

Estratigrafia química aplicada à Formação Codó nos furos de sondagem UN-24-PI e UN-37-PI (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba)

Chemostratigraphy Applied to Codó Formation Using UN-24-PI and UN-37-PI Boreholes (Aptian/Albian Parnaiba Basin)

Lucas Pinto Heckert Bastos | Egberto Pereira | Danielle da Costa Cavalcante | René Rodrigues

resumo

O registro sedimentar do Cretáceo brasileiro reflete um período evolutivo de extrema importância no contexto da evolução geotectônica da plataforma sul-americana. A Formação Codó (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba) registra espessos pacotes de folhelhos, além de outras fácies evaporíticas, carbonáticas e siliciclásticas. Tais folhelhos foram analisados com a utilização de dados geoquímicos (carbono orgânico total, pirólise Rock-Eval e biomarcadores) e isótopos estáveis de

carbono da matéria orgânica, visando contribuir para a caracterização do ambiente deposicional dessa unidade, bem como ajudar no entendimento da evolução paleogeográfica do Cretáceo brasileiro. A presença de indicadores geoquímicos marinhos, associados às evidências de hipersalinidade, bem como o arranjo faciológico levaram à interpretação de um modelo de golfo como possível sítio deposicional dessa unidade, denominado informalmente no trabalho como Golfo Codó.

Palavras-chave: Bacia do Parnaíba | Aptiano | estratigrafia química | Formação Codó.

abstract

The sedimentary record of the Brazilian Cretaceous reflects an evolutionary period of great importance to the tectonic evolution of the South American platform. The Codó Formation (Aptian / Albian of the Parnaíba Basin) records thick shales packages, and other evaporitic, carbonate and siliciclastic facies. These shales were analyzed using geochemical methods (total organic carbon, pyrolysis Rock-Eval and biomarkers) and carbon stable isotopes of organic matter, to help the characterization of the depositional environment of this unit, as well as to contribute to the understanding of the paleogeographic evolution of the Brazilian Cretaceous period. The presence of marine geochemical indicators, coupled with facies arrangement and evidence of hypersalinity, led to the interpretation of a gulf model as a possible depositional setting of this unit, informally called in this study the "Codó Gulf".

(Expanded abstract available at the end of the paper).

Keywords: Parnaíba Basin | Aptian | chemostratigraphy | Codó Formation.

introdução

O registro sedimentar do Cretáceo da Bacia do Parnaíba se insere em um período crucial da evolução da margem equatorial brasileira. O estudo da Formação Codó, depositada durante o Aptiano/Albiano (Vaz *et al.*, 2007), é importante para o entendimento da paleogeografia e da dinâmica de sedimentação da margem equatorial, contribuindo para a melhor compreensão do processo de evolução da plataforma sul-americana.

A Formação Codó, depositada no Neoplioceno/Eoalbio (Vaz *et al.*, 2007), está inserida na supersequência cretácea da Bacia do Parnaíba e abrange uma área de 170.000km², com espessura máxima de 180m (Lima e Leite, 1978). Nesta formação ocorrem folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenitos, sendo frequentes níveis de sílex e estromatólitos (Vaz *et al.*, 2007).

A interpretação paleoambiental para essa formação, entretanto, ainda não é consensual no meio científico. A discussão sobre a influência marinha e a existência de lagos hipersalinos nos depósitos sempre foi um ponto de divergência entre os diversos autores que estudaram esta unidade (Rodrigues, 1995; Paz e Rossetti, 2001; Antonioli e Arai, 2002; Bahniuk *et al.*, 2015).

As evidências obtidas por este estudo permitem um avanço na interpretação paleoambiental da Formação Codó, utilizando-se dados de carbono orgânico total (COT), pirólise *Rock-Eval*, isótopos estáveis de carbono orgânico e biomarcadores, a partir de extrato orgânico da rocha (betume). Com esse conjunto de dados, são sugeridos ambientes hipersalinos e também que incursões marinhas possam ter ocorrido na Bacia do Parnaíba durante o Cretáceo.

materiais e métodos

Os dados geoquímicos da Formação Codó foram obtidos por meio da análise de 106 amostras do furo 1-UN-24-PI e de 70 amostras do furo 1-UN-37, realizada no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). A figura 1 indica a localização dos furos estudados na Bacia do Parnaíba.

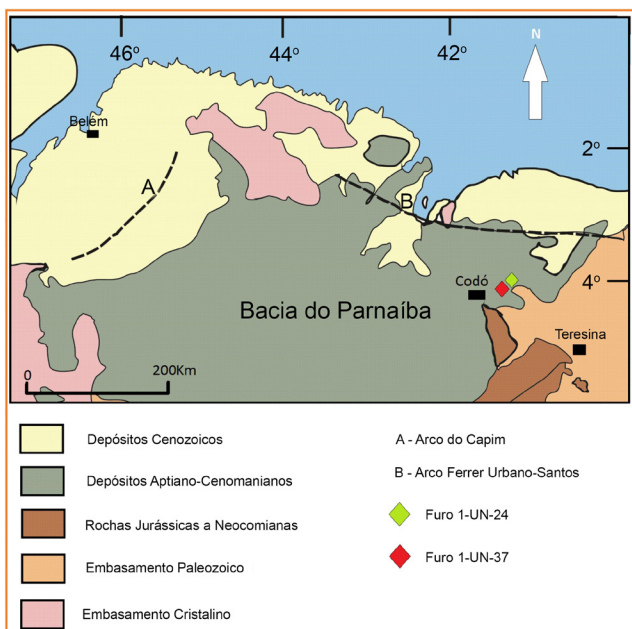


Figura 1 – Localização dos furos de sondagem 1-UN-24-PI e 1-UN-37-PI e geologia da parte norte da Bacia do Parnaíba. Os furos de sondagem foram feitos próximos à cidade de Codó, Maranhão (Modificado de Rossetti, 2003).

Figure 1 – The figure shows the location of 1-UN-24-PI and 1-UN-37-PI boreholes, as well the geology of the northern part of the Parnaíba Basin. The drilling was carried out near Codó, a city in the State of Maranhão (Modified from Rossetti, 2003).

Inicialmente, foi realizada a descrição litológica dos furos de sondagem, onde se buscou identificar as estruturas sedimentares e as litofácies predominantes. A escolha das amostras para os estudos geoquímicos foi realizada com base na observação macroscópica e na possível presença de material orgânico preservado.

As amostras foram submetidas a um processo de trituração e pulverização em gral de ágata, antes de serem enviadas para as análises geoquímicas.

análises geoquímicas

As amostras do furo 1-UN-24-PI foram submetidas às análises de COT, pirólise *Rock-Eval*, isótopos estáveis de carbono orgânico e biomarcadores.

Para o furo 1-UN-37-PI só foram utilizados os dados de COT, com o objetivo de correlacionar com o furo 1-UN-24-PI.

carbono orgânico total, enxofre total e pirólise *Rock Eval*

As análises de COT foram realizadas no equipamento Leco SC-632 do Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da UERJ.

Para que não ocorressem resultados com teores de carbono orgânico maiores do que a realidade, todo o carbono inorgânico foi retirado da amostra antes da análise. Isso foi feito por meio do processo de acidificação, que consiste na utilização de 250mg de amostra pulverizada (pesados numa balança analítica), acidificados com HCl (ácido clorídrico) a 50%.

O resíduo insolúvel foi submetido a um processo de combustão para determinação dos teores de carbono e enxofre na rocha sedimentar. O CO₂ liberado é detectado por um detector infravermelho, e a sua quantidade expressa em porcentagem de peso relativo à amostra original. A quantidade de CO₂ é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica presente na rocha. O enxofre total também é detectado pelo detector infravermelho, entretanto na forma de SO₂.

Após a quantificação do carbono orgânico, as amostras que apresentaram valores próximos a 1% ou maiores foram enviadas para a análise de pirólise *Rock-Eval*, visando obter informações sobre a evolução térmica e as características da matéria orgânica.

Na pirólise *Rock-Eval*, mediante um processo de aquecimento progressivo, ocorre a liberação de CO₂ e de hidrocarbonetos. O primeiro é medido por infravermelho, enquanto o segundo por um detector de ionização de chama. Os resultados são expressos em mg de material medido por grama (g) de rocha (mg CO₂/g rocha e mg HC/g rocha), fornecendo dados relativos aos picos S₁, S₂, S₃ e valores de Temperatura Máxima (°C), segundo Espitalié *et al.* (1977). Os Índices de Hidrogênio e Oxigênio também podem ser calculados (IH = S₂/COT x 100, expresso em mg de HC/g de COT; IO = S₃/COT x 100, expresso em mg de CO₂/g de COT).

isótopos estáveis de carbono orgânico

A análise de isótopos estáveis de carbono orgânico é realizada em um equipamento de espectrometria de massa Delta V Advantage IRMS (Thermo Fisher), acoplado a um analisador elementar Flash EA-1112 (Thermo Fisher).

Para a análise, utiliza-se aproximadamente 1mg de amostra pré-acidificada com HCl (ácido clorídrico) a 50%. Assim, as análises foram realizadas sobre a fração orgânica preservada. As amostras resultantes foram acondicionadas em cápsula de estanho e introduzidas no equipamento. Após a combustão ocorre o carregamento do CO₂, pelo gás de arraste (He), por meio de uma coluna cromatográfica até atingir o espectrômetro de massa. No espectrômetro de massa é medida a razão ¹³C/¹²C a partir da proporção entre as massas 44, 45 e 46 dos íons de CO₂.

O resultado expresso pelo equipamento é calculado em função de um padrão secundário calibrado ao padrão internacional (carbonatos Pee Dee Belemnite – PDB) da Carolina do Sul, EUA. Esse valor é calculado por meio da equação 1, sendo o resultado expresso em parte por mil (‰), representando a composição isotópica do carbono orgânico presente na amostra em relação ao padrão internacional:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{amostra}) - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{padrão})}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{padrão})} \times 1000$$

Onde:

$\delta^{13}\text{C}$ = variação em parte por mil (‰) em relação ao padrão internacional;

${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ (amostra) = relação de abundância e proporção entre os isótopos na amostra;

${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ (padrão) = relação de abundância e proporção entre os isótopos no padrão.

biomarcadores

Na análise de biomarcadores é necessário extrair o betume. Esse procedimento é realizado em um extrator do tipo Soxhlet que utiliza como solvente o diclorometano. O betume extraído é fracionado em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos em uma coluna de vidro com uma fase sólida composta de sílica gel (1/3) e alumina (2/3).

A cromatografia gasosa foi realizada em um cromatógrafo da marca Agilent (6.890 series) acoplado a um espectrômetro de massa (CG/EM). No presente estudo, foram analisados os cromatogramas para os íons de massa m/z 85, m/z 191 e m/z 217. O espectrômetro de massas do triplo quadripolo (CG/EM/EM) também foi utilizado para auxiliar na identificação de compostos específicos.

contexto geológico regional

A Bacia do Parnaíba está localizada na porção noroeste do Nordeste brasileiro, ocupando uma área com cerca de 600.000km² e atingindo espessura máxima de 3.500m no seu depocentro (Vaz *et al.*, 2007).

A bacia apresenta três feições morfoestruturais significativas: os lineamentos Pico-Santa Inês, Marajó-Parnaíba e a zona de falhas Transbrasiliana (Vaz *et al.*, 2007), sendo limitada ao norte pelo Arco Ferrer-Urbano, 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 e Feijó, 1994).

O desenvolvimento da bacia ocorreu em um estágio de estabilização da plataforma sul-americana com a deposição sobre embasamento continental (Almeida *et al.*, 2000). O início da subsidência é associado a deformações e a eventos térmicos tardios do Ciclo Brasileiro. Estudos geofísicos apontaram a existência de estruturas grabeniformes, que teriam controlado o depocentro inicial da bacia (Almeida *et al.*, 2000; Oliveira e Mohriak, 2003).

O registro sedimentar da Bacia do Parnaíba é disposto em cinco supersequências: Siluriana, Mesodevonianiana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea; essas são delimitadas por discordâncias que ocorrem em toda ou em grande parte da bacia (Vaz *et al.*, 2007).

