

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS EDUARDO GALOSKI

PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL, ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA E
AVALIAÇÃO DA MATURAÇÃO TÉRMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO
PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ

CURITIBA

2022

CARLOS EDUARDO GALOSKI

PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL, ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA E
AVALIAÇÃO DA MATURAÇÃO TÉRMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO
PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, no Setor de Tecnologia, na Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Galoski, Carlos Eduardo

Paleoambiente deposicional, origem da matéria orgânica e avaliação da maturação térmica de folhelhos da formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná / Carlos Eduardo Galoski. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Orientador: Sandro José Froehner

1. Paleontologia – Devoniano. 2. Matéria orgânica. 3. Folhelhos – Maturação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Froehner, Sandro José. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
AMBIENTAL - 40001016075P3

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **CARLOS EDUARDO GALOSKI** intitulada: **Paleoambiente deposicional, origem da matéria orgânica e avaliação da maturação térmica de folhelhos da formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná**, sob orientação do Prof. Dr. SANDRO JOSÉ FROEHNER, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 21 de Novembro de 2022.

Assinatura Eletrônica
22/11/2022 08:13:11.0
SANDRO JOSÉ FROEHNER
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
22/11/2022 08:58:42.0
ANA PAULA DE MELO E SILVA VAZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO)

Assinatura Eletrônica
22/11/2022 10:21:38.0
FABIO GARCIA PENHA
Avaliador Externo (INSTITUTO FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE)

Assinatura Eletrônica
22/11/2022 08:35:46.0
LUCIANE MARIA VIEIRA DO COUTO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
22/11/2022 12:59:53.0
CAROLINA DANIELSKI AQUINO
Avaliador Externo (DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA)

Dedico esta tese de doutorado a todos que emanaram energias positivas para a
realização da mesma.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente à minha vó, Maria Galoski (*in memoriam*), e minhas tias, por me educar e me fazer ser quem sou hoje, contribuindo para o meu crescimento e formação acadêmica.

À minha primeira professora orientadora de iniciação científica, Prof^a. Dr^a. Therezinha M. N. de Oliveira, por contribuir com os primeiros ensinamentos sobre a pesquisa científica e me dar a oportunidade de iniciar nessa trajetória.

Ao meu orientador de mestrado e agora doutorado, o Prof. Dr. Sandro J. Froehner, pela oportunidade de poder atuar com essa área de pesquisa, ampliando meu espectro de conhecimento, e também por todo o suporte e conhecimento despendido a mim, na realização de ambos os trabalhos.

Ao Geólogo Dr. Almério B França, por todo o auxílio e conhecimento disposto na coleta das amostras.

Ao Eng. Dr. Guilherme C. Borillo e ao Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi, por toda ajuda na análise dos compostos de hidrocarbonetos.

À equipe técnica do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, e a Prof^a. Dr^a. Anelize B. Rumbelsperger na análise dos isótopos estáveis.

Em especial, a minha grande amiga Angela E. J. Martínez, pela amizade construída nesses anos de pesquisa científica realizada no Laboratório de Geoquímica do Petróleo e Ambiental – LAGEP/UFPR.

Aos meus eternos amigos de colégio e graduação, Franciele P. Nogueira, Danielle C. Slobaja, Edilson Ramos e Silvana Martins, que sempre me incentivaram nessa trajetória.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pela bolsa de estudo concedida.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

O planeta Terra vivenciou a milhões de anos atrás no período Devoniano (416 – 359 milhões de anos), o surgimento de vegetações de grande porte, além de presenciar grandes mudanças relacionadas ao clima, como o decaimento das concentrações de CO₂ atmosférico, além de eventos de glaciação e extinções em massa. Tais eventos resultaram em uma reorganização da circulação oceânica, afetando o ciclo biogeoquímico marinho e, ocasionando também, eventos de anoxia marinha. Além disso, uma grande quantidade de matéria orgânica foi sendo soterrada, podendo ser transformada em petróleo, gás e carvão. Neste contexto, tem-se sobre esse sistema deposicional, no centro sul do Brasil, a Bacia do Paraná, mais especificamente, a Formação Ponta Grossa, onde ocorre a presença de folhelhos. Desta forma, amostras dessa formação, têm grande potencial de estudo por meio dos marcadores geoquímicos presentes, devido a preservação de informações referentes a origem biológica, sobre o ambiente deposicional, e ao grau de maturação do material orgânico. Assim, o objetivo é fazer um estudo sobre o paleoambiente deposicional, a origem da matéria orgânica e o grau de maturação térmica dos folhelhos da Formação Ponta Grossa, da Bacia do Paraná. Também foi avaliado a ocorrência de marcadores geoquímicos, como metais sensíveis a condições redox, hidrocarbonetos saturados, e isótopos estáveis. Os resultados mostraram que o ambiente era mais quente e úmido, com variações na salinidade apesar dos baixos níveis, maior tendência à anoxia em determinadas amostras, e com períodos de maior produtividade primária e eventos de transgressões marinhas. Verificou-se também uma mistura das fontes orgânicas entre aquática e terrestre, além dos folhelhos já se encontrarem em elevado grau de maturidade na maioria das amostras. Por fim, os resultados evidenciaram a presença de crises bióticas ocorridas em determinados períodos. Assim, a partir dessas análises, foi possível identificar e traduzir os eventos ocorridos durante a formação dos folhelhos nesta região do planeta reconstruindo o arcabouço geológico ao qual sucedeu a Formação Ponta Grossa.

