total organic carbon (TOC) contents range from 0.21 to 2.43% and Rock Eval pyrolysis results indicate predominantly type II and III kerogen, hydrocarbon source potential (S2) ranging from poor to medium (0, 41-6.13 mgHC / g rock), low concentration of free hydrocarbons (S1) and thermal immaturity (T_{max}) for oil generation. The study of palynofacies allowed to identify and to quantify the particulate components of organic matter of palynomorphs, phytoclasts and amorphous organic matter (MOA) groups. A considerable number of prasinophytes of the genus *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosphaeridia*, *Tasmanites*, *Hemiruptia* and *Maranhites* has identified, suggesting the flood surfaces possibly of Frasnian age. Throughout the outcrop the samples presented quantitative variation of terrestrial organic components, characterizing marine regressions, and other samples, suggesting marine transgressions, with the increase of prasinophytes and acritarchs. The organic carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$: -25.9 to -29.5‰) and saturated biomarkers (C27-C28-C29 regular steranes and TPP / (TPP + DIA) ratios also suggest an alternation in the input of terrestrial and marine organic matter.

Keywords: Organic geochemistry; Depositional paleoenvironment; Pimenteiras Formation

1 Introdução

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

O estudo das palinofácies possibilita a caracterização da matéria orgânica dispersa, identificando o tipo e a qualidade do querogênio das amostras de rocha. Tyson (1995) afirma que o estudo dos fatores ambientais, geomicrobiológicos e biogeoquímicos, processos ecológicos, sedimentológicos, geoquímicos e físicos que determinam a modificação da matéria orgânica durante a sua incorporação na geosfera.

A bacia sedimentar do Parnaíba localiza-se no nordeste do Brasil, ocupando aproximadamente 600.000 km², e possui uma espessura de coluna sedimentar de cerca de 3.500 m e é distribuída nos Estados do Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia e Ceará (Vaz *et al.*, 2007) (Figura 1). Os folhelhos devonianos (Frasniano) da Formação de Pimenteiras alcançam espessuras superiores a 500 m, apresentando isóliticas de até 60 m e teores de COT considerados médios a ricos e se constituem na principal rocha geradora da Bacia do Parnaíba. Foram depositados em ambiente marinho anóxico e, apresentam baixas resistividade e densidade (Rodrigues, 1995).

Os estudos realizados na bacia ainda são escassos principalmente no que diz respeito a caracterização do paleoambiente deposicional dos sedimentos, sobretudo na borda Oeste, foco deste trabalho. Estudos realizados, indicam intervalos enriquecidos em matéria orgânica bem preservada, com moderado a alto potencial para a geração de hidrocarbonetos (Abreu, 2005; Vaz *et al.*, 2007; Trindade *et al.*, 2015; Zambrano, 2015; Zambrano *et al.*, 2017). De acordo com Zambrano (2015), a composição da formação reflete as inundações

marinhas mais extensas do Fanerozóico da América do Sul. O início do ciclo transgressivo/regressivo de idades Eoefeliana e Eogivetiana é compreendida pela Formação Itaim, na parte basal e média da Formação Pimenteiras e a parte inferior da Formação Cabeças, ocorrem folhelhos pretos, ricos em matéria orgânica, segundo Rodrigues (1995).

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

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

2 Metodologia

As amostras analisadas foram obtidas em afloramento situados dos km 26 e km 35 (Figura 1) da rodovia TO-010, no estado de Tocantins. A metodologia baseou-se na avaliação de dados palinofaciológicos e de geoquímica orgânica para determinar o paleoambiente deposicional dos folhelhos.

2.1 Área de Estudo

As amostras analisadas foram provenientes de afloramentos situados ao longo da rodovia estadual TO-010 no Município Aparecida do Rio Negro – Palmas – TO. As amostras foram coletadas no 26 km da margem do Rio do Sono, onde inicia a estrada de terra com coordenadas 9°46'30,28"/ 47°51'34,75", com altimetria de 313 m e, no km 35, com coordenadas 9°45'46,72"/ 47°50'36,95" (Figura 1), com altimetria de 277 m, ambos em um provável contato entre as Formações Pimenteiras e Cabeças.

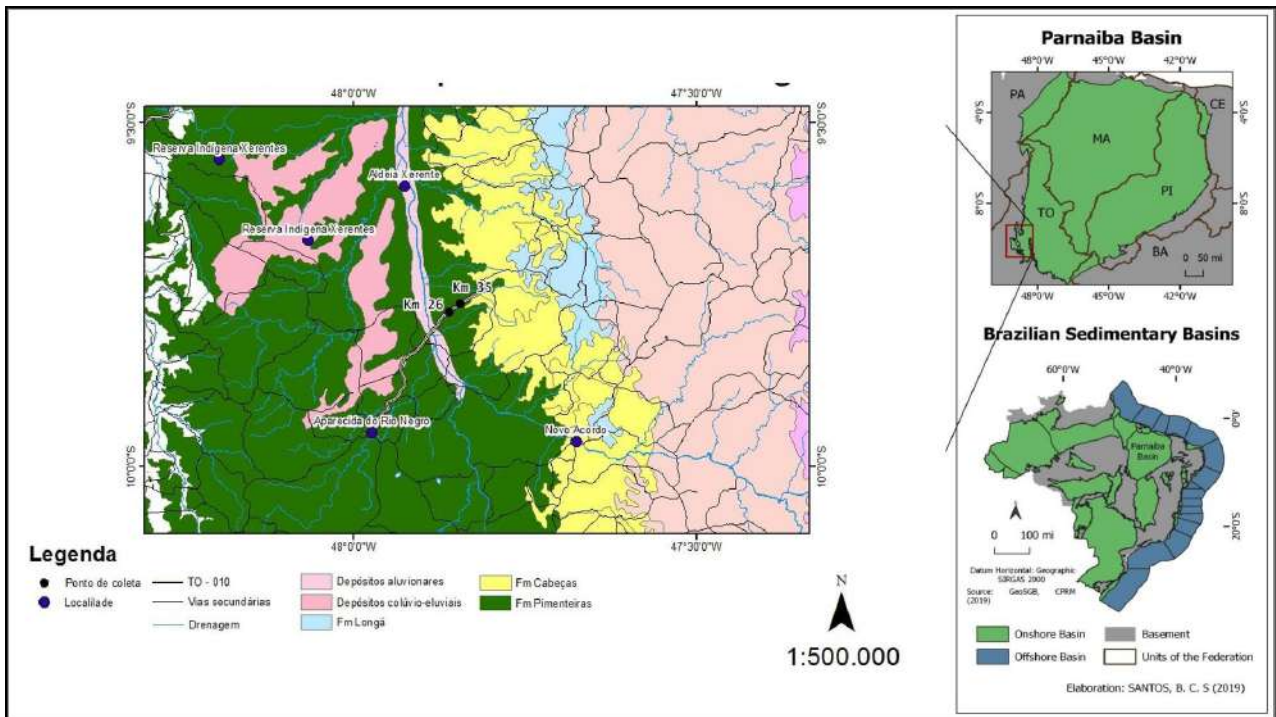


Figura 1 Mapa de localização da Bacia do Parnaíba e pontos de coletas das amostras da Formação Pimenteiras.

A amostragem se deu em julho de 2018 e a coleta foi realizada com espaçamentos variáveis entre as amostras, para uma análise minuciosa do local. Assim, no afloramento do km 26 e km 35

foram coletadas 13 e 8 amostras, respectivamente, em perfil vertical, com espaçamentos laterais e verticais variáveis (Figuras 2 e 3).