Formação Codó

A Formação Codó abrange uma área de 170.000km², com espessura máxima de 180m (Lima e Leite, 1978), e está inserida na Supersequência Cretácea da Bacia do Parnaíba, tendo sido

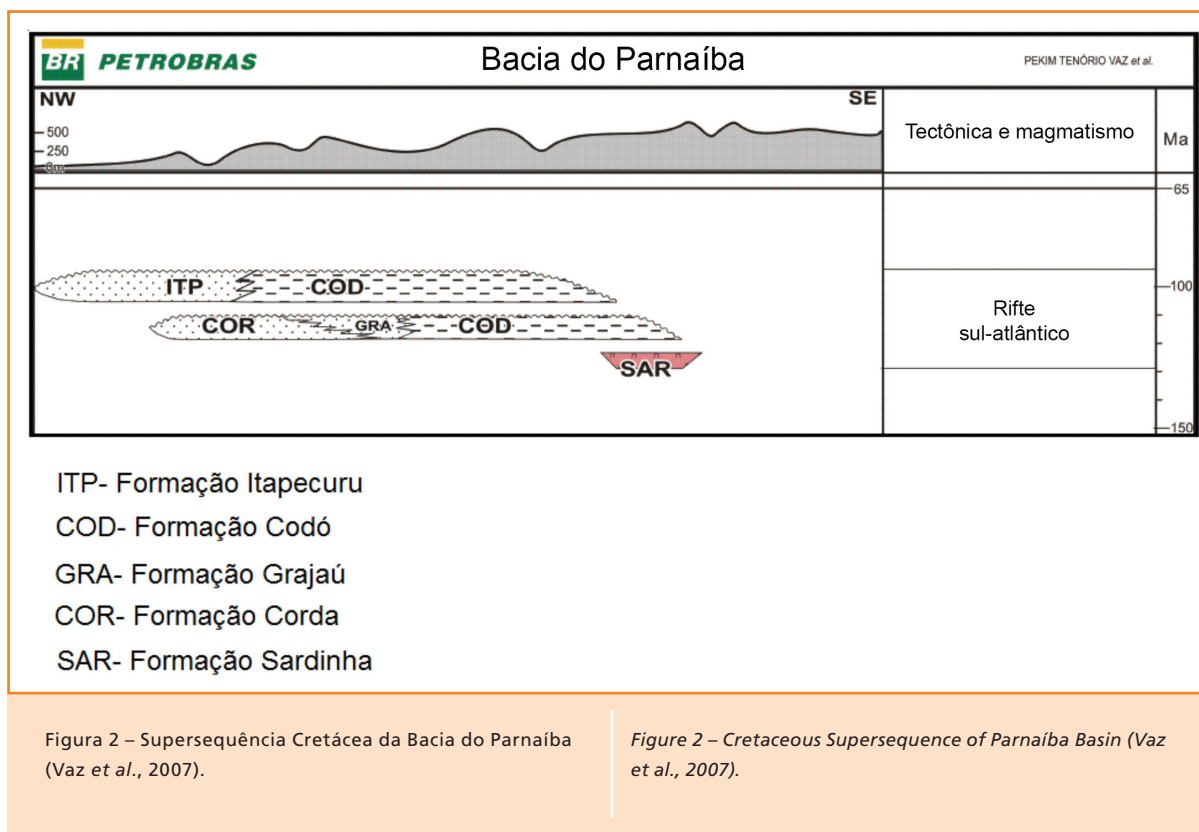


Figura 3
Unidades quimioestratigráficas e evolução paleoambiental proposta por Rodrigues (1995) para a Formação Codó no poço 1-CI-1-MA. As cinco unidades quimioestratigráficas são individualizadas segundo as características do ambiente de sedimentação. A unidade quimioestratigráfica 4 foi a que apresentou, segundo os indicadores geoquímicos, maiores condições de hipersalinidade. O termo proporção relativa está associado à abundância dos indicadores em cada unidade definida pelo autor.

Figure 3
Chemostratigraphic units and paleoenvironmental evolution proposed by Rodrigues (1995) for the Codó Formation. In the picture, the units were individualized using characteristics of the sedimentary environment. The chemostratigraphic unit 4 presented the most expressive conditions of hypersalinity. The term relative proportion is associated with the characteristics of each environment.

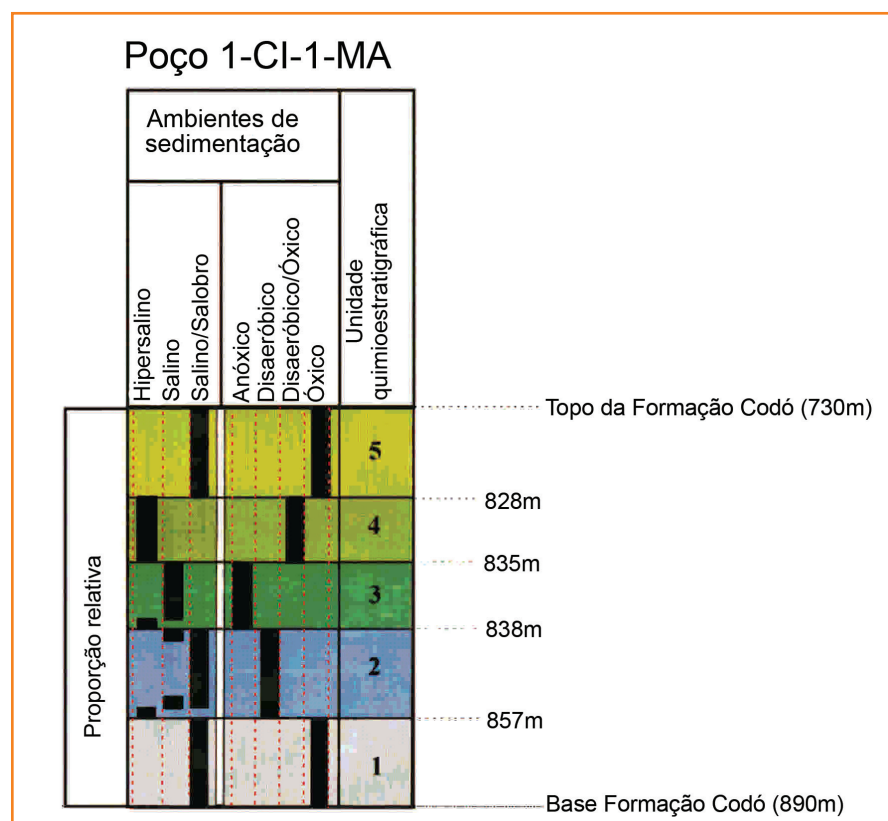
depositada no Neoplioceno/Eoalbiense (Vaz et al., 2007). Nesta formação ocorrem folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenitos, sendo frequentes níveis de sílex e estromatólitos (Vaz et al., 2007).

Segundo Góes e Rossetti (2001), a gênese dos depósitos da Formação Codó estaria diretamente ligada ao processo de separação dos continentes sul-americano e africano no Cretáceo (fig. 2).

A Formação Codó foi inicialmente dividida em três membros, com base em dados paleontológicos e variações litológicas. O membro inferior foi associado a um ambiente lagunar e marinho restrito; o membro médio a um ambiente fluviodeltaico; e o membro superior, lacustre com um evento transgressivo na base (Mesner e Wooldridge, 1964).

Uma divisão com base em parâmetros geoquímicos foi proposta por Rodrigues (1995), que utilizou dados de pirólise *Rock-Eval*, teores de carbonatos e de carbono orgânico total e aqueles derivados da matéria orgânica solúvel (cromatografia, biomarcadores e isótopos estáveis do carbono orgânico).

De acordo com dados de geoquímica orgânica, Rodrigues (1995) dividiu a Formação Codó



em cinco intervalos quimioestratigráficos (fig. 3). Segundo esse autor, a restrição do ambiente deposicional e o conseqüente aumento da taxa de evaporação foram fatores condicionantes para o aumento da salinidade. Por outro lado, a ocorrência de inundações marinhas permitiu o aumento da profundidade e estratificação da coluna d'água, melhorando as condições de preservação da matéria orgânica, principalmente para o intervalo 3 definido pelo autor.

Paz e Rossetti (2001), estudando os depósitos sedimentares próximos à cidade de Codó, identificaram três conjuntos de associações de fácies. As três associações estariam ligadas a paleoambientes lacustres sem influência marinha. Segundo os autores, as características de incursões observadas por Rodrigues (1995) no centro e norte da bacia não foram corroboradas pelas fácies descritas na borda leste. Em estudo posterior, Bahniuk *et al.* (2015) caracterizaram estromatólitos da borda oeste da Bacia do Parnaíba, interpretando-os como formados em um ambiente lacustre sem influência marinha, corroborando a hipótese de Paz e Rossetti (2001).

Mendes (2007), por meio de análise faciológica do furo 1-UN-24-PI, identificou sete associações de fácies, entre elas um sistema lacustre hipersalino (sucessão de fácies 2 e 3) cujas características passam de um sistema hipersalino para um ambiente deltaico. Além disso, o autor também aponta uma possível conexão marinha (sucessão de fácies 6).

A ingressão marinha, segundo Mendes (2007), teria ocorrido somente no topo da formação, não tendo a mesma acontecido na base da unidade, como inicialmente proposto por análises litológicas realizadas por Fernandes e Piazza (1978). Outros autores também identificaram evidências de fauna marinha na Formação Codó (Maisey, 2000; Antonioli e Arai, 2002; Arai, 2009; 2014; Lindoso *et al.*, 2013).

resultados e discussão

carbono orgânico total (COT) e pirólise *Rock-Eval*

As análises de COT do furo 1-UN-24-PI indicam valores variáveis ao longo do intervalo estudado. É possível observar, entretanto, que grande parte dos resultados apresenta valores próximos a 2%. Os níveis de enriquecimento orgânico estão bem marcados, principalmente na base do furo, onde foi registrado o maior valor de COT (~15%), bem como em torno de 137m e 149m, onde os valores atingem 11% (fig. 4).

Outros intervalos também apresentaram, ainda que de forma menos expressiva, valores de COT acima da média registrada. Os teores de enxofre oscilaram em grande parte do furo entre 0,01% e 1,2%, com dois níveis de enriquecimento, nos quais os valores se aproximam de 3% (136,80m e 177,1m).

O resíduo insolúvel (RI) apresenta um padrão de valores em torno de 80% da base do furo até 153m, onde é observada uma quebra. Após essa quebra, intercalam-se valores baixos de RI, próximos a 20%, que marcam o intervalo carbonático/evaporítico do furo. Acima de 134,60m, os valores novamente assumem um padrão com teores mais altos (~80%), demonstrando nova predominância de depósitos siliciclásticos.

Quanto aos indicadores da pirólise, percebe-se que os intervalos que apresentam o enriquecimento orgânico também apresentam valores de S_2 iguais ou superiores a 20 (mg HC/g rocha) (fig. 5). Nesses mesmos intervalos, os Índices de Hidrogênio também atingem os maiores valores ao longo de todo o furo (~600mg HC/g COT).

Acima de 136m, os valores de S_2 não apresentam variação significativa, permanecendo ao redor de 10 (mg HC/g rocha). A linearidade desse índice acompanha a mesma linearidade observada nos teores de COT. O Índice de Hidrogênio não ultrapassa valores acima de 200 (mg HC/g COT) nesse intervalo.

No diagrama do tipo Van Krevelen (IH x IO) obtido para o furo 1-UN-24-PI, as amostras encontram-se dispersas, com comportamentos variando do Tipo I/II (algal ou bacteriana) até tipo IV (matéria orgânica oxidada) (fig. 6a).

As partições da figura devem aparecer no canto superior esquerdo, em caixa baixa, dentro de um círculo e com fundo branco

Os dados de Tmax apontaram a baixa evolução térmica do querogênio, não tendo nenhuma amostra apresentado valores superiores a 435°C. A avaliação do furo 1-UN-37-PI também aponta

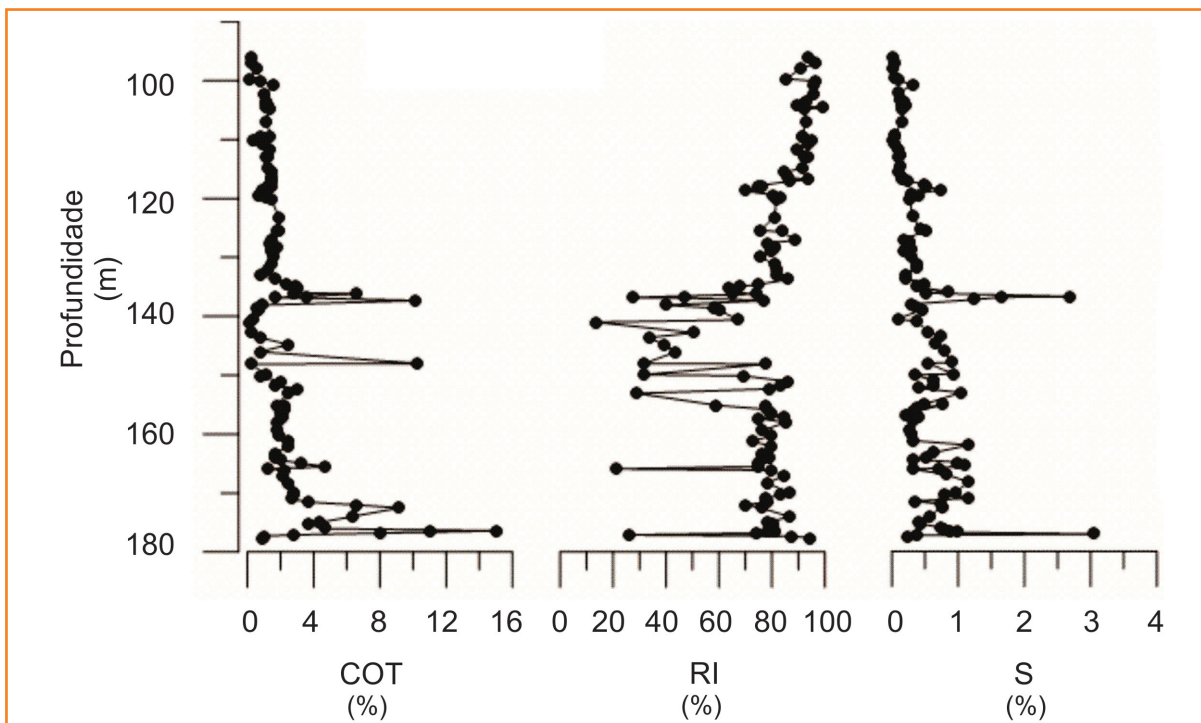


Figura 4 – Teores de COT, resíduo insolúvel (RI) e enxofre total (S) para o furo 1-UN-24-PI. Os maiores valores de carbono orgânico total foram encontrados em 178m. Entre 135m e 150m ocorrem picos de COT que chegam a atingir 10%.