Palavras-Chave: Devoniano; folhelhos; eventos anóxicos.

ABSTRACT

Planet Earth experienced millions of years ago in the Devonian period (416 - 359 million years), the emergence of large-scale vegetation, in addition to witnessing major changes related to climate, such as the decay of atmospheric CO₂ concentrations, in addition to events glaciation and mass extinctions. Such events resulted in a reorganization of the oceanic circulation, affecting the marine biogeochemical cycle and also causing marine anoxia events. In addition, a large amount of organic matter was being buried, which could be transformed into oil, gas and coal. In this context, we have on this depositional system, in the center south of Brazil, the Paraná Basin, more specifically, the Ponta Grossa Formation, where the presence of black shales occurs. In this way, samples of this formation have great potential for study through the geochemical markers present, due to the preservation of information regarding the biological origin, the depositional environment, and the degree of maturation of the organic material. Thus, the objective is to carry out a study on the depositional paleoenvironment, the origin of organic matter and the degree of thermal maturation of shales from the Ponta Grossa Formation, in the Paraná Basin. The occurrence of geochemical markers, such as metals sensitive to redox conditions, saturated hydrocarbons, and stable isotopes, was also evaluated. The results showed that the environment was warmer and more humid, with variations in salinity despite low levels, a greater tendency to anoxia in certain samples, and with periods of greater primary productivity and marine transgression events. There was also a mixture of organic sources between aquatic and terrestrial, in addition to the black shales already being at a high degree of maturity in most samples. Finally, the results showed the presence of biotic crises that occurred in certain periods. Thus, based on these analyses, it was possible to identify and translate the events that occurred during the formation of shales in this region of the planet, reconstructing the geological framework which the Ponta Grossa Formation followed.

Keywords: Devonian; black shales; anoxic events.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - ESQUEMA MOSTRANDO AS DIFERENTES ETAPAS DE TRANSFORMAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS NA GERAÇÃO DO PETRÓLEO	26
FIGURA 2.2 - MAPA GEOLÓGICO DA BACIA DO PARANÁ, ABRANGENDO PARTE DO BRASIL, PARAGUAI, ARGENTINA E URUGUAI	28
FIGURA 2.3 - ESTRUTURA MOLECULAR PARA A SÉRIE DOS n-ALCANOS.....	31
FIGURA 2.4 - PROCESSO DIAGENÉTICO DE FORMAÇÃO DO PRISTANO E FITANO, A PARTIR DA CLIVAGEM DA CADEIA LATERAL FITOL PRESENTE NA CLOROFILA a	33
FIGURA 2.5 – ESTRUTURA MOLECULAR DOS TERPANOS TRICÍCLICOS.....	34
FIGURA 2.6 - PROCESSO DIAGENÉTICO DE GERAÇÃO DOS HOPANOS A PARTIR DO BACTERIOHOPANOTETROL.....	35
FIGURA 2.7 - ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS 17 α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANO (Tm) E 18 α (H)-22,29,30-TRISNORNEOHOPANO (Ts).....	36
FIGURA 2.8 - PROCESSO DIAGENÉTICO DE FORMAÇÃO DO GAMACERANO A PARTIR DO TETRAHIMANOL.....	37
FIGURA 2.9 - ESTRUTURAS MOLECULARES DOS ESTERANOS REGULARES:	37
FIGURA 2.10 - PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DIAGENÉTICA DO ESTEROL NA FORMAÇÃO DOS ESTERANOS	38
FIGURA 3.1 - FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DOS PROCESSOS ANALÍTICOS PARA O ESTUDO DAS ROCHAS CONTENDO FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA.....	43
FIGURA 3.2 - CARTA ESTRATIGRÁFICA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, QUE ESTÁ ACIMA DA FORMAÇÃO FURNAS	44
FIGURA 3.3 - LOCAL DE COLETA.....	45
FIGURA 3.4 - AMOSTRAGEM DAS ROCHAS CONTENDO FOLHELHOS EM AFLORAMENTO	46
FIGURA 4.1 - LITOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA E SUA LOCALIZAÇÃO NA GEOCRONOLOGIA	54
FIGURA 4.2 - LOCALIZAÇÃO DA LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS (A), LOCALIZAÇÃO DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA NA DIVISÃO DO GRUPO PARANÁ (B), COLETA DAS AMOSTRAS NO AFLORAMENTO (C), IMAGEM DO AFLORAMENTO (D).....	55