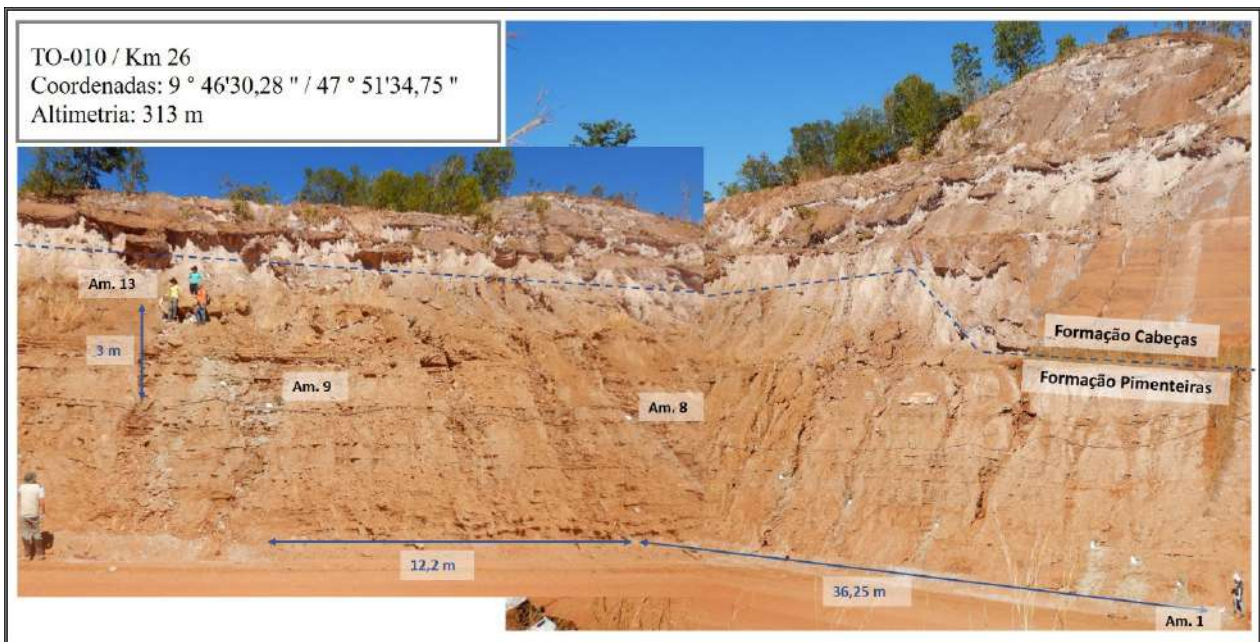


Figura 2 Posicionamento das amostras coletadas no primeiro ponto de amostragem em afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras no km 26.

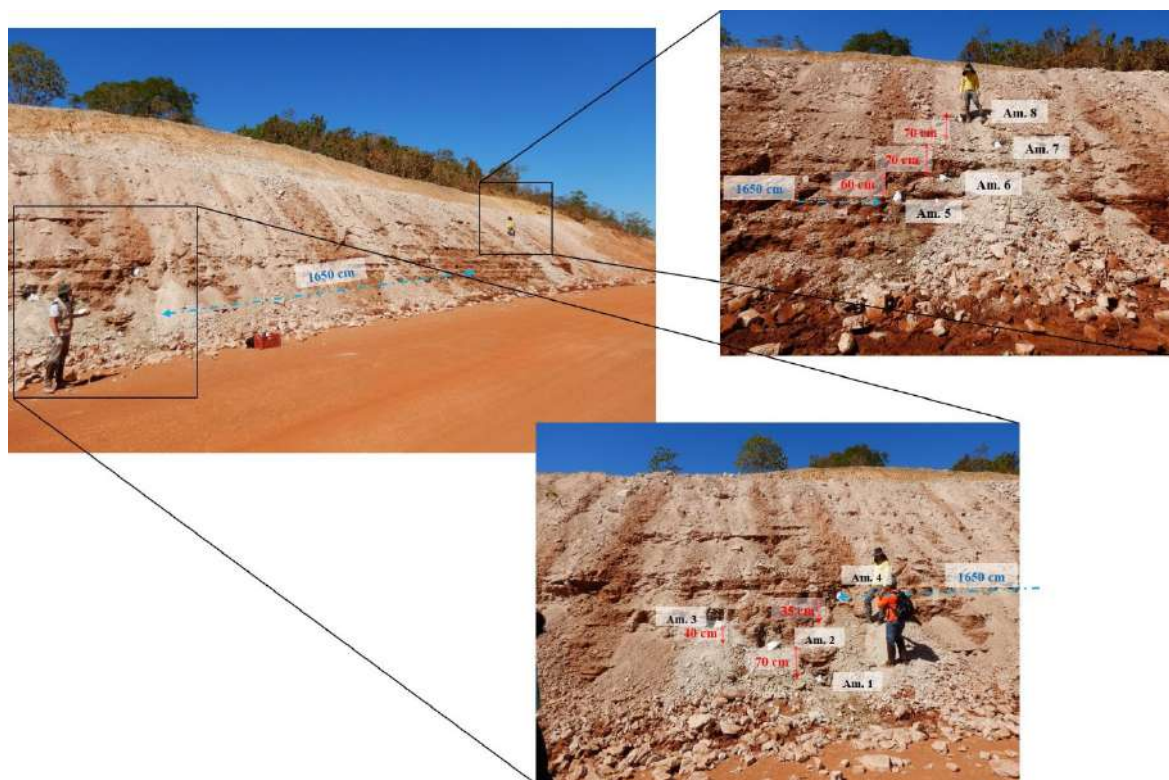


Figura 3 Posicionamento das amostras da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba coletadas no km 35.

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

2.2 Análises de Microscopia

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

Para as análises de microscopia foi feito o isolamento do querogênio, onde ele é separado da matriz mineral. Para isto, foram utilizados os ácidos clorídrico (HCl), para eliminação de carbonatos, e fluorídrico (HF), para eliminação de silicatos. Após o querogênio isolado, foram preparadas as lâminas organopalinológicas, para as análises microscópicas, seguindo a metodologia adaptada de Tyson (1995).

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

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

Para a contagem dos componentes orgânicos foram identificados 300 ou mais componentes com tamanho superior à de 10 μ m, considerando aqueles que ficavam centralizados no cruzamento da escala da ocular na objetiva de 20x, evitando as

extremidades das lâminas, seguindo a metodologia de Tyson (1993). A classificação da matéria orgânica é baseada na classificação proposta por Tyson (1995), Mendonça Filho *et al.* (2010) e Mendonça Filho & Gonçalves (2017).

2.3 Análises Geoquímicas

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

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

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

Para a análise de Pirólise no Rock Eval foi utilizada aproximadamente 0,1g de amostra de rochas pulverizadas que foram aquecidas de 300 até 600°C a 25 °C/min em atmosfera de nitrogênio, empregando um analisador Rock Eval 6, o qual possui um detector infravermelho que identifica e registra os picos de hidrocarbonetos livres contidos na rocha (S1), potencial gerador de hidrocarbonetos (S2) e CO₂ liberado pela matéria orgânica (S3), além da temperatura máxima em que ocorre a geração máxima de hidrocarbonetos na pirólise (Tmax). Através dos valores de S2 e S3 são calculados os índices de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO), que auxiliam na classificação do querogênio.