Figure 4 – Levels of TOC, insoluble residue (IR) and total sulfur for 1-UN-24-PI borehole. The highest total organic carbon values were found at 178m. Between 135m and 150m there are TOC peaks that reach 10%.

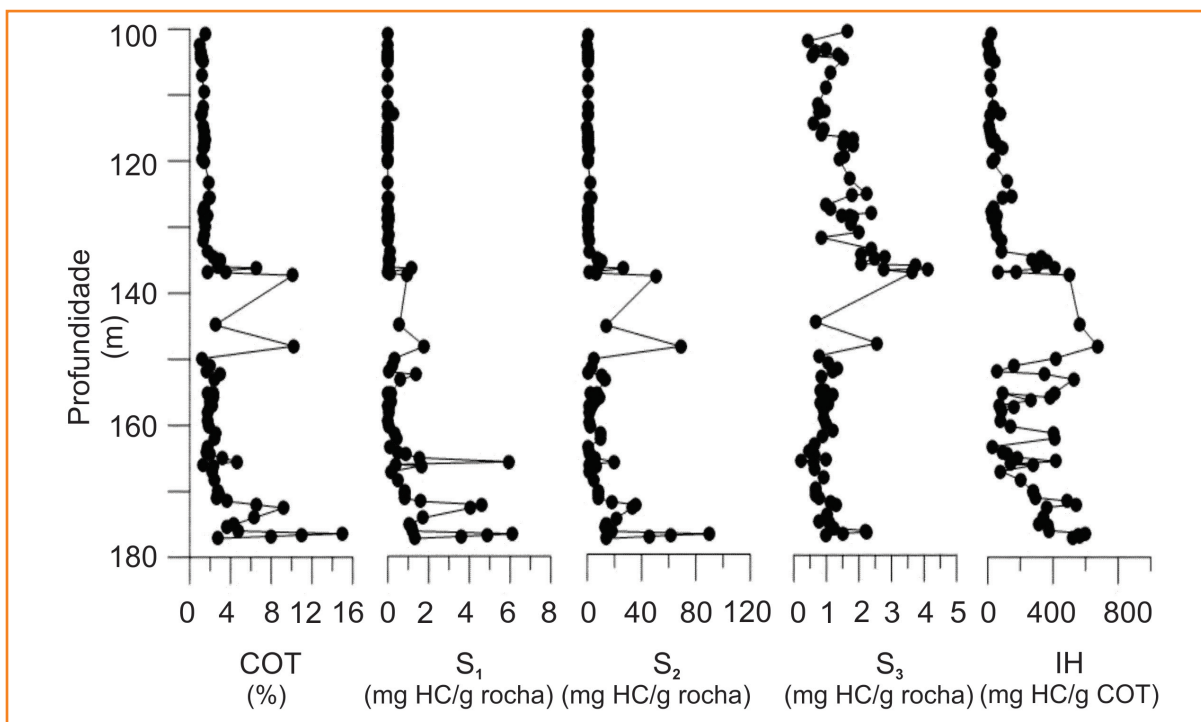


Figura 5 – Teores de COT e valores obtidos por meio da pirólise Rock-Eval. Os maiores valores do índice de hidrogênio coincidem exatamente com os picos de carbono orgânico total.

Figure 5 – Total organic carbon (TOC) and Rock-Eval pyrolysis parameters. The highest hydrogen indexes correspond exactly to the highest organic carbon peaks.

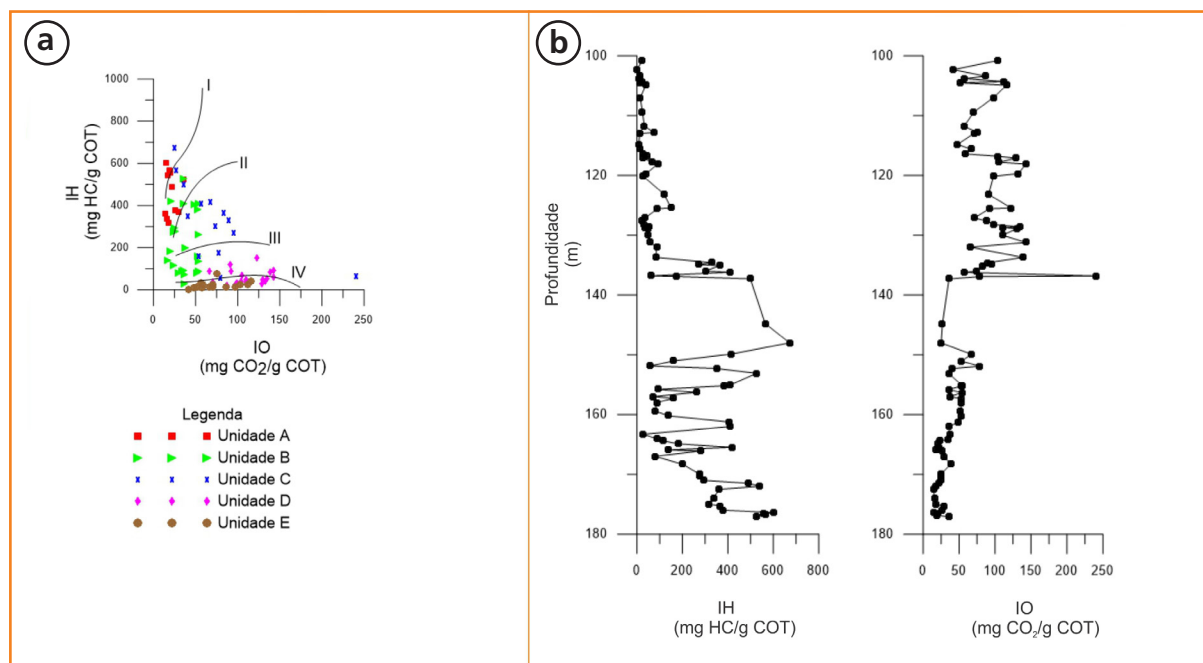


Figura 6 - (a) Diagrama do tipo Van Krevelen para as amostras do furo 1-UN-24-PI; (b) - índices de hidrogênio e oxigênio para as amostras do furo 1-UN-24-PI.

Figure 6 - (a) Van Krevelen type diagram for 1-UN-24-PI borehole; (b) hydrogen and oxygen indexes for 1-UN-24-PI borehole.

baixa maturação térmica, com valores de Tmax inferiores a 430°C.

isótopos estáveis de carbono orgânico

Isótopos estáveis de carbono orgânico são extremamente úteis no auxílio da caracterização das possíveis fontes da matéria orgânica preservadas na rocha. A composição isotópica do carbono de qualquer composto orgânico sintetizado depende: da fonte de carbono utilizado; dos efeitos isotópicos relacionados à assimilação do carbono pelo organismo; dos efeitos isotópicos associados ao metabolismo e biossíntese; e do comportamento do carbono em nível intracelular (Hayes, 1993).

Desta forma, as plantas superiores que utilizam o ciclo C3 para fixação de carbono apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos a -27(‰) (Meyers, 1997). Por sua vez, as algas de água doce utilizam o CO_2 dissolvido no corpo aquoso que se encontra em equilíbrio com o CO_2 atmosférico. Assim, de forma geral, a matéria orgânica proveniente de algas de água doce não apresenta grandes variações isotópicas quando comparadas com a matéria orgânica

terrestre localizada ao redor do corpo aquoso (Meyers, 1997). Por outro lado, a matéria orgânica marinha apresenta valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de -20(‰) (Meyers, 1997). A caracterização, entretanto, de rochas marinhas do Cretáceo aponta composições isotópicas mais negativas (-26 a -28‰) quando comparadas a valores encontrados em material orgânico marinho mais recente (Mioceno, Holoceno) e ao fitoplâncton marinho moderno (Dean *et al.*, 1986). Nesse sentido, é possível que as excursões negativas observadas no furo estejam associadas a este tipo de matéria orgânica.

As mudanças paleoambientais também podem ficar registradas isotopicamente. Em ambientes restritos, por exemplo, onde pode ocorrer a instalação de sequências evaporíticas, o balanço hídrico negativo gerado pelo aumento da restrição e da taxa de evaporação gera a redução da concentração de CO_2 dissolvido, gerando uma assinatura isotópica positiva (Raven e Johnston, 1991; Freeman e Hayes, 1992; Hayes, 1993). O aumento da bioprodutividade primária também pode gerar um enriquecimento em $\delta^{13}\text{C}$ (Hollander e McKenzie, 1991; Hollander *et al.*, 1993; Meyers e Ishiwatari, 1993).

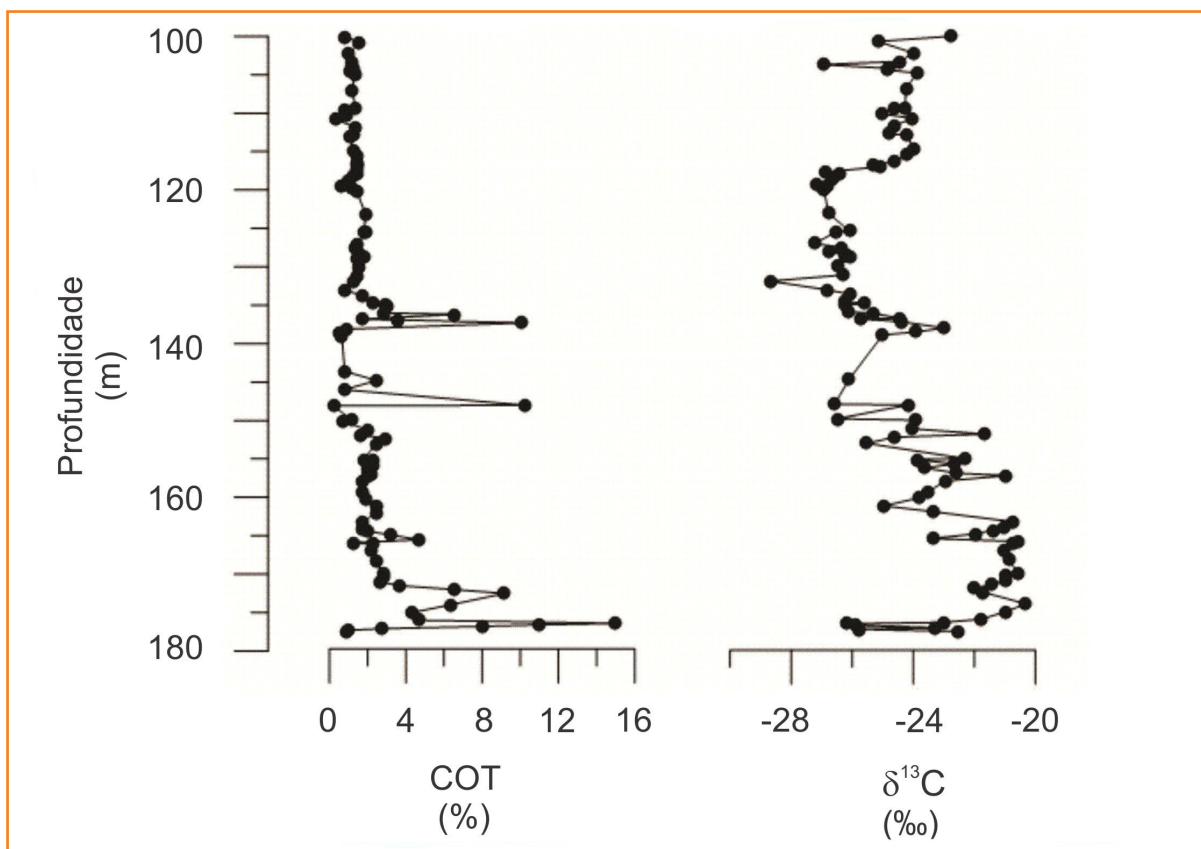


Figura 7 – Teores de COT e respectivos valores dos isótopos estáveis de carbono orgânico. Os maiores valores de COT apresentaram valores isotópicos mais negativos, indicando possível influência marinha na sedimentação.

Figure 7 – TOC and the respective values of stable isotopes of Organic Carbon. The highest TOC values showed the most negative isotopic values, indicating possible marine influences in sedimentation.

No furo analisado, observa-se que os principais eventos de enriquecimento orgânico (altos teores de COT) estão associados a valores isotópicos negativos (177m, 148m e 137m) (fig. 7).

Em 160m, observam-se ciclos de positividade isotópica de maior frequência, que possivelmente estão associados ao balanço hídrico negativo gerado pelo aumento da restrição ambiental e taxa de evaporação, levando a uma redução da concentração de CO₂ dissolvido. O registro de finas lâminas de gipsita intercaladas aos folhelhos neste intervalo corrobora tal interpretação.

interpretação quimioestratigráfica

A análise conjunta dos indicadores geoquímicos permitiu individualizar cinco intervalos quimioestratigráficos para o furo 1-UN-24-PI (fig. 8).