FIGURA 4.3 – GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES: Fe/Mn (A), Sr/Cu (B), E Th/U (C) PARA ANÁLISE DO PALEOCLIMA.	58
FIGURA 4.4 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES Sr/Ba (A) E Ca/(Ca+Fe) (B), PARA ANÁLISE DA SALINIDADE.....	58
FIGURA 4.5 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS: FATOR DE ENRIQUECIMENTO DE Mo (A) E U (B); RAZÕES DOS PROXIES V/Cr (C) E V/Ni (D) NA ANÁLISE DAS CONDIÇÕES REDOX DO AMBIENTE DEPOSICIONAL.	59
FIGURA 4.6 - ANÁLISE DAS CONDIÇÕES REDOX COMPARANDO A RAZÃO V/Ni COM COT	60
FIGURA 4.7 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS BA _{BIO} (A), P (B) E Mn (C) NA ANÁLISE DA PALEOPRODUTIVIDADE.....	61
FIGURA 4.8 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS OS PROXIES V (A), Sr (B) E Th (C), NA ANÁLISE DOS CICLOS TRANSGRESSIVOS	61
FIGURA 4.9 - ANÁLISE DOS CICLOS TRANSGRESSIVOS A PARTIR DAS RAZÕES Mo/COT, Cu/COT E Ni/COT.	62
FIGURA 4.10 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES Sr/Ca (A) E Mn/Ca (B) NA ANÁLISE DA PALEOTEMPERATURA.....	63
FIGURA 4.11 - ANÁLISE DA PALEOTEMPERATURA, POR MEIO DAS RAZÕES Sr/Ca VERSUS Mn/Ca.....	63
FIGURA 5.1 - LITOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA E SUA LOCALIZAÇÃO NA GEOCRONOLOGIA	75
FIGURA 5.2 - LOCALIZAÇÃO DA LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS (a), COLETA DAS AMOSTRAS NO AFLORAMENTO (b), IMAGEM DO AFLORAMENTO (c).....	76
FIGURA 5.3 - CROMATOGRAMA DE MASSA COM PREDOMINÂNCIA MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DE N-ALCANOS DE CADEIA LONGA (> n-C ₂₀) (m/z 57).....	78
FIGURA 5.4 – CROMATOGRAMA DE MASSA COM PREDOMINÂNCIA DE N-ALCANOS DE CADEIA CURTA (≤ n-C ₂₀) (m/z 57).....	80
FIGURA 5.5 – CROMATOGRAMA DE MASSA REPRESENTATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DE TERPANOS NAS AMOSTRAS (m/z 191).....	81
FIGURA 5.6 - VISÃO GERAL DO CROMATOGRAMA DE MASSA REPRESENTATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DOS ESTERANOS NAS AMOSTRAS	

(IMAGEM MENOR ACIMA) E AMPLIAÇÃO DO FRAGMENTOGRAMA DE MASSA PARA DOS ESTERANOS C ₂₇ , C ₂₈ E C ₂₉ (m/z 217).....	82
FIGURA 5.7 - GRÁFICO COMPARATIVO DEMONSTRANDO A FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA, AS CONDIÇÕES DO AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO, E NÍVEL DE MATURAÇÃO, UTILIZANDO AS RAZÕES Pr/n-C ₁₇ VERSUS Ph/n-C ₁₈	83
FIGURA 5.8 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS RAZÃO DO PROXI TAR UTILIZADO NA AVALIAÇÃO DA FONTE DE MATÉRIA	83
FIGURA 5.9 - GRÁFICO TERNÁRIO DEMONSTRANDO A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA POR MEIO DOS ESTERANOS C ₂₇ , C ₂₈ E C ₂₉	84
FIGURA 5.10 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES: CPI (a), Ts/(Ts+Tm) (b), Mor/Hop (C ₃₀) (c), C ₃₁ 22s/(22S+22R) (d) e Trip/Hop (e) UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO TÉRMICA DAS MOSTRAS	86
FIGURA 5.11 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES DE Pr/Ph (A) E IG (B) UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DO AMBIENTE DEPOSICIONAL	87
FIGURA 6.1 - LITOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA	98
FIGURA 6.2 - LOCALIZAÇÃO DA LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS (A), LOCALIZAÇÃO DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA NA DIVISÃO DO GRUPO PARANÁ (B), COLETA DAS AMOSTRAS NO AFLORAMENTO (C), IMAGEM DO AFLORAMENTO (D)	99
FIGURA 6.3 - GRÁFICO DE PROFUNDIADE VERSUS OS VALORES DE $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) E COT (%) (A); $\delta^{15}\text{N}$ E NT (B); E COT/NT (C).....	102
FIGURA 6.4 - GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES DOS VALORES DE $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ VS $\delta^{15}\text{N}$ (A); COT/NT vs $\delta^{15}\text{N}$ (B); COT vs COT/NT (C); $\delta^{15}\text{N}$ vs NT (D); COT vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (E)	103
FIGURA 6.5 - ANÁLISE DAS COMPENENTES PRINCIPAIS ENTRE $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $\delta^{15}\text{N}$, COT, NT E COT/NT	104
FIGURA 7.1 - INFOGRÁFICO DE CONCLUSÃO.	114