As razões dos isótopos estáveis de carbono das amostras foram determinadas no laboratório de Física Nuclear da UFBA. As análises foram realizadas em espectrômetro de massas para razão isotópica (IRMS-da marca Termo, modelo Delta V) utilizando-se aproximadamente 0,02 g das amostras descarbonatadas dispostas em cápsulas de estanho.

Para a obtenção do extrato orgânico dos folhelhos, para a análise de biomarcadores saturados, 50 g de amostras de rocha foram pulverizadas em moinho de bolas e submetidas a extração, utilizando

o método Extração Acelerada com Solventes (ASE) com o solvente diclorometano (CH₂Cl₂), sob pressão 1500 psi, 150 °C e fios de cobre ativados nos recipientes de coleta para a remoção do enxofre livre contido nas amostras.

Os biomarcadores saturados contidos na fração de hidrocarbonetos saturados das amostras, separada por cromatografia líquida, foram analisados no cromatógrafo gasoso Agilent 7890B acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM) Agilent DSM 5977A, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O hélio foi empregado como gás de arraste com fluxo de 1 mL/1 µL e pressão constante de 30 psi. A concentração da fração saturada injetada foi de 0,1 mg amostra/1 µL de hexano, com programação de temperatura de 60 °C até 310 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min. Estas análises foram realizadas com a finalidade de identificar os biomarcadores e avaliar suas distribuições, monitorando os íons *m/z* 217 (esteranos), *m/z* 191 (triterpanos) e *m/z* 259 (poliprenóides tetracíclicos e diasteranos).

3 Resultados e Discussões

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

3.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock Eval

Os teores de COT variam de 0,21 a 2,43% (Tabela 1), indicando interesse para estudos da potencialidade de geração de hidrocarbonetos através da Pirólise Rock Eval (Tabela 1). Tyson (1987) sugeriu a aparente falta de correlação entre a bioprodutividade e o teor de COT final da rocha sedimentar, entretanto, Pedersen & Calvert (1990), sustentam que a acumulação da matéria orgânica é primeiramente controlada pela elevada bioprodutividade primária (não pela anoxia da coluna d'água), profundidade das águas e taxa de sedimentação.

IDENTIFI- CAÇÃO	AMOSTRA	COT			PIRÓLISE			
		%C	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	Tmax (°C)	IH	IO
km 26	01	1,99	0,03	6,13	0,41	429	337	12
	02	2,02	0,04	5,02	0,24	425	251	11
	03	0,95	0,03	1,91	0,14	425	168	12
	04	0,83	0,03	1,22	0,36	423	127	38
	05	1,67	0,04	2,84	0,12	421	171	7
	06	1,75	0,05	3,8	0,25	422	209	14
	07	1,4	0,04	2,24	0,24	424	153	16
	08	1,31	0,04	1,86	0,24	423	131	17
	09	1,18	0,03	2,08	0,19	422	155	14
	10	0,47	0,02	1,47	0,15	424	207	21
	11	0,5	0,03	1,47	0,18	424	196	24
	12	0,21	0,01	0,08	0,11	429	157	22
	13	0,25	0,02	0,41	0,05	423	82	10
km 35	01	2,43	0,03	5,52	0,21	429	321	12
	02	1,62	0,04	3,79	0,79	425	212	22
	03	1,18	0,03	3,65	0,9	429	264	19
	04	1,01	0,04	4,22	0,4	428	317	16
	05	0,78	0,02	2,73	0,68	429	239	23
	06	1,84	0,05	2,35	0,59	422	135	19
	07	1,45	0,03	3,97	0,4	430	248	17
	08	1,54	0,05	4,21	0,5	427	255	16

Tabela 1 Resultados das análises Geoquímicas Orgânicas de amostras de afloramento da TO-010 da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba.

Os dados de pirólise no Rock Eval (Tabela 1) mostram que as amostras apresentam baixa concentração de hidrocarbonetos livres (S1) e baixo a médio potencial gerador de hidrocarbonetos (S2). Os valores de Tmax indicam imaturidade para a geração de hidrocarbonetos

(421 a 430 °C). De acordo como os valores do Índice de Hidrogênio (IH) e do Índice de Oxigênio (IO), o querogênio presente nessas amostras pode ser classificado como predominantemente dos tipos II e III, provavelmente indicando *input* de matéria orgânica marinha e continental (Figura 4).

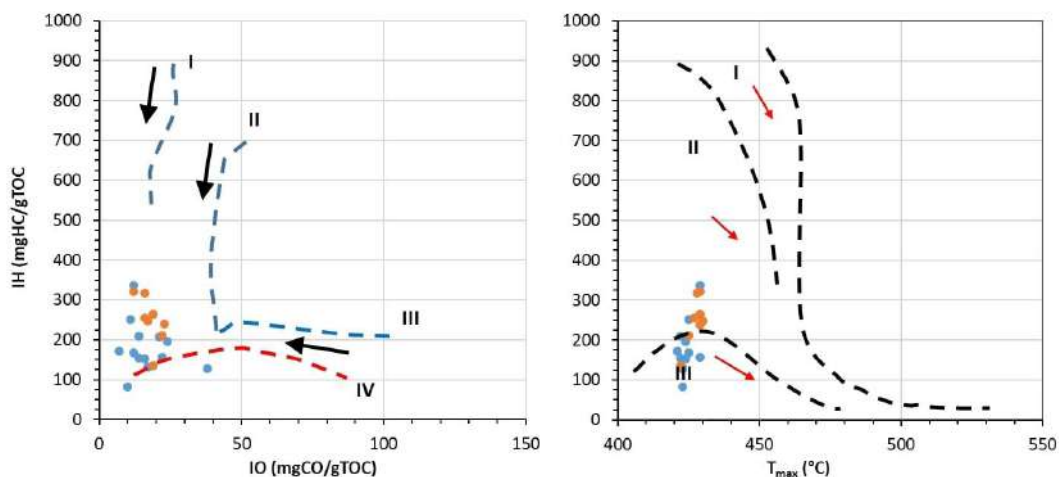


Figura 4 Diagrama tipo Van Krevelen para as amostras coletadas nos pontos de amostragem da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba (adaptado de Euzébio, 2016).

3.2 Palinofácies

A matéria orgânica das amostras estudadas apresentou um bom grau de preservação. Foram identificados nas amostras os grupos básicos da matéria orgânica, fitoclastos, matéria orgânica

amorfa, palinomorfos (acritarcas, prasinófitas, esporomorfos, quitinozoários), e seus diversos subgrupos como: resinas, fitoclastos opacos e não opacos (avaliados também em relação ao grau de preservação) (Figura 5).