O intervalo basal A foi o que apresentou maiores valores de COT e com o comportamento da matéria orgânica variando entre o Tipo I/II, segundo o diagrama de Van Krevelen modificado (fig. 6a). Na base desse intervalo, a excursão isotópica negativa, concordante com os valores descritos para matéria orgânica marinha no Cretáceo, e os altos índices de hidrogênio podem representar o registro de uma incursão marinha com a deposição do maior pacote de folhelho papiráceo registrado em todo o furo 1-UN-24-PI.

A avaliação dos indicadores moleculares esteranos (m/z 217) e hopanos (m/z 191) para as amostras com valores isotópicos negativos dessa unidade mostra uma abundância significativamente maior do primeiro em relação ao segundo (esteroano/hopano = 5,1). Segundo Peters (2005), razões esteranos/hopanos maiores que 1 são características de matéria orgânica marinha (fig. 9a).

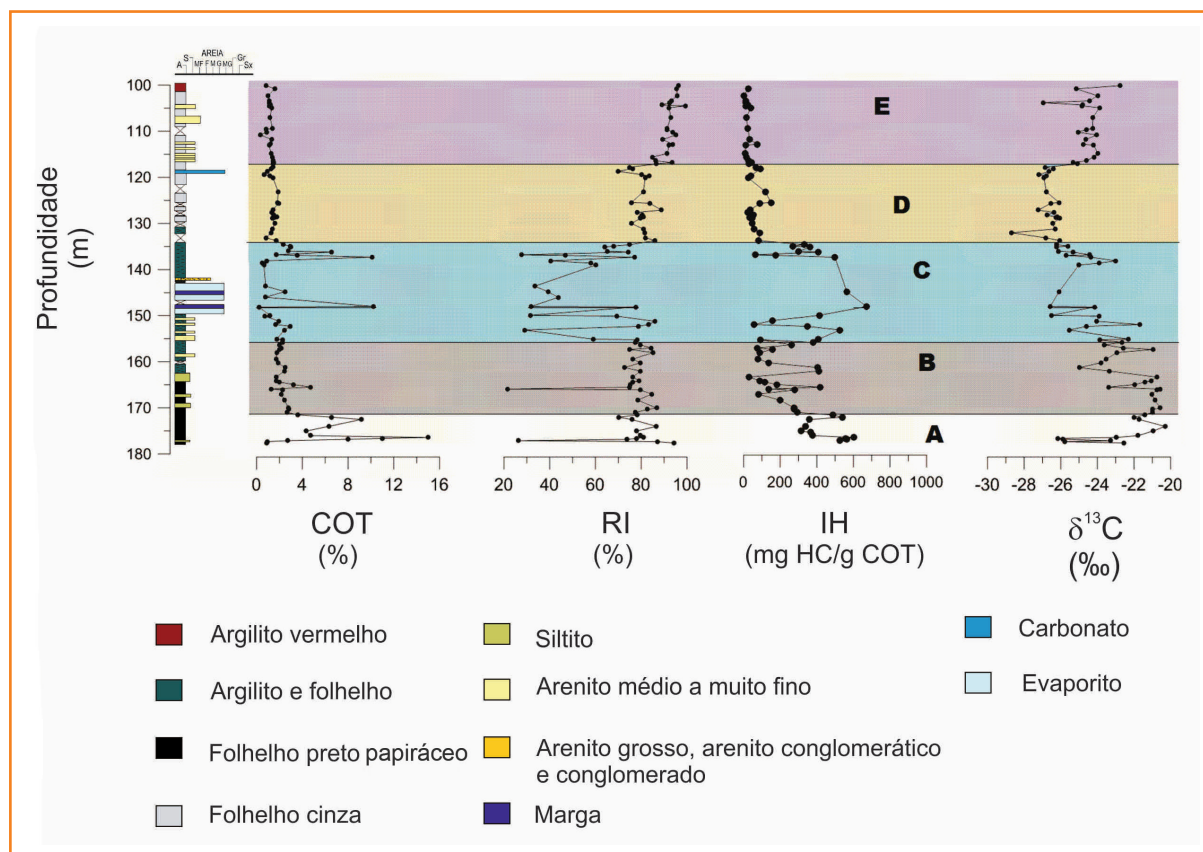


Figura 8 – Intervalos quimioestratigráficos definidos para o furo 1-UN-24-PI. Os cinco intervalos quimioestratigráficos foram definidos com base na avaliação integrada dos dados geoquímicos (COT, RI, IH e $\delta^{13}\text{C}$). Os intervalos A e C foram os que apresentaram os maiores valores de carbono orgânico total.

Figure 8 – Chemostratigraphic units defined for borehole 1-UN-24. The five Chemostratigraphic units were defined based on an integrated evaluation of geochemical data (TOC, IR, HI and $\delta^{13}\text{C}$). Units A and C present the highest Total Organic Carbon values.

Mendes (2007), ao estudar o furo UN-24-PI, caracterizou, na mesma profundidade, uma superfície transgressiva que, segundo o autor, evidencia o afogamento súbito de um sistema fluvial e fluviodeltaico.

Incurções marinhas nas bacias interiores foram relatadas anteriormente por outros autores. Antonioli (2001), por meio da identificação de dinoflagelados da Ecozona *Subtilisphaera*, aponta uma invasão marinha aptiana que teria ocorrido de oeste para leste.

No intervalo B, os indicadores geoquímicos apontam uma sedimentação na qual a contribuição de influxo terrestre pode ter provocado a diluição da matéria orgânica de origem marinha. Os menores teores de COT e menores índices de hidrogênio apontam mudanças no paleoambiente, e a caracterização, segundo o diagrama de Van Krevelen

modificado, indica o comportamento da matéria orgânica, em sua maior parte, para Tipo II/III (figs. 6a e 6b). Pequenos ciclos de positividade isotópica podem ser reflexos das variações da concentração de CO_2 dissolvido, relacionadas ao início do ciclo de condições ambientais restritas.

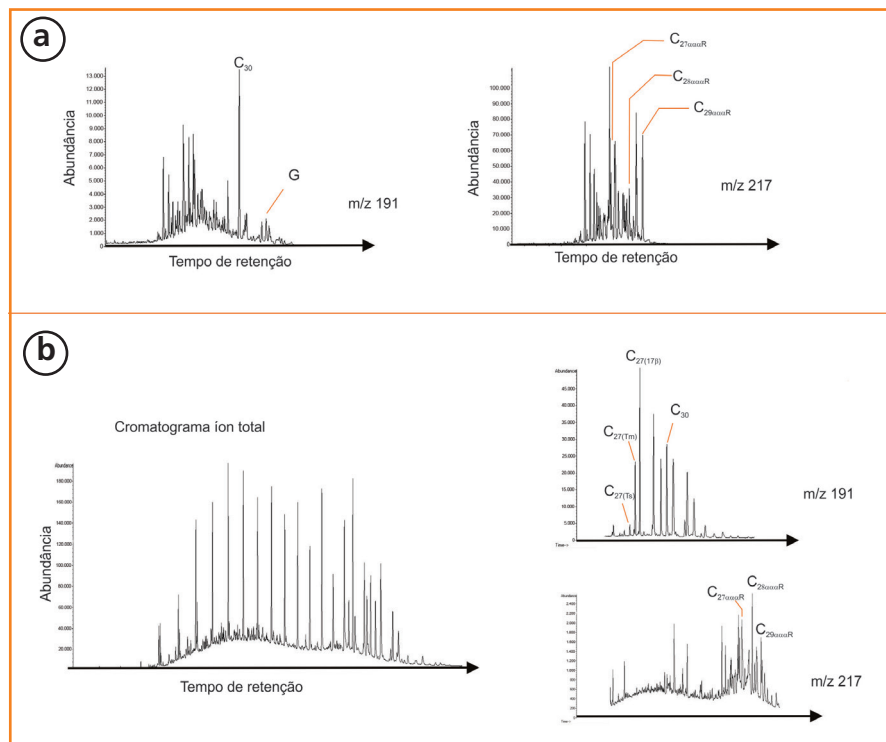
O intervalo C é marcado pela quebra nos valores do resíduo insolúvel (RI), demonstrando uma condição mais favorável à deposição de carbonatos em condições rasas. Na base do mesmo, observamos ainda uma negativação isotópica, com aumento na frequência dos ciclos de positividade. Neste intervalo, ocorre o principal registro evaporítico da formação. No topo dessa unidade, a deposição de folhelhos e argilitos indica uma retomada na condição de menor restrição ambiental (fig. 8). Os teores de COT chegam a atingir valores ao redor de 11%, com excursão isotópica negativa e valores

de IH entre 350mg e 450mg HC/g COT, indicando possivelmente uma nova incursão marinha. A razão esterano/hopano encontrada no topo da unidade é igual a 2,75, que é característica de matéria orgânica marinha (Peters, 2005). A quebra isotópica observada nessa unidade é coerente com o arcabouço estratigráfico proposto por Mendes (2007), que identifica uma superfície de descontinuidade no mesmo intervalo (fig. 8).

A caracterização organocomposicional do furo 1-UN-24-PI, realizada por Azevedo (2013), identificou cistos de dinoflagelados do gênero *Subtilasphaera* (microplâncton marinho) em amostras de profundidades correspondentes ao topo da unidade C, corroborando os dados geoquímicos e isotópicos obtidos no presente estudo.

No intervalo D os valores de COT e IH são menores que no intervalo anterior. A matéria orgânica dessa unidade apresentou comportamento do Tipo III, segundo o diagrama de Van Krevelen modificado (figs. 6a e 6b). Os valores isotópicos apresentam padrão homogêneo, com valores em torno de -26(‰). Essa unidade parece marcar o fim de um grande ciclo de negativação isotópica que começa em torno de 170m e vai até 117m (fig. 8). A excursão isotópica negativa é possivelmente reflexo da composição marinha da matéria orgânica. Tal fato é corroborado pela predominância, em amostras dessa unidade, dos indicadores moleculares esteranos sobre hopanos, sendo que entre os esteranos predomina o $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$, podendo estar relacionado a fitoplâncton marinho (Huang e Meinschein, 1979).

No intervalo E foram observados os menores valores de COT e IH de toda a seção estudada. A caracterização por meio do diagrama do tipo Van Krevelen aponta um comportamento da matéria orgânica do Tipo IV, oxidada. Os valores isotópicos registram uma quebra que marca o limite das unidades D e E, onde os valores passam a alcançar ao redor de -24(‰). Tal mudança no padrão isotópico pode ser reflexo da mudança da composição da matéria orgânica. A presença de alcanos lineares ímpares de alto peso molecular, de hopanos indicadores de vegetais terrestres, e a predominância do esterano $C_{28}\alpha\alpha\alpha R$ (fig. 9b) sugerem que possa ter ocorrido influxo de matéria orgânica continental (Huang e Meinschein, 1979; Peters, 2005). Esses indicadores moleculares sugerem, assim, o estabelecimento de um sistema com pouca ou nenhuma influência marinha, propício à presença de algas



lacustres (fig. 9b). O registro de intercalações arenosas no intervalo E, juntamente com os indicadores geoquímicos, corrobora essa hipótese.

biomarcadores e hypersalinidade

A análise dos dados isotópicos permitiu o reconhecimento de ciclos de positivação isotópica (fig. 10).

Em trabalho anterior, Rodrigues *et al.* (2010), ao estudarem a Formação Irati na Bacia do Paraná, correlacionaram a aguda positivação isotópica observada entre 95m e 108m do furo FP-07 com as mudanças de condições marinhas normais para situações de ampla anoxia e alta salinidade do meio, marcando o início da deposição dos folhelhos do Membro Assistência (fig. 11). Esta positivação, segundo o autor, marca a passagem de um ambiente marinho aberto (mais negativo) para uma condição mais restrita (mais positivo). Embora de idades distintas, da mesma forma como observado para a Formação Irati, na Formação Codó, no furo 1-UN-24-PI, nota-se que em torno de 177m os valores isotópicos de $\delta^{13}C$ passam de -26(‰) para -20(‰). Assim, infere-se que as condições paleoambientais da Formação Codó guardam similaridade com as da Formação Irati.

Figura 9

(a) – Fragmentogramas relativos aos terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217), profundidade = 176,40m. $C_{30} = C_{30\alpha\beta}$ hopano; G = gamacerano; $C_{27\alpha\alpha\alpha R}$, $C_{28\alpha\alpha\alpha R}$, $C_{29\alpha\alpha\alpha R}$ = esteranos regulares; (b) cromatograma ion total, terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217), profundidade = 100,8m. $C_{27(Ts)} = C_{27}$ trisnorneohopano, $C_{27(Tm)} = C_{27}$ trisnorhopano, $C_{27(17\beta)} = C_{27}$ 17β Trisnorhopano.

Figure 9

(a) – Terpanes (m/z 191) and steranes (m/z 217), depth 176.40m. $C_{30} = C_{30\alpha\beta}$ hopane; G = gammacerane; $C_{27\alpha\alpha\alpha R}$, $C_{28\alpha\alpha\alpha R}$, $C_{29\alpha\alpha\alpha R}$ = regular steranes; (b) total ion chromatogram, terpanes (m/z 191) and steranes (m/z 217), depth = 100.8m. $C_{27(Ts)} = C_{27}$ norneohopane, $C_{27(Tm)} = C_{27}$ Trisnorhopane, $C_{27(17\beta)} = C_{27}$ 17β Trisnorhopane.