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

%	-	Porcentagem
~	-	Aproximadamente
>	-	Maior que
≤	-	Menor ou igual a que
°	-	Graus
°C	-	Graus Celsius
μm	-	Micrômetro
‰	-	Partes por mil
¹² C	-	Carbono-12
¹³ C	-	Carbono-13
¹⁴ N	-	Nitrogênio-14
¹⁵ N	-	Nitrogênio-15
¹⁶ N	-	Nitrogênio-16
Al	-	Alumínio
Ba	-	Bário
Ba _{bio}	-	Bário biogênico
C	-	Carbono
C ₁₉ H ₄₀	-	Pristano
C ₅ H ₈	-	Isopreno
Ca	-	Cálcio
CAM	-	Crassulacean Acid Metabolism (Metabolismo do Ácido Crassuláceo)
CH ₄	-	Metano
CO ₂	-	Dióxido de Carbono ou Gás Carbônico
COT	-	Carbono Orgânico Total
CPI	-	Carbon Preference Index (Índice de Preferência de Carbono)
Cr	-	Cromo
Cu	-	Cobre
DCM	-	Diclorometano
Eh	-	Potencial Redox
Fe	-	Ferro

FE	-	Fator de Enriquecimento
FUR	-	Furnas
g	-	Gramas
GC/MS	-	Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry (Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas)
H	-	Hidrogênio
h	-	Hora
H ₂	-	Gás Hidrogênio
H ₂ O	-	Água
H ₂ S	-	Sulfeto de Hidrogênio
HCl	-	Ácido Clorídrico
Hop	-	Hopano
I	-	Iodo
ICP-OES	-	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente)
IG	-	Índice Gamacerano
JRV	-	Jaguariaíva
km	-	Quilômetro
km ²	-	Quilômetro Quadrado
L	-	Litro
m	-	Metro
Ma	-	Milhões de Anos
MeOH	-	Metanol
Mg	-	Magnésio
min	-	Minuto
mL	-	Mililitro
mm	-	Milímetro
Mn	-	Manganês
MnO ₂	-	Dióxido de Manganês
Mo	-	Molibdênio
Mor	-	Moretano
MS	-	Espectrometria de Massas

N	-	Nitrogênio
N ₂	-	Gás Nitrogênio
NH ₃	-	Amônia
NH ₄ ⁺	-	Amônio
Ni	-	Níquel
NNE-SSO	-	Nor-Nordeste – Sul-Sudoeste
NO ₃	-	Nitrato
NSO	-	Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
NT	-	Nitrogênio Total
O	-	Oxigênio
O ₂	-	Gás Oxigênio
OAE	-	Oceanic Anoxic Events (Eventos Anóxicos Oceânicos)
OH	-	Hidroxila
P	-	Fósforo
pCO ₂	-	Pressão Parcial de CO ₂
PEP	-	Fosfoenolpiruvato
PGR	-	Ponta Grossa
pH	-	Potencial Hidrogeniônico
Ph	-	Fitano
ppm	-	Partes por Milhão
Pr	-	Pristano
psi	-	Pounds per Square Inch (Libra por Polegada Quadrada)
PZE	-	Photic Zone Euxinic (Zona Fótica Euxínia)
R	-	Radical
rpm	-	Rotação Por Minuto
RuBP	-	Ribulose-1,5-Bisfosfato
SDM	-	São Domingos
Sr	-	Estrôncio
TAR	-	Razão Terrígena/Aquática
TBG	-	Tibagi
Th	-	Tório
Tm	-	17α(H)-22,29,30-Trisnorhopano
Tri	-	Terpanos Tricíclicos