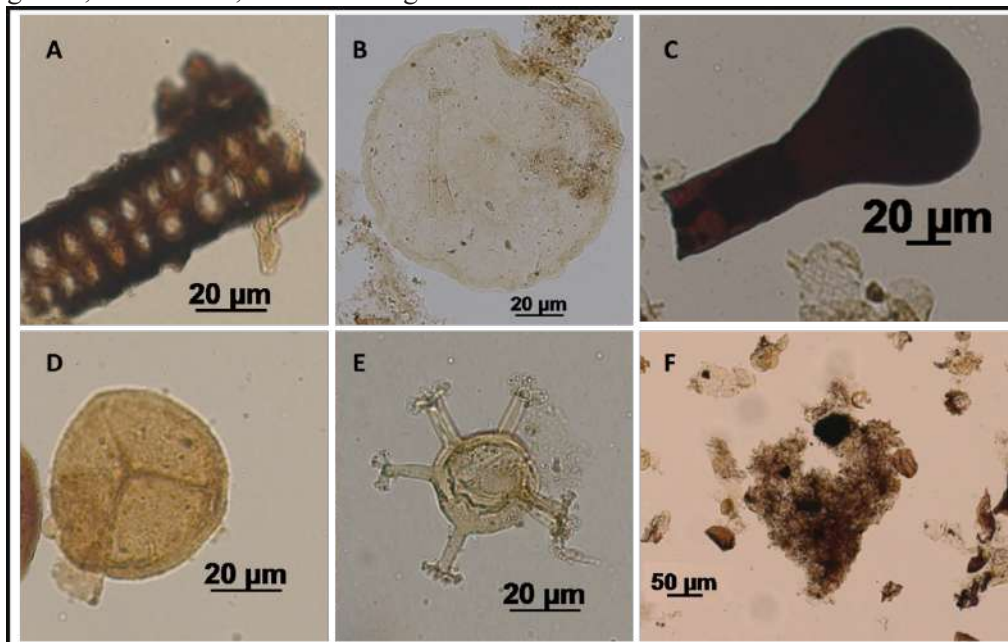


Figura 5 Componentes orgânicos particulados. A. Fitoclasto não opaco bioestruturado; B. Prasinófitas (*Maranhites*); C. Zoomorfo (quitinozoário); D. Esporo; E. Acritarca; F. Matéria Orgânica Amorfa (MOA).

No geral as algas prasinófitas e os acritarcas apresentaram intensa fluorescência, em detrimento dos esporos, que apresentaram baixa ou nenhuma fluorescência, assim como a MOA. Foi possível notar uma grande variedade de espécies de esporos, prasinófitas e acritarcas, bem preservados.

O grupo da matéria orgânica dominante, na maioria das amostras, foi o de Palinomorfos, que variou de 35 a 70%, seguido pelo grupo dos

Fitoclastos que apresentou variação entre 23 e 50% e, em menor concentração, o grupo da Matéria Orgânica Amorfa (MOA), que atingiu 34% para as amostras do afloramento km 26 (Tabela 2)

Entretanto, nas amostras do afloramento do km 35, foi observado a predominância de fitoclastos, variando entre 26 e 56% na maior parte das amostras, seguido de grande quantidade de palinomorfos, 31 e 46% e de 9 à 30% de MOA (Tabela 3).

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

Tabela 2 Resultado percentual da contagem de componentes orgânicos das amostras de afloramento do km 26 da TO-010, Formação Pimenteiras.

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

Tabela 3 Resultado percentual da contagem de componentes orgânicos das amostras de afloramento do km 35 da TO-010, Formação Pimenteiras.

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

A diversidade moderada de esporos, identificada em algumas amostras, é sugestiva de deposição de ambientes de proximidade à flora,

caracterizando fácies de pro-delta, controladas por desembocaduras dos rios em direção à bacia (Tyson, 1993). Sua associação com elementos marinhos, como acritarcas, indica proximidade da costa e como consequência esses ambientes apresentam menores quantidades de matéria orgânica amorfa, como pode ser visualizado através da Tabela 2 e da Tabela 3. Os esporos presentes nas amostras apresentaram baixo ou nenhum grau de fluorescência.

A abundância relativa de microplâncton marinho (acritarcas + prasinófitas) tem uma relação inversa à quantidade de esporomorfos (Figura 6) sendo um dos fatores que controlam a distribuição da matéria orgânica (Tyson, 1995).

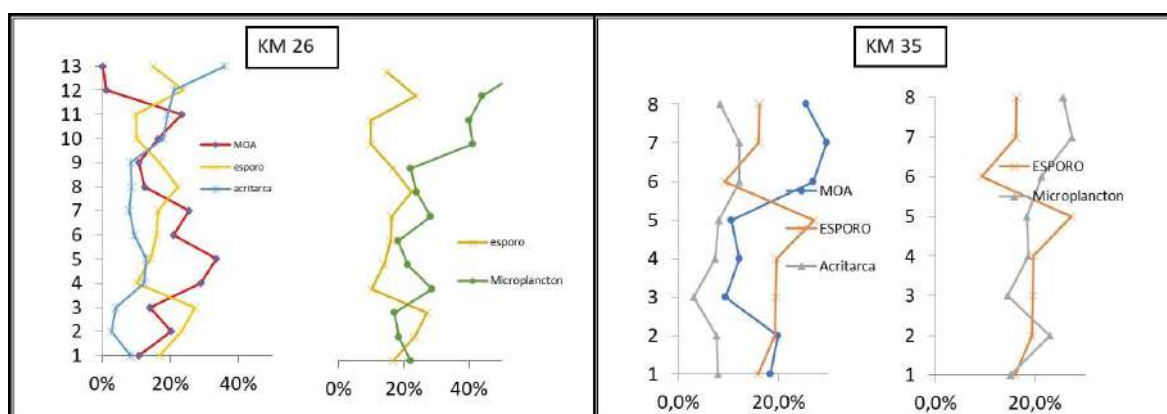


Figura 6 Representação gráfica quantitativa de microplâncton e esporomorfos das amostras da Formação Pimenteiras na borda Oeste da Bacia do Parnaíba nos km 26 e km 35.

No afloramento do km 35 fica evidente a maior contribuição de matéria orgânica continental nas amostras 1 a 6, com a inversão para maior contribuição marinha no topo do afloramento. Entretanto, no afloramento do km 26 podem ser

notadas sucessivas oscilações entre os componentes de origem marinha e continental.

Andrade (2015) em seus estudos na região, fez uma datação utilizando associações de esporos, prasinófitas e acritarcas e correlacionou os dados do

paleoambiente e com a bioestratigrafia. No trabalho citado, a autora relata que durante Frasniano houve um expressivo aumento dos grupos constituintes de micoplâncton, apontando assim, uma maior contribuição da matéria orgânica de origem marinha. Essas oscilações nos incrementos continental e marinho justificam-se pelas variações no nível do mar ocorrido durante a deposição dos sedimentos.

O evento de inundação máxima ocorrido no Frasniano, também identificado por alguns autores, com o aumento abrupto de palinórfos marinhos ficou conhecido como “Maranhites Event” (Daemon *et al.*, 1967; Rodrigues *et al.*, 1995; Paris *et al.*, 1996; Andrade, 2019; Trindade *et al.*, 2015). No presente trabalho um grande número de prasinófitas foram identificadas como pertencentes aos gêneros: *Pterospermella*, *Cymatiosphaera*, *Durvenaysphaera*, *Leiosperidia*, *Tasmanites*, *Hemirruptia*, com destaque para o gênero *Maranhites*.

A fração lenhosa da matéria orgânica é predominantemente constituída por cutículas e tecidos de epiderme degradados e pseudoamorfizados. Em menor quantidade encontram-se os fitoclastos não degradados e os opacos que, de um modo geral, não apresentaram fluorescência. Os tecidos cuticulares, de acordo com Batten (1982), são oriundas de fragmentos de folhas, associa-se fortemente com fácies lacustrinas e fluviodeltáica. Fragmentos grandes, como encontrados em algumas amostras analisadas em ambos os afloramentos, são característicos de fácies de prodelta.