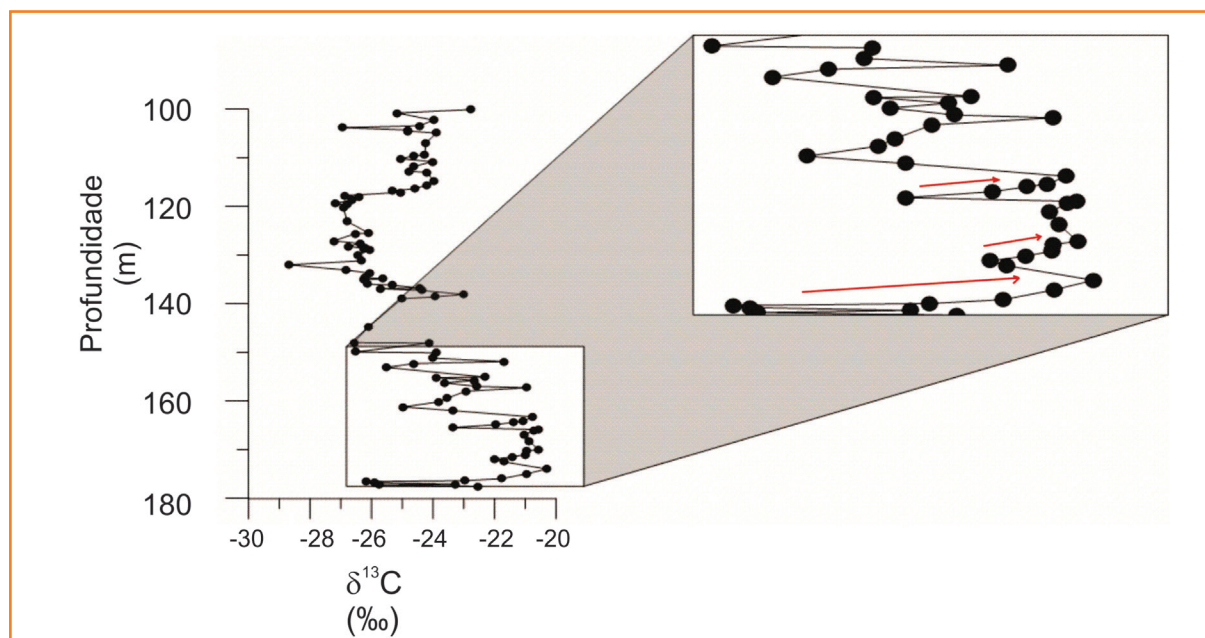


Figura 10 – Variação isotópica observada como reflexo do balanço hídrico negativo ocorrendo em ambiente restrito. As setas vermelhas indicam os ciclos de positivação isotópica possivelmente resultantes da redução da concentração de CO_2 dissolvido, como resposta ao aumento da salinidade e temperatura do ambiente deposicional. A bioprodutividade primária também pode ter influenciado na geração dos ciclos de positivação.

Figure 10 – Isotopic variation observed because of negative hydric balance occurring in a restricted environment. Red arrows indicate isotopic positivation cycles due to reduction of dissolved CO_2 in the water body, as a response to increase in salinity, temperature and bioproduction.

Com base na definição desses ciclos foram selecionadas quatro amostras para o estudo de biomarcadores com o objetivo de reconhecer indicadores de hipersalinidade do meio, privilegiando a discussão das amostras onde esta condição é mais acentuada (tabela 1).

Os biomarcadores, ou fósseis geoquímicos, são moléculas oriundas de organismos vivos no qual parte da estrutura química se encontra ainda preservada, fornecendo informações sobre o paleoambiente. Entre os inúmeros biomarcadores, a identificação de alguns compostos específicos auxilia na caracterização da hipersalinidade, entre eles os isoprenoides pentametilicosano ($i\text{-C}_{25}$) e esqualano ($i\text{-C}_{30}$), além do terpano gamacerano (Peters, 2005). Os isoprenoides pristano e fitano também podem fornecer informações sobre a salinidade do paleoambiente (Albrecht *et al.*, 1976; Volkman e Maxwell, 1986; Ten Haven *et al.*, 1987).

A identificação dos isoprenoides pentametilicosano ($i\text{-C}_{25}$) e esqualano ($i\text{-C}_{30}$) podem indicar a atividade de *archaebacteria* halofílicas (Fu *et al.*,

1986; Ten Haven *et al.*, 1986). Estudos posteriores apontaram a presença de tais compostos em ambientes hipersalinos (Mello e Maxwell, 1990; Mello *et al.*, 1993; Mello *et al.*, 1995; Schwark *et al.*, 1998).

A presença do terpano gamacerano pode indicar a estratificação da coluna da água por salinidade ou temperatura (Schoell *et al.*, 1994) derivada da produção de seu precursor tetrahimanol em zonas anaeróbicas (Ten Haven *et al.*, 1989). O tetrahimanol é um triterpeno encontrado em algumas espécies de protozoários (Mallory *et al.*, 1963).

O pristano e o fitano são isoprenoides oriundos da mesma molécula precursora, o fitol. As condições do meio, entretanto, determinam qual molécula será gerada. Em meio oxidante, o fitol, em função do O_2 dissolvido na água, dará origem preferencialmente ao pristano (Peters, 2005). Em meio redutor, a presença de H_2S favorece a formação de fitano. Sendo assim, relações de fitano maiores que pristano podem indicar condições de anoxia (Waples e Machihara, 1991).

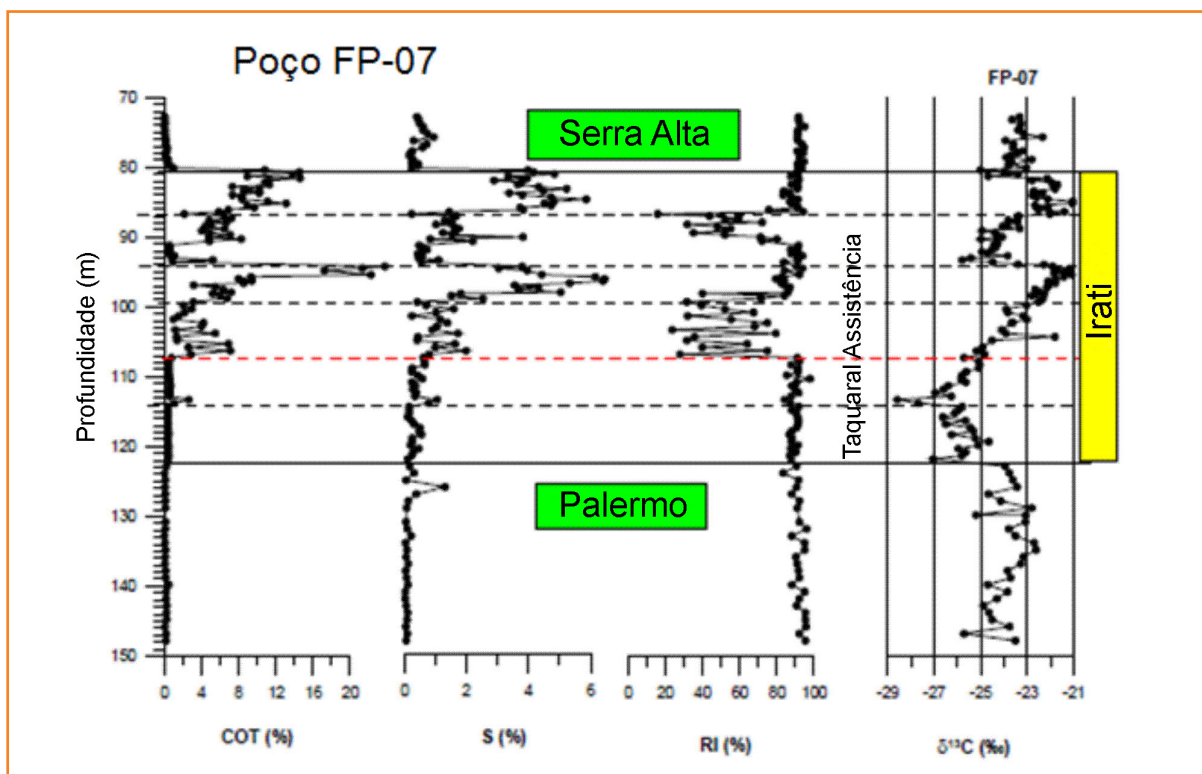


Figura 11 – Teores de COT, enxofre, resíduo insolúvel e isótopos estáveis de carbono orgânico em poço da Bacia do Paraná, Sul do Brasil (Rodrigues *et al.*, 2010). A positividade isotópica observada, marcando a deposição dos folhelhos do Membro Assistência, indica a mudança de salinidade do meio.

Figure 11 - Levels of TOC, Sulfur, Insoluble Residue and stable isotopes of organic carbon in a Paraná Basin borehole, southern Brazil (Rodrigues *et al.*, 2010). The isotopic positivation observed, marking the deposition of Assistance Member shales, indicates changes in salinity of the environment.

Tabela 1

Dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e as razões entre gamacerano e C₃₀ hopano e os isoprenoides pristano e fitano.

Table 1

Total organic carbon data (TOC), insoluble residue (IR), hydrogen index (HI), and the ratios of gamacerano / C₃₀ hopane and the isoprenoids pristane/phytane.

Em ambientes hipersalinos, atribui-se o decréscimo da razão pristano/fitano à expressiva presença de bactérias haloterantes, contendo elevada abundância do lipídio fitanil (Albrecht *et al.*, 1976; Volkman e Maxwell, 1986; Ten Haven *et al.*, 1987).

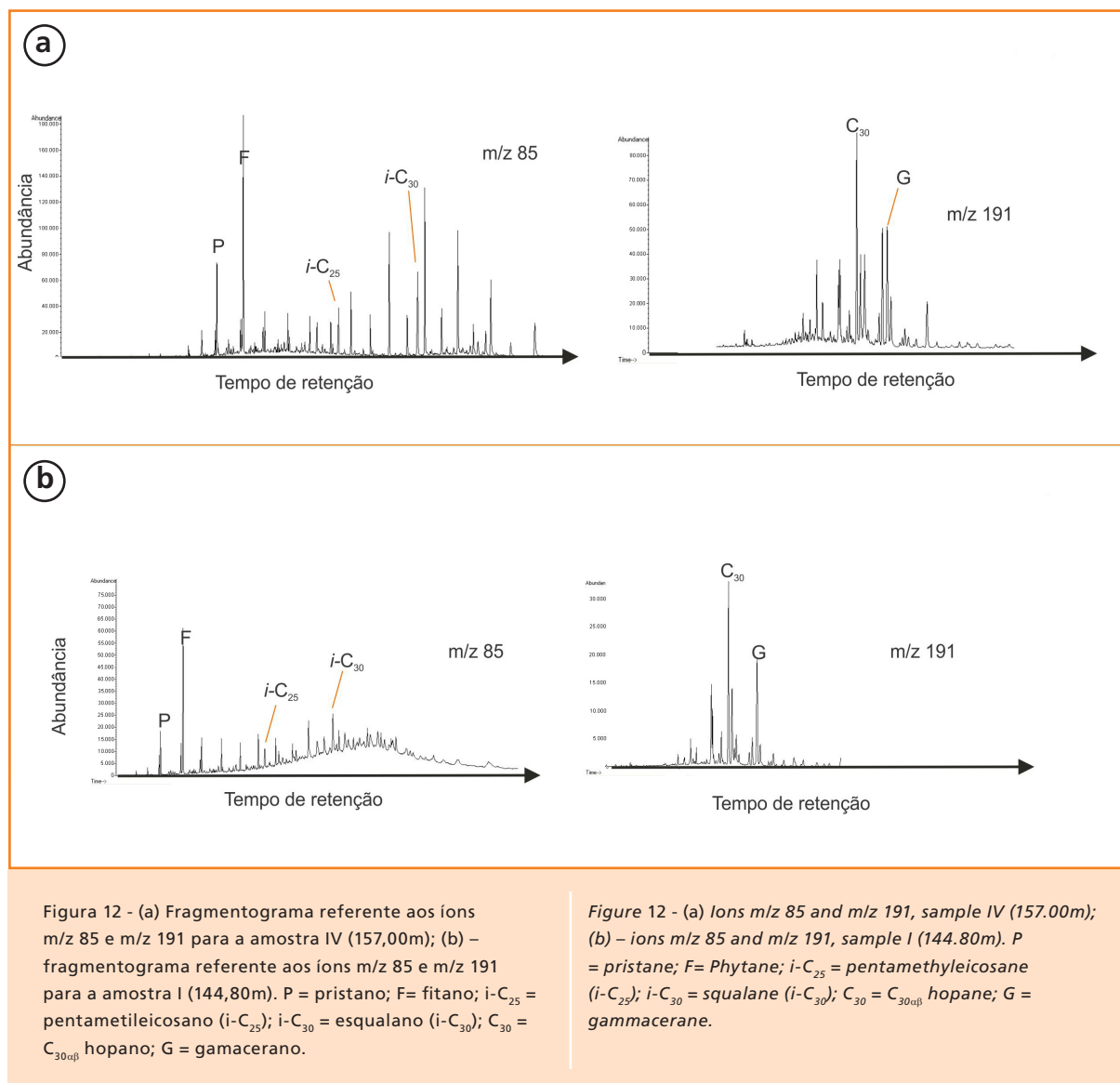
Nas quatro amostras analisadas (I, II, III e IV) para o furo 1-UN-24-PI, os isoprenoides pentametilicosano (i-C₂₅) e esqualano (i-C₃₀) foram identificados a partir da análise do íon m/z 85. A identificação desses compostos aponta a possível atividade de *archaeobacterias* halofílicas no paleoambiente, sendo o aumento da concentração

desses isoprenoides geralmente associado às condições hipersalinas (Peters, 2005).