Ts	-	18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano
U	-	Urânio
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻		Tricarbonato de Urânio
USEPA	-	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Dos Estados Unidos)
V	-	Vanádio
V-PDB	-	Vienna Pee Dee Belemnite
W	-	Watts
Zn	-	Zinco
α	-	Posição Alfa
β	-	Posição Beta
γ	-	Raios Gama
δ	-	Isótopo
$\delta^{13}\text{C}$	-	Isótopos Estáveis de Carbono
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	-	Isótopos Estáveis de Carbono Orgânico
$\delta^{15}\text{N}$	-	Isótopos Estáveis de Nitrogênio
μL	-	Microlitro

SUMÁRIO

1.	CAPÍTULO	20
1.1	INTRODUÇÃO.....	20
1.2	HIPÓTESE	23
1.3	OBJETIVOS	23
1.3.1	OBJETIVO PRINCIPAL	23
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2.	CAPÍTULO	24
2.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1.1	PERÍODO DEVONIANO.....	24
2.1.2	A GERAÇÃO DO PETRÓLEO	25
2.1.3	BACIA DO PARANÁ.....	27
2.1.4	METAIS	29
2.1.5	MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS	30
2.1.5.1	n-ALCANOS	31
2.1.5.2	ALCANOS ISOPRENÓIDES	32
2.1.5.3	TERPANOS TRICÍCLICOS	34
2.1.5.4	TERPANOS PENTACÍCLICOS (HOPANOS).....	34
2.1.5.5	ESTERANOS	37
2.2	GEOQUÍMICA ISOTÓPICA.....	38
2.2.1	ISÓTOPOS DE CARBONO ORGÂNICO	39
2.2.2	ISÓTOPOS DE NITROGÊNIO	41
2.3	CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT	42
3.	CAPÍTULO	43
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1.1	ÁREA DE ESTUDO	43
3.1.2	COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS	45
3.1.3	ANÁLISE DE METAIS	46
3.1.4	ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS SATURADOS	48
3.1.5	ANÁLISE DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS	49
3.1.6	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) e NITROGÊNIO TOTAL (NT)	50
4.	CAPÍTULO	51

4.1	ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO PARA RECONSTRUÇÃO DO PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ, SUL DO BRASIL.....	51
4.1.1	INTRODUÇÃO.....	51
4.1.2	CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA.....	53
4.1.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1.4	RESULTADOS.....	57
4.1.4.1	ANÁLISE DOS PROXIES DE PALEOCLIMA.....	57
4.1.4.2	ANÁLISE DOS PROXIES DE SALINIDADE.....	58
4.1.4.3	ANÁLISE DOS PROXIES DE CONDIÇÕES REDOX.....	59
4.1.4.4	ANÁLISE DOS PROXIES DE PALEOPRODUTIVIDADE.....	60
4.1.4.5	CICLOS TRANSGRESSIVOS.....	61
4.1.4.6	ANÁLISE DOS PROXIES DE PALEOTEMPERATURA.....	62
4.1.5	DISCUSSÃO.....	63
4.1.5.1	RECONSTRUÇÃO PALEOCLIMÁTICA.....	63
4.1.5.2	PALEOSALINIDADE.....	65
4.1.5.3	CONDIÇÕES REDOX.....	65
4.1.5.4	PALEOPRODUTIVIDADE.....	68
4.1.5.5	CICLOS TRANSGRESSIVOS.....	69
4.1.5.6	PALEOTEMPERATURA.....	70
4.1.6	CONCLUSÃO.....	71
5.	CAPÍTULO.....	72
5.2	RECONSTRUÇÃO DO PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL, ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA E GRAU DE MATURIDADE TÉRMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA – BACIA DO PARANÁ, BRASIL.....	72
5.2.1	INTRODUÇÃO.....	72
5.2.2	CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA.....	74
5.2.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	75
5.2.3.1	EXTRAÇÃO DO EXTRATO LIPÍDICO DAS AMOSTRAS E FRACIONAMENTO.....	76
5.2.4	RESULTADOS.....	78
5.2.4.1	ANÁLISE DOS PROXIES DE FONTE DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	82
5.2.4.2	ANÁLISE DOS PROXIES DO GRAU DE MATURIZAÇÃO TÉRMICA.....	84