A maior porcentagem de fitoclastos, como apresentada na amostra 1 do km 26 (Tabela 2) e nas amostras 1 e 3 do km 35 (Tabela 3), está possivelmente

relacionada a condições deposicionais proximais. As condições oxidantes e a resistência dos tecidos depositados estão associadas ao transporte de pequenas distâncias, deposição em estuários, rios ou ambientes deltaicos (Mendonça Filho *et al.*, 2011). Quando são encontradas em ambientes de águas profundas, essas partículas, presumidamente, foram carregadas por correntes de turbidez associadas a flutuações sazonais na exposição da coluna de água (Tyson, 1993, 1995). O maior valor relativo da razão fitoclastos opacos e não opacos, apresentado nas amostras de 12 e 13 (km 26), quando associado a maior quantidade de palinórfos marinhos, indica um ambiente mais distal.

A Figura 7 ilustra um diagrama ternário proposto por Tyson (1995) no qual as amostras aqui analisadas sugerem três ambientes diferentes de deposição, apresentando-se nos campos III, IV e V do gráfico.

No campo III, estão as amostras que apresentam características de plataforma óxica heterolítica (“plataforma proximal”), geralmente com baixa taxa de preservação de MOA e com abundância de fitoclastos, relacionada à proximidade de fontes flúvio-deltaicas. No campo IV estão representadas as amostras que apresentam características típicas de ambiente de transição plataforma-bacia, com abundância de fitoclastos, indicando proximidade da fonte fluvial. O campo V, onde está maior número de amostras de ambos os afloramentos, caracteriza deposição em plataforma óxica dominada por lama (plataforma distal), com deposição de sedimentos com baixa a moderada abundância de MOA (geralmente degradada) e palinórfos abundantes (Figura 7).

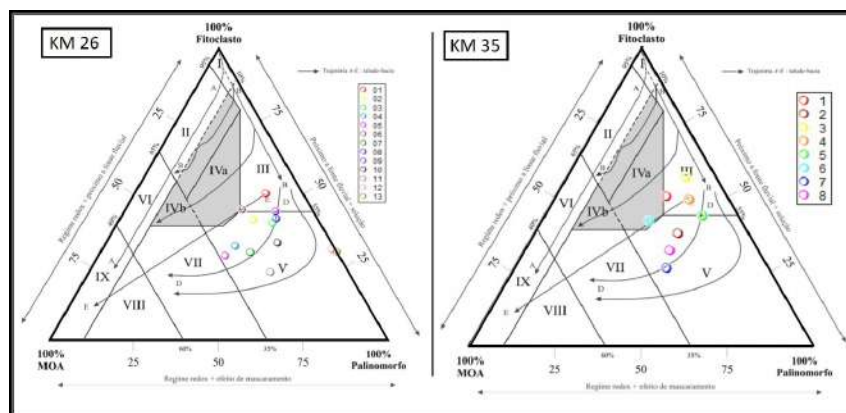


Figura 7 Diagrama ternário adaptado de Tyson (1995) com indicativo do paleoambiente deposicional da matéria orgânica - onde o campo I. sugere uma bacia ou plataforma altamente proximal; o campo II. Bacia marginal disóxica-anóxica; III. Plataforma óxica heterolítica (“plataforma proximal”); IV. Transição plataforma-bacia; V. Plataforma óxica dominada por lama (“plataforma distal”); VI. Plataforma proximal subóxica-anóxica; VII. “Plataforma” distal disóxica-anóxica; VIII. Plataforma distal disóxica-óxica; IX. Bacia distal subóxica-anóxica/Plataforma carbonática/Marinho Restrito - contendo as amostras dos afloramentos: km 26 e km 35, estudados na Formação Pimenteiras.

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

Além dos componentes já citados encontrados em maior quantidade, foram também identificados espécimes de *Botryococcus*, *Spongiophyton*, *Pediastrum* e Escolecodontes.

A Figura 8 ilustra uma visão geral de algumas

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

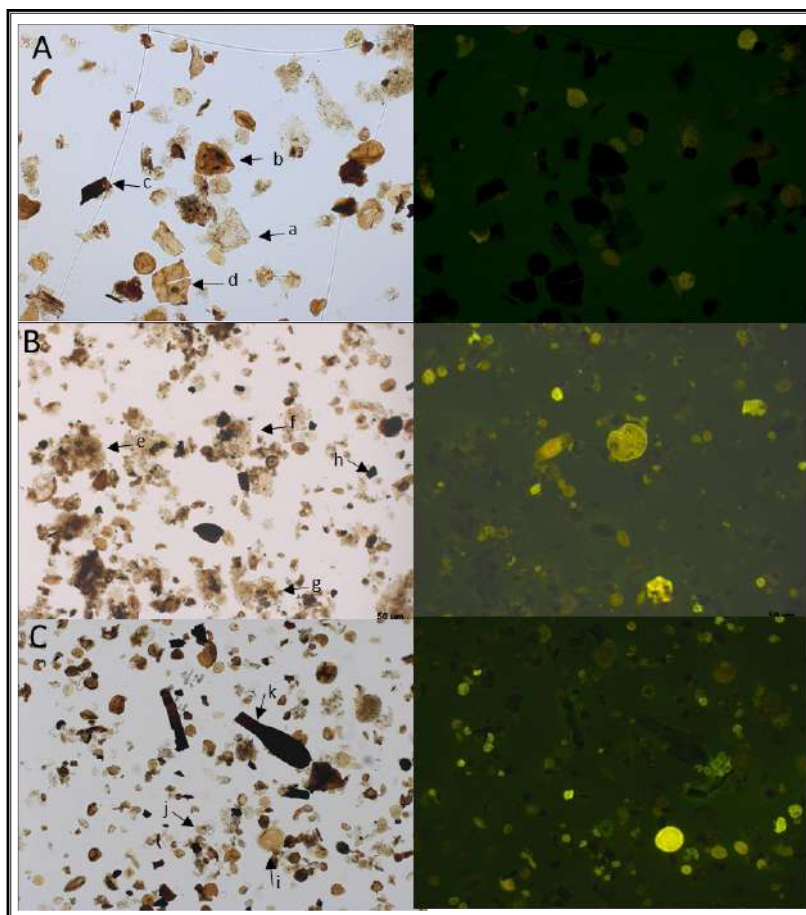


Figura 8 Imagens das lâminas organopalinológicas sob luz branca transmitida e sob modo fluorescência de amostras da Formação Pimenteiras coletadas em afloramento km 26 na TO-010: A. fotomicrografia da amostra 1 indicando os componentes (a. cutícula não degradada; b. esporo; c. fitoclasto não opaco não bioestruturado; d. cutícula degradada); B. imagem capturada da amostra 5 (e. matéria orgânica amorfa; f. e g. prasinófitas; h. fitoclasto opaco); C. imagem da amostra 10 (i. prasinófitas *Maranhites*; j. acritarcas; k. quitinozoário).

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

A representação gráfica dos resultados das amostras do afloramento TO-10 (Figura 9) expõe as relações entre os resultados de COT e dos

componentes palinológicos (MOA, fitoclastos e palinomorfos). Os teores de COT são, de maneira geral, inversamente proporcionais às percentagens de fitoclastos, o que sugere que ambientes com maior influência terrígena apresentem menor potencial para a geração de hidrocarbonetos.