O terpano gamacerano também foi identificado nas quatro amostras analisadas, a partir do íon m/z 191. A presença desse indicador aponta condições de estratificação do corpo aquoso devido a salinidade e/ou temperatura, bem como o estabelecimento de condições anóxicas no meio.

As razões pristano/fitano para todas as amostras analisadas foram menores que 1. A predominância do isoprenoide fitano sobre o pristano pode ser resultante das condições anóxicas do

Amostra	Profundidade (metros)	COT (%)	RI (%)	IH (mg HC/g COT)	G/C ₃₀	P/F
I	144,8	2,4	39,0	564,4	0,55	0,2
II	148,0	10,2	32,0	672,6	0,4	0,9
III	152,3	2,9	79,0	350,3	0,8	0,3
IV	157,00	2,1	84,0	73,1	0,56	0,3



meio. A baixa maturação térmica, entretanto, pode influenciar também essa proporção, uma vez que a mesma pode ser alterada pela liberação de precursores durante a degradação térmica (Koopmans *et al.*, 1999). Outra possibilidade é que compostos oriundos de *archaeobacterias* e/ou bactérias também possam ter contribuído com moléculas precursoras do pristano e fitano (Peters, 2005).

Na amostra I, a presença dos isoprenoides pentameteicosano (i-C₂₅) e esqualano (i-C₃₀) sugere um paleoambiente hipersalino (fig. 12-A). O terpano gamacerano, presente em alta abundância, pode ser resultante da alta produção do seu precursor, o tetrahimanol. O aumento da produção desse último pode estar associado à expansão de protozoários halofílicos no paleoambiente durante

os processos de estagnação do corpo aquoso, gerados pelo processo de salinização.

Ainda na amostra I, a análise a partir das massas específicas (EM/EM) dos compostos que fragmentam no íon 217m/z permitiu avaliar a série dos esteranos na mesma. Entre os esteranos, os C₃₀ são indicadores característicos para a identificação de paleoambientes marinhos (Moldowan, 1984), sendo rara a sua ocorrência e abundância (Rohrssen *et al.*, 2015). Tal fato e a coeluição com outros compostos dificultam sua identificação. A análise das transições com a ocorrência de esteranos e diasteranos, entretanto, sugere que tal composto esteja presente na amostra analisada (figs. 13a e 13b).

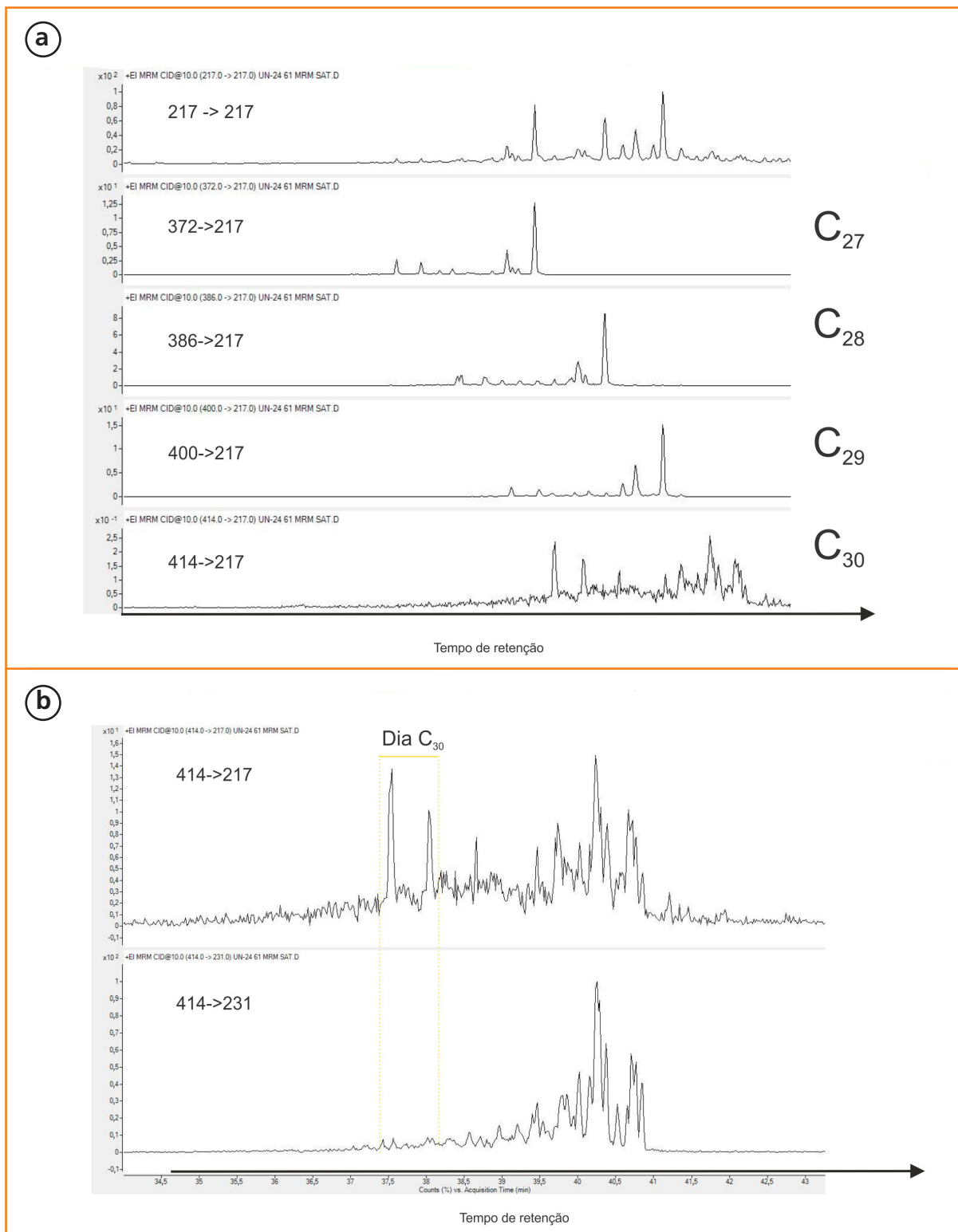


Figura 13 - (a) Série regular dos esteranos (profundidade = 144,80m); (b) possível ocorrência de C_{30} diasteranos, reforçando a possibilidade da ocorrência do C_{30} esterano (profundidade = 144,80m). Apesar de ocorrer em baixa proporção, a presença desse esterano está associada a moléculas biológicas lipídicas provenientes de organismos marinhos, sendo um indicador geoquímico marinho.

Figure 13 - (a) Regular steranes (depth = 144.80m; (b) identification of C_{30} diasteranes, reinforce the presence of C_{30} esterane (depth = 144.80m). Even if the occurrence is in low proportion, the presence of this sterane is associated with lipid biological molecules from marine organisms, being a marine geochemical indicator.

Na amostra IV (157,00m), alta proporção dos isoprenoides pentametilicosano (i-C₂₅) e esqualano (i-C₃₀) e a presença de gamacerano ainda apontam um ambiente hiposalino (fig. 12b).

modelo deposicional

Com base no estudo realizado, o melhor modelo para explicar a deposição da Formação Codó talvez esteja baseado no conceito inicialmente proposto por Rezende e Pamplona (1970). Estudando as bacias naquela região, os autores propuseram a existência de uma bacia epicontinental do Maranhão, de natureza marinha restrita. A interpretação dada por Rodrigues (1995) também apontou um ambiente deposicional restrito, onde a contribuição marinha foi evidenciada por meio de dados geoquímicos, entre eles a presença marcante de C₃₀ esteranos (C30-24n-propilcolestano) e do dinoesterano (C30 4-metilcolestano). Essa interpretação para o modelo deposicional não condiciona a individualização da Sequência Cretácea como uma nova bacia deposicional, associando a mesma ao último ciclo sedimentar da Bacia do Parnaíba.

Em estudo anterior, Mendes (2007), por meio de uma análise estratigráfica, encontrou bivalves em um intervalo muito restrito no topo do poço 1-UN-24-PI. Esses estavam associados a conchas de ostracodes e pelecípodes que apresentavam precipitação de carbonatos com franjas de isópacos marinhos em torno de suas carapaças. Essa, segundo o autor, é a única evidência faciológica da presença de um ambiente marinho na Formação Codó. O autor propõe um modelo de lago que apresenta, em determinado momento, características litorâneas em um sistema lagunar.

Azevedo (2013), por meio de estudos palino-faciológicos e biomarcadores que utilizam amostras do furo 1-UN-24-PI, caracterizou o sistema deposicional da Formação Codó como lacustre com incursões marinhas.

No presente estudo, propõe-se que a deposição da Formação Codó tenha ocorrido em um modelo de golfo em condições semiáridas, onde, em função das variações climáticas ocorridas no Cretáceo e da variação relativa do nível do mar, ocorreram períodos de restrição ambiental gerando balanços hídricos negativos que resultaram na deposição dos evaporitos.

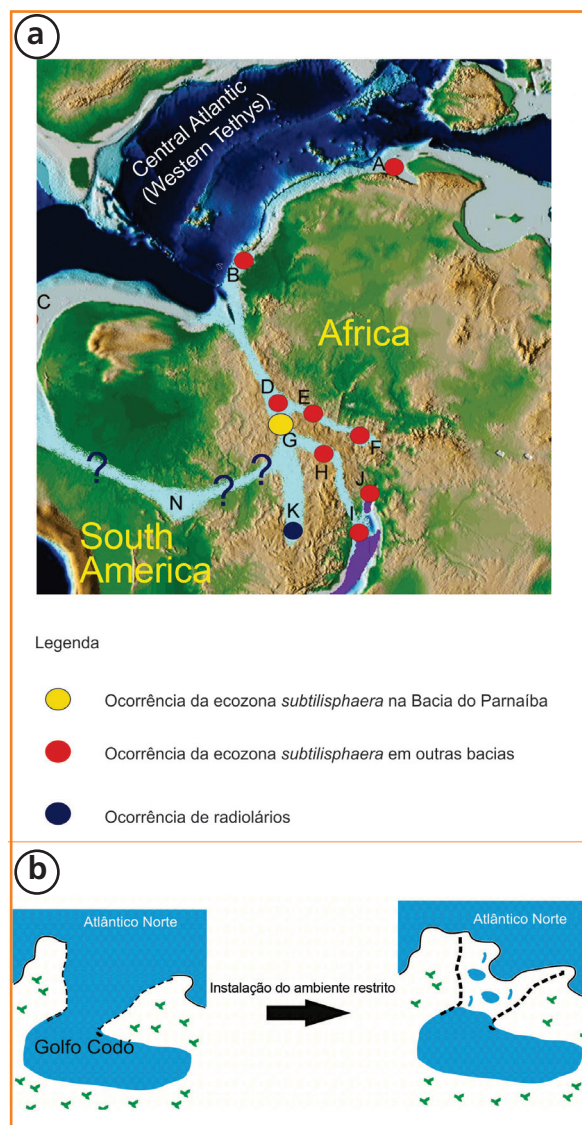


Figura 14 - (a) Incursão marinha que teria ocorrido nas bacias de São Luís, Parnaíba, Araripe e Sergipe (Arai, 2009; 2014). Os pontos em vermelho e as letras representam a ocorrência da Ecozona Subtilisphaera em diferentes bacias e em amarelo (letra G) na Bacia do Parnaíba (Arai, 2014); (b) modelo do Golfo Codó proposto no presente estudo; após a incursão marinha teria ocorrido a instalação de um ambiente restrito.

Figure 14 - (a) Seaway path that would have occurred in São Luís, Parnaíba, Araripe and Sergipe basins (Arai, 2009). Red dots represent the occurrence of the ecozone Subtilisphaera in different basins, as the yellow dot represents the occurrence in Parnaíba basin (Arai, 2014); (b) model for the "Codó Gulf" proposed in this study; after the marine incursion, there would have been an environmental restriction.

Desse modo, não se trata de um ambiente francamente marinho, mas, sim, de incursões marinhas que podem ter atingido grandes porções do continente. Esse modelo também é suportado por estudos anteriores, segundo os quais durante o Aptiano/Albiano um seaway vindo do norte (Mar de Tethys) teria atingido a Região Nordeste do Brasil, estando o registro de tal incursão preservado nas bacias de São Luís, Parnaíba, Araripe, Tucano, Sergipe e Camamu (Arai, 2014). Períodos de conectividade entre as bacias do Parnaíba, Araripe e Sergipe-Alagoas no início do Cretáceo também são sugeridos por Lindoso *et al.* (2016). Com base nas evidências que apontam que a influência marinha não está restrita à Bacia do Parnaíba, tendo

afetado uma ampla extensão do continente, o termo golfo talvez seja mais apropriado em relação a laguna ou lago. A presença de material orgânico derivado de vegetais terrestres não impossibilita tal interpretação para a Formação Codó, tampouco condiciona a deposição a um contexto lacustre. Material orgânico derivado de vegetais terrestres é encontrado, por exemplo, em sedimentos do Golfo do México (Hedges e Parker, 1976). O caminho inicial do “Golfo Codó” poderia ser o mesmo descrito por Arai (2009; 2014) (fig. 14).