5.2.4.3	ANÁLISE DOS PROXIES DO AMBIENTE DEPOSICIONAL	86
5.2.5	DISCUSSÃO	87
5.2.5.1	FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	87
5.2.5.2	EVOLUÇÃO TÉRMICA.....	89
5.2.5.3	AVALIAÇÃO DO AMBIENTE DEPOSICIONAL.....	92
5.2.6	CONCLUSÃO	94
6.	CAPÍTULO	95
6.1	RECONSTRUÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS E DETERMINAÇÃO DAS FONTES DE MATERIAL ORGÂNICO POR ISÓTOPOS DE CARBONO ORGÂNICO ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$) E NITROGÊNIO ($\delta^{15}\text{N}$) DOS FOLHELHOS DE ROCHAS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ, SUL DO BRASIL.....	95
6.1.1	INTRODUÇÃO.....	95
6.1.2	CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA	97
6.1.3	MATERIAS E MÉTODOS	98
6.1.3.1	COLETA DE AMOSTRAS	98
6.1.3.2	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) e NITROGÊNIO TOTAL – (NT)	99
6.1.3.3	ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E NITROGÊNIO	100
6.1.4	RESULTADOS	100
6.1.4.1	COMPORTAMENTO DO $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, E $\delta^{15}\text{N}$	104
6.1.5	DISCUSSÃO	105
6.1.5.1	FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA POR MEIO DA RAZÃO COT/N	105
6.1.5.2	ISÓTOPO DE CARBONO ORGÂNICO ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$).....	106
6.1.5.3	ISÓTOPO DE NITROGÊNIO ($\delta^{15}\text{N}$).....	108
6.1.5.4	CORRELAÇÃO ENTRE $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, COT E NT	110
6.1.6	CONCLUSÃO.....	112
7.	CAPÍTULO	113
7.1	CONCLUSÕES GERAIS E INDICAÇÕES DE PESQUISAS FUTURAS	113
	REFERÊNCIAS.....	115
	ANEXO 1 – CONCENTRAÇÕES DE COT DE NT E VALORES DA RAZÃO COT/NT	144
	ANEXO 2 – CONCENTRAÇÃO DOS METAIS ANALISADOS	145
	ANEXO 2 – CONCENTRAÇÃO DOS METAIS ANALISADOS (Continuação)	146

ANEXO 3 – VALORES DAS RAZÕES EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO CAPÍTULO 4.....	147
ANEXO 3 – VALORES DAS RAZÕES EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO CAPÍTULO 4 (Continuação).....	148
ANEXO 4 – VALORES DOS ÍNDICES, RAZÕES E ESTERANO EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO CAPÍTULO 5	149
ANEXO 4 – VALORES DOS ÍNDICES, RAZÕES E ESTERANO EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO CAPÍTULO 5 (Continuação).....	150
ANEXO 5 - VALORES DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO.....	151

1. CAPÍTULO

1.1 INTRODUÇÃO

O período Devoniano (416 – 359 Ma), pertencente a era Paleozóica (542 – 251 Ma), foi marcado por uma rápida expansão e colonização pelas florestas terrestres com plantas vasculares (BERRY, 2019; STEIN et al., 2020), e apresentando também eventos de transgressão e regressão, com anoxia marinha, causando perdas de espécies marinhas invertebradas (ALGEO et al., 1995; CARMICHAEL et al., 2019; JOACHIMSKI et al., 2009; WHITE et al., 2018; ZHANG et al., 2020). Além destes eventos, as extinções em massa que ocorreram, causaram grandes alterações no ciclo biogeoquímico marinho, o qual também ocasionou em uma reorganização da circulação oceânica (KAISER, ARETZ e BECKER, 2016; LIU et al., 2019). Sobre o clima, houve o decaimento da concentração dos gases de efeito estufa e de CO₂ (de ~2000 ppm, para menos de 1000 ppm), sendo este um fator de grande contribuição para o início da era glacial paleozóica tardia (340 Ma) no hemisfério sul (Gondwana), (FOSTER, ROYER e LUNT, 2017; QIE et al., 2019; WANG et al., 2013). Desta forma, uma variedade de matéria orgânica foi se depositando no sedimento, sendo soterrada sobre condições geológicas de pressão e temperatura, que transformaram diageneticamente os compostos de origem biológica, no que se conhece hoje como o petróleo (TISSOT e WELTE, 1984).

Dentro deste contexto, há a Bacia do Paraná, uma bacia sedimentar localizada no centro sul do Brasil, e que tem em sua estratigrafia, um sistema deposicional de matéria orgânica capaz de gerar petróleo e gás de xisto. Contempla dentro desta bacia, a Formação Ponta Grossa, o qual é uma formação geológica de idade Devoniana, constituída por rochas de arenitos sílticos, e argilosas, contendo material betuminoso como material orgânico denominado de folhelho, tendo potencial para geração de petróleo e gás (MILANI et al., 2007).

O aporte da matéria orgânica em excesso no corpo hídrico, oriunda do ambiente terrestre, ainda maior devido à evolução das plantas terrestres, resultou no aumento de nutrientes e na produtividade primária, e assim na queda do oxigênio dissolvido nas águas mais profundas, tendendo a anoxia, devido a degradação da mesma pelos micro-organismos decompositores que utilizam o oxigênio para sua respiração no início do processo diagenético (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021;

BOYER et al., 2021; CALVERT e PEDERSEN, 1993; MORFORD e EMERSON, 1999; SWEERE et al., 2016).