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

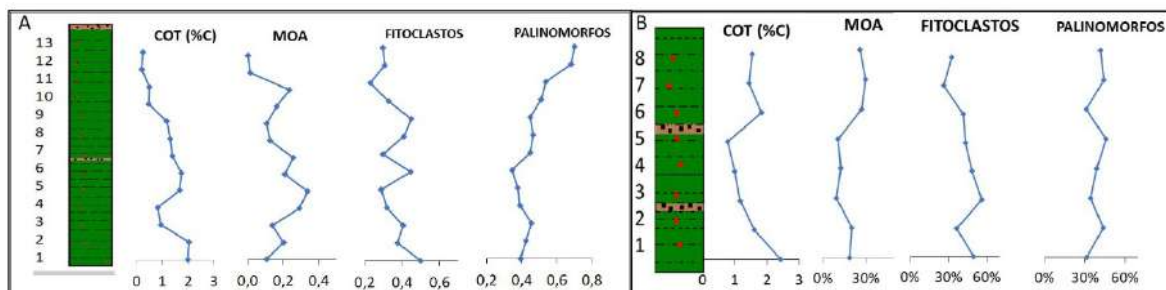


Figura 9 Representação gráfica dos resultados das amostras dos afloramentos; coletadas no A. km 26; B. km 35 da rodovia TO-010 da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba.

3.3 Índice de Coloração de Esporos (ICE)

O Índice de Coloração de Esporos foi determinado a partir da comparação com as lâminas padrão da Robertson Research International Limited (Barnard, 1981). O ICE apresentou-se variando entre

3,5 e 5,0 que confirmou a imaturidade da rocha para a geração de hidrocarbonetos obtido através dos resultados de Tmax da análise de pirólise. Por meio da Figura 10 é possível verificar alguns espécimes de esporos das amostras estudadas e os seus ICEs.



Figura 10 Microfotografias de espécimes de esporos utilizados para realização da análise de ICE das amostras da Formação Pimenteiras coletadas em afloramento na TO-010.

3.4 Isótopos de Carbono

As amostras estudadas apresentaram valores de $\delta^{13}C$ variando de -28,9 à -25,9, no km 26 (Tabela 4). Os resultados menos negativos no topo do afloramento, indicaram maior produtividade orgânica relacionada a ambiente menos óxico e com menor contribuição de matéria orgânica continental, com o consequente enriquecimento relativo de ^{13}C . A variação dos valores de $\delta^{13}C$ entre -29,5 à -28,1, sugere deposição em ambientes transicionais, com maior influência terrígena, diferentemente dos resultados obtidos por Zambrano (2015), no estudo de suas amostras localizadas no km 29 da mesma rodovia, onde foi observada uma clara mudança de ambiente (terrígeno – marinho) (Figura 11).

neste trabalho e do km 29, apresentado nas pesquisas de Zambrano (2015), Bacia do Parnaíba.

Quando comparados aos dados de palinofácies, seriam esperados maiores valores de MOA no topo do afloramento, em detrimento da porção basal do km26. Contudo, as maiores concentrações de MOA na porção basal, do referido afloramento, estão possivelmente associadas a amorfizações de fitoclastos ou fruto da degradação de palinomorfos, uma vez que a MOA não apresenta fluorescência, compatível com ambiente mais raso (oxidante).

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

Por conseguinte, o paleoambiente deposicional dos folhelhos localizados no topo do afloramento do km 26, corresponde a um ambiente marinho como consequência da subida relativa do nível do mar na bacia durante a deposição desses sedimentos. Esse fato foi corroborado pelo incremento de micoplâncton e a redução expressiva de matéria orgânica amorfa. Valores mais positivos de $\delta^{13}C$ têm sido correlacionados a ciclos transgressivos ou eventos anóxicos, enquanto valores mais negativos

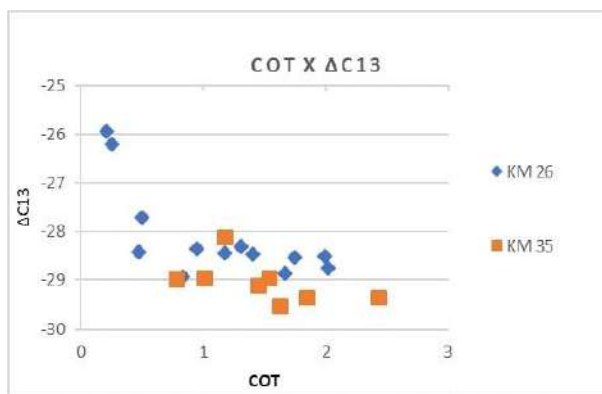


Figura 11 Correlação entre isótopos de carbono e COT das amostras da Formação pimenteira dos km 26 e 35 apresentadas

sugerem ciclos regressivos (Lamb *et al.*, 2006; Freire & Monteiro, 2013).

3.5 Biomarcadores Saturados

A análise de biomarcadores saturados foi realizada com o intuito de agregar informações sobre o paleoambiente deposicional e maturação

das rochas. A Tabela 4 exhibe as distribuições e abundâncias relativas de alguns terpanos pentacíclicos e tricíclicos que foram obtidos a partir de cromatogramas de massas monitorados pelos hopanos (*m/z* 191), esteranos (*m/z* 217) e os diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (*m/z* 259).

IDENTIFICAÇÃO	AMOSTRA	COT	$\delta^{13}C$	BIOMARCADORES SATURADOS					
				% C27	% C28	% C29	TPP/TPP+DIA	HOP/STER	TR20/TR21
km26	1	1,99	-28,5	29,73	16,27	54	0,77	4,6	0,54
	2	2,02	-28,7	30,74	11,09	58,2	0,72	3,7	0,69
	3	0,95	-28,4	33,98	14,12	51,9	0,86	4,8	0,68
	4	0,83	-28,9	35,16	6,6	58,2	0,8	2,8	0,42
	5	1,67	-28,9	36,87	10,65	52,5	0,76	2,6	0,48
	6	1,75	-28,5	36,07	9,95	54	0,78	4,1	0,6
	7	1,4	-28,5	34,16	12,87	53	0,81	5	0,7
	8	1,31	-28,3	33,79	12,94	53,3	0,86	5,8	0,65
	9	1,18	-28,4	32,78	12,21	55	0,86	5,7	0,69
	10	0,47	-28,4	35,68	8,89	55,4	0,85	4,3	0,53
	11	0,5	-27,7	37,73	7,3	55	0,83	3,3	0,48
	12	0,21	-25,9	36,39	10,5	53,1	0,79	5,9	0,37
	13	0,25	-26,2	35,26	9,26	55,5	0,79	6	0,53
km 35	1	2,43	-29,4	31,43	11,97	56,6	0,77	4,5	0,59
	2	1,62	-29,5	31,55	12,96	55,5	0,77	3,8	0,69
	3	1,18	-28,1	30,75	14,07	55,2	0,81	5,3	0,68
	4	1,01	-28,9	29,34	17,25	53,4	0,86	5,3	0,62
	5	0,78	-29	34,08	11,25	54,7	0,85	4,6	0,6
	6	1,84	-29,4	37,48	11,47	51,1	0,73	2,7	0,53
	7	1,45	-29,1	37,22	7,88	54,9	0,75	4	0,56
	8	1,54	-28,9	33,82	13,92	52,3	0,79	5,1	0,66

Tabela 4 Dados de biomarcadores saturados, onde %COT: carbono orgânico total; $\delta^{13}C$: razão isotópica de C; %C27: C27/(C27+C28+C29) $\alpha\alpha$ -20R esteranos* 100%; %C28: C28/(C27+C28+C29) $\alpha\alpha$ -20R esteranos* 100%; %C29: C29/(C27+C28+C29) $\alpha\alpha$ -20R esteranos* 100%; TPP/TPP+DIA: (C30TPP 18 α (H), 21R+ C30TPP 18 α (H), 21S)/(C27diacolestano R e S); HOP/EST: Σ C28-C35(incluso 22S + 22R) hopanos (sem moretanos, DH30, NOR30H, gam)/ Σ C27-C29esteranos (incluso 20S + 20R).