Após a instalação do Golfo, as variações do nível de base associadas à alta taxa de evaporação teriam controlado as condições de restrição do ambiente.

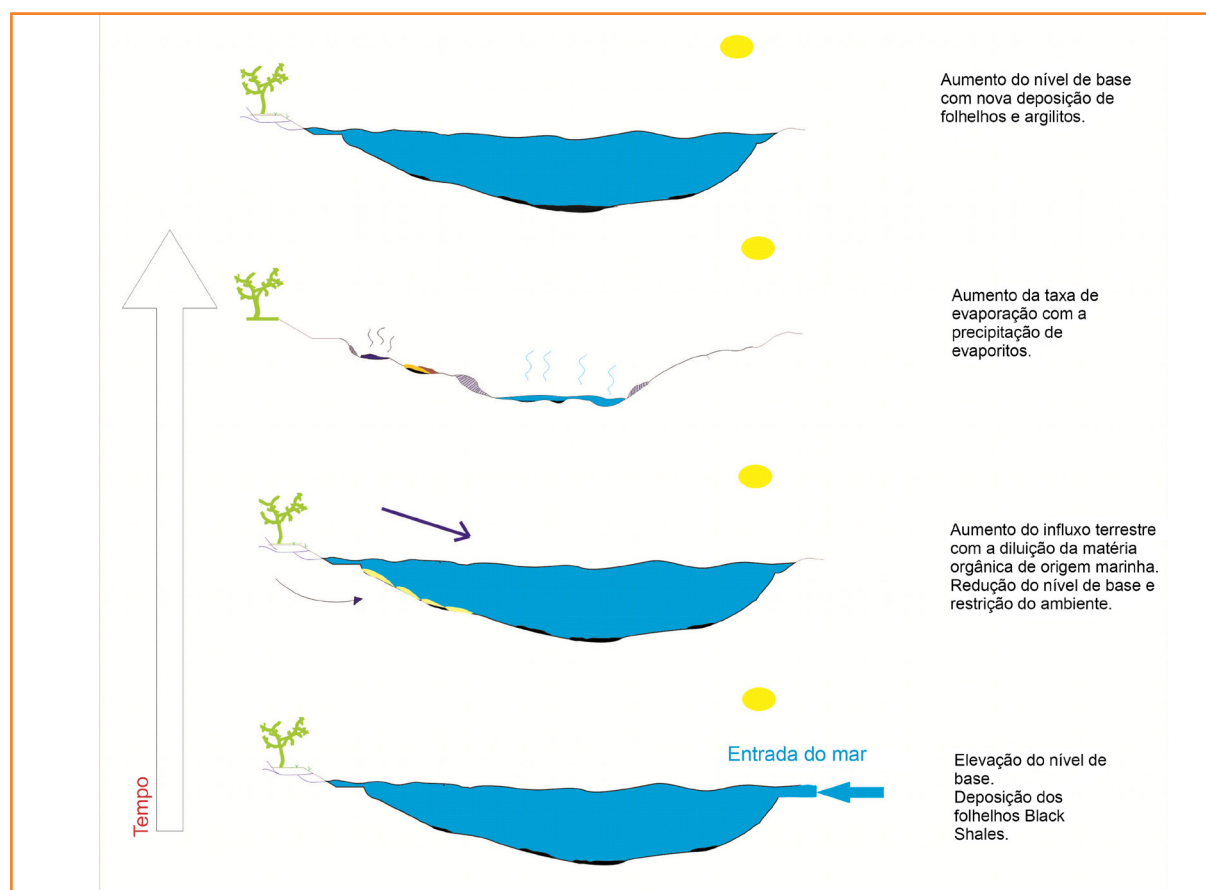
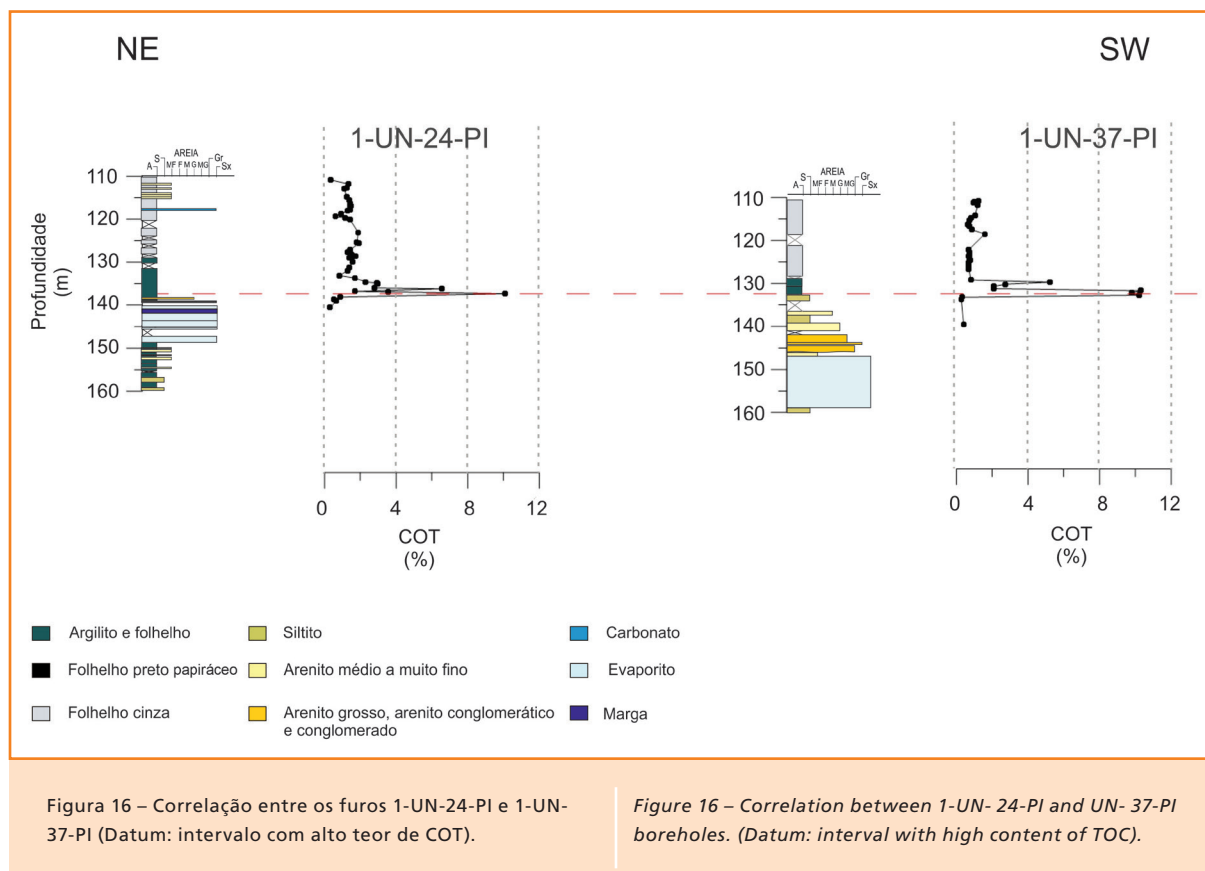


Figura 15 – Modelo da dinâmica sedimentar após a instalação do “Golfo Codó” e posterior restrição ambiental. A elevação do nível de base permitiu a instalação de um golfo, onde teria predominado a sedimentação marinha. A redução do nível de base teria permitido a restrição do ambiente de sedimentação, ocasionando a diluição da matéria orgânica marinha com a entrada de influxo sedimentar fluviodeltaico. O clima semiárido, associado à restrição ambiental, permitiu a precipitação dos evaporitos.

Figure 15 – Model of the sedimentary dynamics after the installation of the “Codó Gulf” and subsequent restriction of the environment. The increase in the base level allowed the installation of a gulf where marine sedimentation dominated. The reduction in the base level would have allowed restriction conditions in the sedimentation environment causing dilution of marine organic matter by terrestrial sediment influx. The semi-arid climate, associated with environmental restrictions, allowed the precipitation of evaporites.



Primeiro, a elevação do nível de base e a consequente incursão marinha na bacia permitiriam a deposição de folhelhos (*Black Shales*) com elevados teores de COT (unidade A). A entrada de influxo terrestre, entretanto, diluiria a matéria orgânica de origem marinha e promoveria uma sedimentação transicional (sedimentos marinhos e continentais) (unidade B). A alta taxa de evaporação que ocorreu possibilitaria a precipitação dos evaporitos intercalados com as margas, em condições de restrição acentuada (unidade C). Com o aumento do nível de base, ocorreu uma nova deposição de folhelhos e argilitos, em condições de salinidade normal (unidade D). Posteriormente, teve lugar outro ciclo de diluição da matéria orgânica com predomínio de sedimentos continentais (unidade E) (fig. 15).

Esse modelo é corroborado com base na correlação entre o furo 1-UN-24-PI e o furo 1-UN-37-PI, também perfurado na Bacia do Parnaíba. Esse segundo furo apresenta níveis mais espessos de evaporitos, bem como litofácies mais continentais (fig. 16).

A ocorrência de fácies com uma assinatura mais continental no furo 1-UN-37-PI sugere que o

mesmo pode representar uma área com maior influência da sedimentação fluviodeltaica. Ao contrário do observado no furo 1-UN-24-PI, onde a presença dos espessos pacotes de folhelhos papiráceos e a menor ocorrência de arenitos e de fácies continentais indicam uma localização mais distal em relação à fonte fluviodeltaica.

conclusão

A interpretação integrada de todos os dados permitiu propor um modelo deposicional para a Formação Codó. Toda a interpretação foi baseada em dados geoquímicos, isotópicos e litológicos, demonstrando que a deposição ocorreu em um golfo marcado por períodos de restrição ambiental, gerando condições de hipersalinidade e anoxia, registradas pelas variações da composição da matéria orgânica no registro sedimentar.

Ciclos de positivações isotópicas foram identificados e relacionados, principalmente, às

variações de CO₂ dissolvido resultantes do balanço hídrico negativo.

As excursões isotópicas negativas bem marcadas ao longo da seção estudada auxiliaram na interpretação das incursões marinhas, demonstrando que no furo 1-UN-24-PI pode ter ocorrido uma contribuição marinha, sendo a mesma não restrita ao topo da formação. A identificação, em baixa proporção, do C₃₀ esterano, associada a valores isotópicos negativos, corrobora a hipótese de influência marinha e confirma os dados organocomposicionais de outros estudos (Neves, 2006; Azevedo, 2013), que encontraram cistos de dinoflagelados marinhos em níveis próximos do mesmo furo.

Dados de biomarcadores apontaram, por meio da relação entre os isoprenoides pristano e fitano e da presença do terpano gamacerano, condições deposicionais de hipersalinidade e anoxia. A presença dos isoprenoides pentametilicosano (i-C₂₅) e esqualano (i-C₃₀) sugere a atividade de *archaeobacterias* halofílicas no paleoambiente, sendo essa mais uma evidência das condições hipersalinas do mesmo. A avaliação dos indicadores moleculares corrobora os dados de Rodrigues (1995).

O modelo de golfo proposto no presente estudo permitiria explicar as variações geoquímicas observadas, bem como agrupar todas as fácies descritas em um mesmo contexto deposicional.

agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Óleo e Gás (Inog), ao CNPq e à Capes o suporte à pesquisa. Os autores também agradecem ao CPRM e ao DNPM-PE o acesso às amostras.

referências bibliográficas

ALBRECHT, P.; VANDENBROUCKE, M.; MANDENGUE, M. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). I. Evolution of the extrable organic matter and the formation of petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 40, n. 7, p. 791-799, 1976.

ALMEIDA, F. F. M.; BRITO NEVES, B. B.; CARNEIRO, C. D. R. The origin and evolution of the South American Platform. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 50, n. 1-2, p. 770-111, May 2000.

ANTONIOLI, L. **Estudo Palinocronoestratigráfico da Formação Codó-Cretáceo Inferior do Nordeste Brasileiro**. 2001. 265 f. Tese (Doutorado)– Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

ANTONIOLI, L.; ARAI, M. O registro da Ecozona Subtilisphaera na Formação Codó (Cretáceo Inferior da Bacia do Parnaíba, Nordeste do Brasil): seu significado paleogeográfico. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO DO BRASIL, 6., 2002, São Pedro. **Boletim...** [S.l.: s.n.], 2002. p. 25-30.

ARAI, M. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano: um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 2, p. 331-351, maio/nov. 2009.

ARAI, M. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective. **Brazilian Journal of Geology**, São Paulo, v. 44, n. 2, p. 339-350, 2014.

AZEVEDO, S. M. L. **Caracterização organocomposicional e maturação térmica de uma seção sedimentar da Formação Codó, Bacia do Parnaíba, Brasil**. 2013. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia)– Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

BAHNIUK, A. M.; ANJOS, S.; FRANÇA, A. B.; MATSUDA, N.; EILER, J.; MCKENZIE, J. A.; VASCONCELOS, C. Development of microbial carbonates in the Lower Cretaceous Codó Formation (north-east Brazil): implications for interpretation of microbialite facies associations and palaeoenvironmental conditions. **Sedimentology**, Gent, v. 62, n. 1, p. 155-181, 2015.

DEAN, W. E.; ARTHUR, M. A.; CLAYPOOL, G. E. Depletion of ¹³C in Cretaceous marine organic matter: Source, diagenetic, or environmental signal? **Marine Geology**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 119-157, 1986.