Tais mudanças de oxigênio ou na produtividade biológica é possível de se conhecer por meio de marcadores geoquímicos que estão diretamente relacionados a matéria orgânica sedimentar e podem ser utilizados para obter informações dos processos ocorridos a milhões de anos atrás e definir o paleoambiente deposicional. A ocorrência de folhelhos na Formação Ponta Grossa trás consigo metais como o níquel e o vanádio, hidrocarbonetos saturados, moléculas formadas por átomos de carbono e hidrogênio, oriundos da formação do petróleo, além de enxofre, oxigênio e nitrogênio em pequenas quantidades, e também de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) (HAKIMI et al., 2020; WANG et al., 2016).

A presença de metais no material sedimentar é resultado das condições ambientais ocorridas, como o nível de oxigênio, pois estes elementos são suscetíveis às alterações das condições redox, o qual influencia na sua solubilidade e assim no seu enriquecimento em depósitos orgânicos (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; BOYER et al., 2021; CALVERT e PEDERSEN, 1993; MORFORD e EMERSON, 1999; SWEERE et al., 2016). O estudo dos metais é de grande importância com o intuito de poder caracterizar as condições ambientais que se faziam presente no decorrer da deposição da matéria orgânica (BROWNE et al., 2020; CALVERT e PEDERSEN, 1993; TRIBOVILLARD et al., 2012).

Os hidrocarbonetos saturados, como os n-alcanos e isoprenóides, presentes nos tecidos de vegetais, os hopanos (terpanos) associados à bactérias, e os esteranos presentes em organismos aquáticos e terrestres, são compostos, cujas suas concentrações são interpretadas por meio de índices e razões, e podem ajudar a entender o paleoambiente deposicional, a origem da matéria orgânica, e a maturidade térmica, em razão da sua resistência química durante toda a trajetória de deposição e transformação em folhelhos (HACKLEY et al., 2013; SONG; SIMONEIT e HE, 2017).

Já a composição isotópica de carbono estável ($\delta^{13}\text{C}$) presente no material sedimentar betuminoso, principalmente sobre os isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), podendo ser oriundo das plantas terrestres, do tipo C3, estes são marcadores do ciclo global de carbono, e tais valores obtidos orientam quanto as fontes de matéria orgânica, e aos fatores climáticos ocorridos nos ambientes, em termos de temperatura, umidade, e $p\text{CO}_2$ atmosférico, servindo na avaliação do

ambiente que se fazia presente no período Devoniano, onde é conhecido haver uma excursão positiva de isótopos de carbono, devido à grande mudança no clima global (HEATH et al., 2021; UVEGES et al., 2019; WAN et al., 2019).

Ademais, a análise de isótopos de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), elemento precursor presente nos ácidos nucleicos e proteínas de todos os organismos, é a forma biodisponível predominante, e auxilia no entendimento da dinâmica de suas fontes biológicas e de seus nutrientes, como o seu processo de fixação biológica de N_2 e desnitrificação da coluna d'água, além de poder elucidar o grau das condições redox (anoxia e euxinia) devido a remoção acelerada de N dos oceanos, que causa alterações na composição isotópica do nitrogênio (LIU et al., 2016; ŚLIWIŃSKI et al., 2011; UVEGES et al., 2019; WANG et al., 2018). Portanto, informações sobre $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}$ conduzem para o melhor entendimento das condições ambientais e das fontes de matéria orgânica, os quais são auxiliadas pela análise de Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT).

Embora estes compostos estejam sujeitos a perda dos grupos funcionais e mudança na estereoquímica molecular, em virtude das alterações ambientais sofridas, principalmente do aumento da pressão e temperatura, o esqueleto carbonico básico se mantém intacto e preservado ao longo do tempo, informando, de forma inequívoca, a sua origem. Por esse motivo, esses hidrocarbonetos são considerados fósseis químicos, ou seja, marcadores moleculares de origem da matéria orgânica sedimentar (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Tais marcadores geoquímicos presentes nos folhelhos, são compostos orgânicos, que trazem informações sobre a biota de origem (KARA-GÜLBAY et al., 2019; LIU et al., 2018; PETERS, WALTER e MOLDOWAN, 2005; WANG et al., 2017).

Essas fontes biológicas podem ser oriundas de algas, bactérias e outros organismos marinhos ou plantas superiores, e conforme sua estrutura foi sendo modificada em virtude de ações de bactérias sobre a matéria orgânica e das condições de salinidade, pH e oxigenação, é possível entender as condições ambientais de deposição, ou seja, o paleoambiente, e também avaliar o grau de maturação térmica do material orgânico (PETERS, ROHRBACK e KAPLAN, 1981; YE et al., 2019).