3.5.1 TPP (Poliprenóides Tetracíclicos)

A abundância TPPs (poliprenóides tetracíclicos) é utilizada para reconhecer a *input* de matéria orgânica continental em rochas geradoras de ambiente lacustres, deltaicos, marinhos/não-marinhos e ainda fácies de ambientes transicionais (Holba *et al.*, 2003). De acordo com Holba *et al.* (2003), os poliprenóides tetracíclicos são originados a partir de algas lacustres e fluviais. Portanto, quando relacionada aos diasteranos

(TPP/TPP+DIA), é uma ferramenta poderosa para o reconhecimento da fonte da matéria orgânica presente em rochas geradoras de petróleo.

De acordo com Zambrano (2015), a razão TPP/TPP+DIA, pode informar sobre a ocorrência de grandes transgressões marinhas através da relação inversa do COT. As amostras estudadas neste trabalho não apresentaram desvios expressivos para esta razão em ambos os afloramentos estudados, reafirmando o possível ambiente de transição

durante a deposição dos sedimentos.

A razão TPP/(TPP+DIA) apresentou valores maiores que 0,4. De acordo com Holba *et al.* (2003), valores mais elevados desta razão podem ser interpretados como indicativo de influxo de água doce contendo material algálico precursor de TPP em áreas marinhas próximas da costa.

3.5.2 Razão Tr20/Tr21

A razão entre os terpanos tricíclicos Tr20/

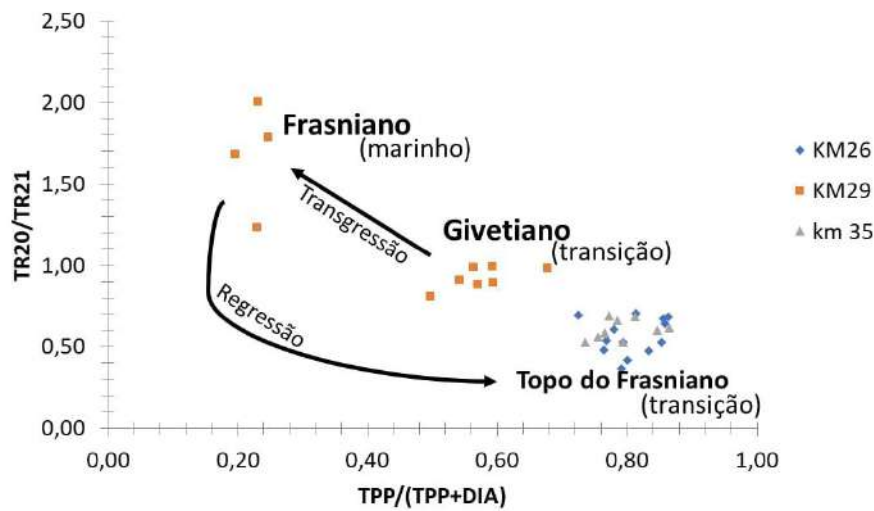


Figura 12 Gráfico de TPP/(TPP+DIA) X TR20/TR21 de amostras de afloramentos da Formação Pimenteiras das Bacia do Parnaíba deste trabalho (km 26 e km 35) e relação com estudos realizados por Zambrano (2015) (km 29).

Zambrano (2015), verificou o registro de uma inundação marinha, onde houve uma tendência crescente de micróplâncton e um aumento abrupto de palinóforos marinhos do Givetiano para Frasniano. Diferentemente, neste trabalho, verificou-se uma tendência de rebaixamento do nível do mar em direção ao topo do Frasniano. Os grupos de amostras observados no gráfico (Figura 12) sugerem uma nova regressão marinha, após a transgressão observada em folhelhos do km 29, já que, as amostras coletadas nos km 26 e 35, estudadas neste trabalho, caracterizam um ambiente transicional, com menor influência marinha.

3.5.3 Esteranos %C27 %C28 e %C29

A distribuição relativa de esteranos C27, C28 e C29 também pode ser usada para interpretar os ambientes deposicionais, usando o diagrama ternário de Huang & Meinschein (1979). Nas amostras analisadas os esteranos C29 são predominantes em relação ao C27, o que sugere que houve uma maior contribuição de matéria orgânica de origem terrestre em relação à quantidade de

Tr21 caracteriza a presença de algas marinhas ou lacustres. Os valores de TR20/TR21 < 1 encontrados nas amostras estudadas, indicam menor contribuição marinha quando correlacionadas às amostras estudadas por Zambrano (2015), no estudo de suas amostras localizadas no km 29 da mesma rodovia. Esses resultados reafirmam o estudo de palinofácies na Formação Pimenteiras realizado neste trabalho, que indicam um aporte de componentes terrígenos mais significativo (Figura 12).

matéria orgânica marinha, o que caracteriza um ambiente transicional (Peters & Moldowan, 1991; Peters *et al.*, 2005). Os resultados quando aplicados ao diagrama (Figura 13), configuram um ambiente com uma mistura de matéria orgânica continental e marinha, corroborando os resultados obtidos através das análises de palinofácies.

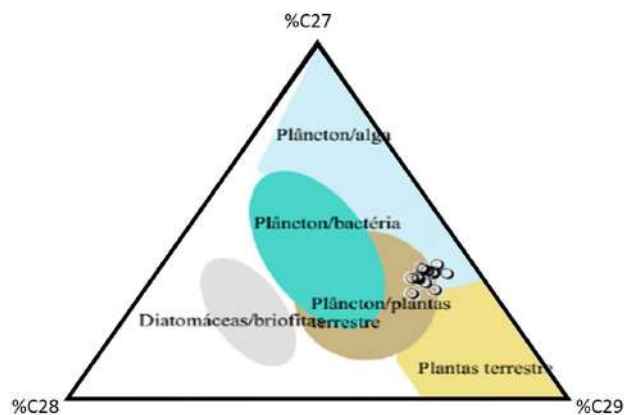


Figura 13 Diagrama ternário de interpretação ambiental a partir dos esteranos %C27-29, adaptado de Huang & Meinschein (1979), com amostras da Formação Pimenteiras da borda Oeste da Bacia do Parnaíba.

3.5.4 Razão Hopanos/Esteranos

Os terpanos pentacíclicos (hopanos, moretanos e homohopanos) são derivados das membranas de algumas bactérias. Os esteranos são encontrados na maioria das plantas superiores, algas, fungos e leveduras. São importantes componentes da membrana e dos hormônios em organismos eucariontes (Waples & Machihara, 1990; Peters *et al.*, 2005). A razão entre hopanos e esteranos possibilita a caracterização de um ambiente deposicional marinho quando apresenta valores menores que 4 e, valores acima de 4, caracterizam um paleoambiente transicional com contribuição de matéria orgânica terrestre ou lacustre. As amostras estudadas apresentaram predominantemente resultados relacionados a uma maior contribuição de matéria orgânica continental; valores menores sugerem oscilações do nível do mar, com aumento de matéria orgânica de origem marinha.