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J. Méthode rapide de

- caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. **Revue d'IFP Energies nouvelle**, Rueil-Malmaison, v. 32, n. 1, p. 23-43, janv./févr. 1977.
- FERNANDES, G.; DELLA PIAZZA, H. D. O. Potencial Oleogenítico da Formação Codó. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 21, p. 3-16, mar. 1978.
- FREEMAN, K. H.; HAYES, J. M. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO₂ levels. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 6, n. 2, p. 185-198, June 1992.
- FU, J.; GUOYING, S.; PINGAN, P.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; JIGANG, J. Peculiarities of Salt Lake sediments as potential source rocks in China. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 10, n. 1-3, p. 119-126, 1986.
- GÓES, A. M. O.; FEIJÓ, F. J.; Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 57-67, mar. 1994.
- GÓES, A. M.; ROSSETTI, D. F. Gênese da Bacia de São Luís-Grajaú, meio-norte do Brasil. In: ROSSETTI, D. F.; GOES, A. M.; TRUCKENBRODT, W. (Ed.). **O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2001. p. 15-29.
- HAYES, J. M. Factor controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 113, n. 1-2, p. 111-125, July 1993.
- HEDGES, J. I.; PARKER, P. L. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 40, n. 9, p. 1019-1029, Sept. 1976.
- HOLLANDER, D.; MCKENZIE, J. A. CO₂ control on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: a paleo-CO₂ barometer. **Geology**, Boulder, v. 19, n. 9, p. 929-932, Sept. 1991.
- HOLLANDER, D. J.; MCKENZIE, J. A.; HSU, K. L.; HUC, A. Y. Application of a eutrophic lake model to the origin of ancient organic-carbon-rich sediments. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 7, n. 1, p. 157-179, Mar. 1993.
- HUANG, W. Y.; MEINSCHNEIN, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et cosmochimica acta**, New York, v. 43, n. 5, p. 739-745, May 1979.
- KOOPMANS, M. P.; RIJPSTRA, W. I. C.; KLAPWIJK, M. M.; DE LEEUW, J. W.; LEWAN, M. D.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 30, n. 9, p. 1089-1104, Sept. 1999.
- LIMA, E. A. A.; LEITE, J. F. **Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba**: integração geológica-metalogenética. Recife: DNPM/CPRM, 1978. 16 v.
- LINDOSO, R. M.; CARVALHO, I. D. S.; MENDES, I. D. Um isópode da Formação Codó (Aptiano da Bacia do Parnaíba), Nordeste do Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, São Paulo, v. 43, n. 1, 16-21, Mar. 2013.
- LINDOSO, R. M.; MAISEY, J.; CARVALHO, I. D. S. Ichthyofauna from the Codó Formation, Lower Cretaceous (Aptian, Parnaíba Basin), Northeastern Brazil and their paleobiogeographical and paleoecological significance. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 447, p. 53-64, Apr. 2016.
- MAISEY, J. G. Continental break up and the distribution of fishes of Western Gondwana during the Early Cretaceous. **Cretaceous Research**, Amsterdam, v. 21, n. 2-3, p. 281-314, Apr. 2000.
- MALLORY, F. B.; GORDON, J. T.; CONNER, R. L. The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 85, n. 9, p. 1362-1363, May 1963.
- MENDES, M. **Análise estratigráfica do intervalo Formacional Grajaú-Codó (Aptiano) da Bacia do Parnaíba, NE do Brasil**. 2007. 164 f. Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- MELLO, R. M.; MAXWELL, J. R. Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in Brazilian continental margin. In: KATZ, B. J. (Ed.). **Lacustrine Basin exploration**: case studies and

modern analogs. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1990. p. 77-99. (AAPG Memoir, 50).

MELLO, M. R.; KOUTSOUKOS, E. A. M.; SANTOS NETO, E. V.; TELLES JUNIOR, A. C. Geochemical and micropaleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins. In: KATZ, B. J.; PRATT, L. M. (Ed.). **Source rocks in a sequence stratigraphic framework**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1993. p. 17-35. (AAPG Studies in Geology, 37).

MELLO, R. M.; TELNAES, N.; MAXWELL, J. R. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. In: HUC, A. Y. (Ed.). **Paleogeography, paleoclimate and source rocks**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1995. p. 233-272. (AAPG Studies in Geology, 40).

MESNER, J. C.; WOOLDRIDGE, L. C. P. Estratigrafia das bacias paleozóica e cretácea do Maranhão. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 2, p. 137-164, abr./jun. 1964.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic geochemistry**, Oxford, v. 20, n. 7, p. 867-900, Sept. 1993.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, Nov. 1997.

MOLDOWAN, J. M. C30-steranes, novel markers for marine petroleums and sedimentary rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 48, n. 12, p. 2767-2768, Dec. 1984.

NEVES, I. A. Caracterização paleoambiental da Formação Codó, Bacia do Parnaíba, através de técnicas palinofaciológicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006, Aracaju. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 2006.

OLIVEIRA, D. C.; MOHRIAK, W. U. Jaibaras trough: an important element in the early tectonic evolution of the Parnaíba interior sag basin, Northern Brazil.

Marine and Petroleum Geology, Amsterdam, v. 20, n. 3-4, p. 351-383, Mar./Apr. 2003.

PAZ, J. D. S.; ROSSETTI, D. F. Reconstrução paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajaú, MA. In: ROSSETTI, D. F.; GOES, A. M.; TRUCKENBRODT, W. (Org.). **O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2001. p. 77-100.

PETERS, Kevin. **The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and earth history**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 2 v.

RAVEN, J. A.; JOHNSTON, A. M. Mechanisms of inorganic-carbon acquisition in marine phytoplankton and their implications for the use of other resources. **Limnology and Oceanography**, Kansas, v. 36, n. 8, p. 1701-1714, Dec. 1991.

REZENDE, W. M.; PAMPLONA, H. R. P. Estudo do desenvolvimento do Arco Ferrer-Urbano Santos. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 13, n.1-2, p. 5-14, jan./jun. 1970.

RODRIGUES, R. **A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba**. 1995. 225 f. Tese (Doutorado)— Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; BERGAMACHI, S.; ALFERES, C. L. F. Carbon isotope stratigraphy of organic matter; Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 7. 2010 Brasília. **Proceedings...** [S.l.: s.n.], 2010.

ROHRSEN, M.; GILL, B. C.; LOVE, G. D. Scarcity of the C 30 sterane biomarker, 24-n-propylcholestane, in Lower Paleozoic marine paleoenvironments. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 80, p. 1-7, Mar. 2015.

ROSSETTI, D. F. Bacias sedimentares brasileiras: Bacia de São Luís Grajaú. **Phoenix**, Aracaju, v. 5, n. 58, out. 2003. Disponível em: http://www.phoenix.org.br/phoenix58_out03.htm. Acesso em: 03 jan. 2016.

SCHOELL, M.; HWANG, R. J.; CARLSON, R. M. K.; WELTON, J.E. Carbon isotopic composition of individual biomarkers in gilsonites (Utah). **Organic**

Geochemistry, Oxford, v. 21, n. 6-7, p. 673-683, June/July 1994.

SCHWARK, L.; VLIEX, M.; SCHAEFFER, P. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 29, n. 8, p. 1921-1952, Dec. 1998.

TEN HAVEN, H. L.; DE LEEUW, J. W.; PEAKMAN, T. M.; MAXWELL, J. R. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 50, n. 5, p. 853-855, May 1986.

TEN HAVEN, H. L.; DE LEEUW, J. W.; RULLKÖTTER, J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as palaeoenvironmental indicator. **Nature**, London, v. 330, n. 6149, p. 641-643, Dec. 1987.

TEN HAVEN, H. L.; ROHMER, M.; RULLKÖTTER, J.; BISSERET, P. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane occurs ubiquitously in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 53, n. 11, p. 3073-3079, Nov. 1989.

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

VOLKMAN, J. K.; MAXWELL, J. R. Acyclic isoprenoids as biological markers: In: JOHNS, R. B. (Ed.). **Biological markers in the sedimentary record**. New York: Elsevier, 1986. p. 1-42.

WAPLES, D. W.; MACHIHARA, T. **Biomarkers for geologists**: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1991. 91 p. (AAPG Methods in Exploration, 9),

expanded abstract

The Codó Formation, deposited during the Aptian / Albian in the Parnaíba Basin, is extremely important for the understanding of the South American platform evolution. Given the separation of Gondwana, marine incursions began and changed the dynamics of sedimentation.

In the Codó Formation, the thick shale packages can partially represent a record of such marine incursions. The many studies in the region have always pointed to the existence of lakes where the marine influence was absent, and in which shales were generated from continental lacustrine sedimentation.

The discovery of marine fossils and geochemical indicators, however, pointed to a novel interpretation, where the possibility of marine incursions would assume highly relevant circumstances.

From two boreholes drilled in the area of Codó, a city in the State of Maranhão, samples were selected for geochemical analysis, aiming to collaborate with the existing knowledge about the area and allow new interpretations.

Geochemical analyses performed included: quantification of total organic carbon, pyrolysis Rock-Eval, stable isotopes of organic carbon and biomarkers. The analyses allowed the individualization of five Chemostratigraphic units.

Unit A showed the highest TOC values, where pyrolysis and isotope data point to a possible influence of marine sedimentation.

In Unit B, the geochemical indicators point to a sedimentation in which the influx of terrestrial sediments caused the dilution of the previously deposited marine organic matter.

Unit C is marked by the drop in values of insoluble residue (IR), showing a more favorable condition for deposition of carbonates in shallow waters.

In Unit D, low HI values and the trend of isotopic values near -26 (‰) at the base of the unit, suggest another influx of continental sediments.

At the top of the unit, the reduction in Insoluble-Residue contents, isotopic positivation and deposition of carbonates indicate a shallowing cycle.

Unit E, due to low TOC and HI values, points to a more continental character of the sedimentation. The presence of sandy intercalation supports,

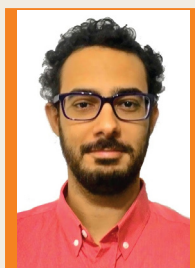
together with the geochemical indicators, this hypothesis.

The Total Organic Carbon peaks correspond to more negative isotopic values, indicating possible marine incursions. The occurrence of C₃₀ sterane also corroborates this hypothesis.

The presence of gammacerane and a pristane / phytane ratio of less than 1, indicates an anoxic hypersaline environment.

From the interpretation of results discussed in this paper, the proposed model for the deposition of the Codó Formation is based on a restricted environment, where marine incursions would generate a Gulf, the Gulf Codó. Sedimentation in the area would be subject to a high evaporation rate occurring in a restricted environment, associated with terrestrial sediment influx and possible marine incursions.

autores



Lucas Pinto Heckert Bastos

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Doutorando

lucasbastosgeo@gmail.com

Lucas Pinto Heckert Bastos é graduado em Geologia pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2014). Mestre em Análise de Bacias e Faixas Móveis pelo programa de pós-graduação da Faculdade de Geologia – UERJ (2017). Aluno do doutorado e bolsista Capes do programa de pós-graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis da Faculdade de Geologia da UERJ, onde desenvolve pesquisa no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da UERJ, na área de geoquímica orgânica. Sua pesquisa é voltada para a utilização da estratigrafia química de alta resolução e geoquímica orgânica para caracterização dos folhelhos da Formação Codó, Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba e o intervalo Devoniano e Permiano da Bacia do Paraná (formações Ponta Grossa e Irati).



Danielle da Costa Cavalcante

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

daniellecavalcante@gmail.com

Danielle da Costa Cavalcante é graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1997) e trabalhou como química de desenvolvimento na indústria Basf S.A., desenvolvendo métodos de análise de resíduos de defensivos agrícolas em alimentos. Em 2002, ingressou no Laboratório Roche, realizando análises de controle de qualidade de fármacos por cromatografia líquida e gasosa. Em 2012, iniciou suas atividades no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da UERJ, atuando na determinação de carbono orgânico total (COT), pirólise e isótopos estáveis. É técnica concursada da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Atua na área de análise de biomarcadores de petróleo, utilizando a técnica de espectrometria de massas.



Egberto Pereira

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

egberto@uerj.br

Egberto Pereira possui graduação em Geologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1987), é Mestre em Geologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1992) e Doutor em Geociências (Geologia Sedimentar) pela Universidade de São Paulo (2000). É professor associado da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Atua na área de Geociências, com ênfase em estratigrafia, desenvolvendo principalmente pesquisas nas bacias paleozoicas e nas áreas emersas das bacias marginais brasileiras, sobre os seguintes temas: estratigrafia de alta resolução, estratigrafia química e caracterização de horizontes geradores de hidrocarbonetos.



René Rodrigues

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Pesquisador visitante

rene@uerj.br

René Rodrigues possui graduação em Geologia (1961) e doutorado em Geologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1995). Atuou como geólogo na Petrobras, de 1962 a 2001, e como professor adjunto na Universidade do Estado do Rio de Janeiro, entre 2002 e 2007. Aposentado pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, desde 2008 exerce a função de pesquisador visitante junto ao Programa de Formação de Recursos Humanos (PRH17), Convênio ANP/UERJ. Tem experiência na área de Geologia de Petróleo, com ênfase em geoquímica orgânica para petróleo, estratigrafia química e análise de bacias.