4 Conclusões

A Formação Pimenteiras apresenta multiplicidade de constituintes orgânicos como consequência do ambiente transicional, associada a ocorrência das transgressões e regressões marinhas ocorridas na bacia. Da base para o topo dos afloramentos estudados, as amostras da Formação Pimenteiras no Oeste da Bacia do Parnaíba, indicam que há variação nos teores de COT, potencial gerador (S₂) e dos componentes orgânicos. Algumas amostras indicam o acréscimo do aporte matéria orgânica continental e, em outras amostras, o aumento do aporte de matéria orgânica marinha, o que caracteriza pequenas regressões e transgressões marinhas, com o aumento do nível do mar, permitindo a interpretação de um ambiente transicional no período da deposição.

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

5 Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto em andamento de P & D registrado como ANP N°20075-8, “Project Petroleum Systems Research in Brazilian Sedimentary Basins”

(UFBA / Shell Brasil / ANP) - título de projeto da ANP (Pesquisas em Sistemas Petrolíferos de Bacias Sedimentares Brasileiras), patrocinado pela Shell Brasil sob a aplicação da P & D da ANP como “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”; e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasília, Brasil) pela bolsa de estudo.

6 Referências

- Abreu, D.M. 2005. *Caracterização dos componentes orgânicos particulados em Seções Devonianas da Bacia do Parnaíba*. Programa de Graduação em Geologia - Geologia Econômica e Regional, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Monografia, 153p.
- Andrade, C.L.N.; Cardoso, T.R.M.; Santos, R.R.; Dino, R. & Machado, A.J. 2019. Organic facies and palynology from the middle to late Devonian of the Pimenteiras Formation, Parnaíba Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Science*, v. 99.
- Barnard P.C.; Collins A.G. & Cooper B.S. 1981. Generation of hydrocarbons – Time, temperature and source rock quality. In: BROOKS J. (Ed.) *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. Academic Press, London, p. 337-342.
- Batten, D.J. 1982. Palynofacies, paleoenvironments and petroleum. *Journal of Micropalaeontology*, 1: 107-114.
- Daemon, R.F.; Quadros, L.P. & Silva, L.C. 1967. Devonian Palynology and Biostratigraphy of the Paraná Basin. *Boletim Paranaense de Geociências*, 21/22: 99-132.
- Euzébio, R.S.; Reis, D.E.S.; Brito, M.A.R.C.; Bergamaschi, S.; Martins, M.V.A. & Rodrigues, R. 2016. Oil generation potential assessment and paleoenvironmental interpretation of Irati Formation (Lower Permian) in northwestern of Paraná Basin (Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 1(2): 254-267
- Freire, A.F.M. & Monteiro, M.C. 2013. A Novel approach for inferring the proportion of terrestrial organic matter input to marine sediments on the basis of TOC: TN and δ 13 C org signatures. *Scientific Research*, 3(2):74-92.
- Hodell, D.A.; Mueller, P.A.; Mckenzie, J.A. & Mead, G.A. 1989. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92: 165-178.
- Holba, A.G.; Dzou, L.I.; Wood, G.D.; Ellis, L.; Adam, P.; Schaeffer, P. & Hughes, W.B. 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from freshbrackish water environments. *Organic Geochemistry*, 34(3): 441-469.
- Huang, W.Y. & Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecologi-

- calindicators. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 43: 739-745.
- Lamb, A.L.; Wilson, G.P. & Leng, M.J. 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}C$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, 75(1): 29-57.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R. & Mendonça, J.O. 2011. Organic Composition (Palynofacies Analysis) (Chapter 5). In: ICCP TRAINING CCP PROGRAM COMMISSION I. *ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter*, p. 33-81.
- Mendonça Filho, J.G.; Menezes, T.R.; Mendonça, J.O.; Oliveira, A.D.; Carvalho, M.A.; Sant'anna, A.J. & Souza, J.T. 2010. Palinofácies. In: SOUZA, C.I. (Org.). *Paleontologia*. Rio de Janeiro: Interciência. 2: 379-413.
- Mendonça Filho, J.G. & Gonçalves, P.A. 2017. Organic matter: concepts and definitions, Chapter 1. In: SUÁREZ-RUIZ, I. & MENDONÇA FILHO, J.G. (Ed.), *Geology: Current and Future Developments. The Role of Organic Petrology in the Exploration of Conventional and Unconventional Hydrocarbon Systems*. Bentham Science Publishers, United Arab Emirates, p. 1–33.
- Menezes, T.R.; Mendonça Filho, J.G.; Araújo, C.V.; Souza, I. V.A. F. & Mendonça, J. de O. 2008. Fácies orgânica: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2): 80-96.
- Paris, F.; Girard, C.; Feist, R. & Winchesterseeto, T. 1996. Chitinozoan bio-event in the Frasnian-Famennian boundary beds at La Serre (Montagne Noire, Southern France). *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology*, 121: 131-145.
- Pedersen, T.F. & Calvert, S.E., 1990. "Anoxia vs productivity: what controls the formation of organic carbon rich sediments and sedimentary rocks?". *AAPG Bulletin*, 74(4): 454-466.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic geochemistry*, 17(1): 47-61.
- Peters, K.E.; Walters, C.C. & Moldowan, J. M. 2005. *The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history*. Cambridge University Press, 700p.
- Rodrigues, R. 1995. *A Geoquímica Orgânica da Bacia do Parnaíba*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 225p.
- Routh, J.; McDonald, T. J. & Grossman, E.L. 1999. Sedimentary organic matter sources and depositional environment in the Yegua formation (Brazos County, Texas). *Organic Geochemistry*, 30(11):1437-1453.
- Trindade, V.S.F.; Carvalho, M. de A. & Borghi, L. 2015. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Paleoenvironmental implications. *Journal of South American Earth Sciences*, 6: 164-175.
- Tyson, R.V. 1987. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks, In: BROOKS, J. & FLEET, A.J. (ed) Marine Petroleum Source Rocks, Geological Society Special Publication, 26: 47-67.
- Tyson, R.V. 1993. Palynofacies Analysis. In: JENKINS, D.J. (ed). *Applied Micropaleontology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. p. 153-191.
- Tyson, R.V. 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Chapman & Hall. London, 615p.
- Vaz, P.T.; Rezende, N.G.A.M.; Wanderley Filho, J.R. & Travassos, W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2): 253-263.
- Waples, D.W. & Machihara, T. 1990. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 38: 357-380.
- Zambrano, E.R.N. 2015. *Potencial Gerador da Formação Pimenteiras (Devoniano), Bacia do Parnaíba, Estado do Tocantins, e Aplicação de Biomarcadores Saturados como Indicadores de Eventos de inundação marinha*. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia – UFBA. Dissertação de mestrado, 109 p.
- Zambrano, E.R.N.; Oliveira, O.M.C. & Ribeiro, H. J. P. S. 2017. Caracterização geoquímica com indícios paleoambientais de folhelhos da Formação Pimenteiras, estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. *Geologia USP - Serie Científica*, 17(3): 67-78.