Embora a Bacia do Paraná tenha sido bastante estudada (ARTUR; SOARES, 2002; DA SILVA; CORNFORD, 1985; MARTINS et al., 2020; ZALAN et al., 1990), não há estudos sobre o material betuminoso presente nos folhelhos da Formação Ponta Grossa, por meio dos marcadores supracitados, a fim de se estudar os cenários

ambietais de sua formação. De tal modo, este estudo fará a caracterização de metais, geoquímica orgânica e isotópica, contribuindo para uma melhor definição do paleoambiente deposicional desta formação sedimentar, além de entender a origem biológica da matéria orgânica, e avaliando o nível de maturação desta matéria orgânica presente.

1.2 HIPÓTESE

A Formação Ponta Grossa é constituída em grande parte por folhelhos do período Devoniano, que consiste de material sedimentar betuminoso associado a matéria orgânica de diversas fontes biológicas. Sabendo isso, a hipótese desta pesquisa se fundamenta na capacidade de reconstruir os cenários da paleodeposição da Formação Ponta Grossa.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal deste estudo é reconstruir o cenário em que houve a formação dos folhelhos da Formação Ponta Grossa, aplicando análises da composição geoquímica associada com metais, hidrocarbonetos e isótopos.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar períodos climáticos intensos na época pela interpretação da ocorrência de marcadores geoquímicos;
- Associar a fonte principal de matéria orgânica por meio da aplicação das razões entre hidrocarbonetos;
- Reconstruir cenários de paleodeposição, a partir dos resultados de ocorrência de isótopos estáveis.

2. CAPÍTULO

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.1 PERÍODO DEVONIANO

O Devoniano, foi um período no Planeta Terra, em que muitos eventos ambientais ocorreram, como o grande decaimento dos níveis de CO₂ atmosférico a concentrações nunca antes presenciadas no planeta, e de extinções em massa de espécies marinhas em condições de anoxia (BRUGGER et al., 2019; MORA, DRIESE e COLARUSSO, 1996; ROYER et al., 2004). Tais eventos foram verificados por meio de estudos de modelagens feitas a partir de dados de isótopos de carbono em amostras de carbonato, juntamente com análises das densidades estomáticas das plantas terrestres (BERNER, 2006; CHALONER e MCELWAIN, 1997; EKART et al., 1999; FRANKS et al., 2015; ROYER, BERNER e BEERLING, 2001).

Os eventos de amplo declínio das concentrações de CO₂ estão em sua maioria relacionada com o soterramento da matéria orgânica marinha em pântanos, além de uma expansão das plantas terrestres vasculares, acarretando assim no consumo desse gás, principalmente em áreas mais elevadas, do que em terras baixas (BERNER, 1997; CHALONER e MCELWAIN, 1997; EKART et al., 1999; FRANKS et al., 2015; ROYER, BERNER e BEERLING, 2001). Com o declínio da $p\text{CO}_2$ da atmosfera, houve o resfriamento do clima global, diminuindo as temperaturas médias durante todo o Devoniano, tornando, assim, o planeta com gradientes de temperaturas baixas dos polos até o equador, chegando a ter um período de glaciação, o qual afetou o sistema marinho a níveis de extinção em massa (BUGGISCH et al., 2008; CHEN et al., 2016; COPPER e SCOTese, 2003; JOACHIMSKI et al., 2009).

Em outra direção e no mesmo período, houve um aumento das concentrações da $p\text{O}_2$ na atmosfera (ALGEO e INGALL, 2007; GLASSPOOL e SCOTT, 2010), sendo esse fenômeno verificado por meio de análises de isótopos de Mo (DAHL et al., 2010), além de razões I/Ca em carbonatos (LU et al., 2018) e estudos de modelagem (KRAUSE et al., 2018). Desta forma, este aumento de oxigênio, contribuiu para um maior número de incêndios florestais, ao qual pode ser constatado através dos registros sedimentares de carvão vegetal (FALCON-LANG, 2000; GLASSPOOL et al., 2015; SCOTT; GLASSPOOL, 2006) e, além disso, a maior concentração, condicionou

para que houvesse um aumento no tamanho médio dos animais marinhos (HEIM et al., 2015).

Desta forma, os eventos climáticos que ocorreram em curto prazo ocasionaram o resfriamento do planeta, com formação de gelo no continente e regressão eustática na sequência, podendo ser estes os fatores que levaram a uma extinção em massa da fauna marinha tropical, dos corais e estromatoporoides (ALGEO et al., 1995; BOND et al., 2013; COPPER, 2002; JOACHIMSKI e BUGGISCH, 2002). O grande acúmulo de matéria orgânica e consequente degradação levou a anoxia do ambiente marinho, que, posteriormente, permitiu a deposição e preservação de matéria orgânica e a formação do petróleo e folhelhos (BUGGISCH, 1991).

2.1.2 A GERAÇÃO DO PETRÓLEO

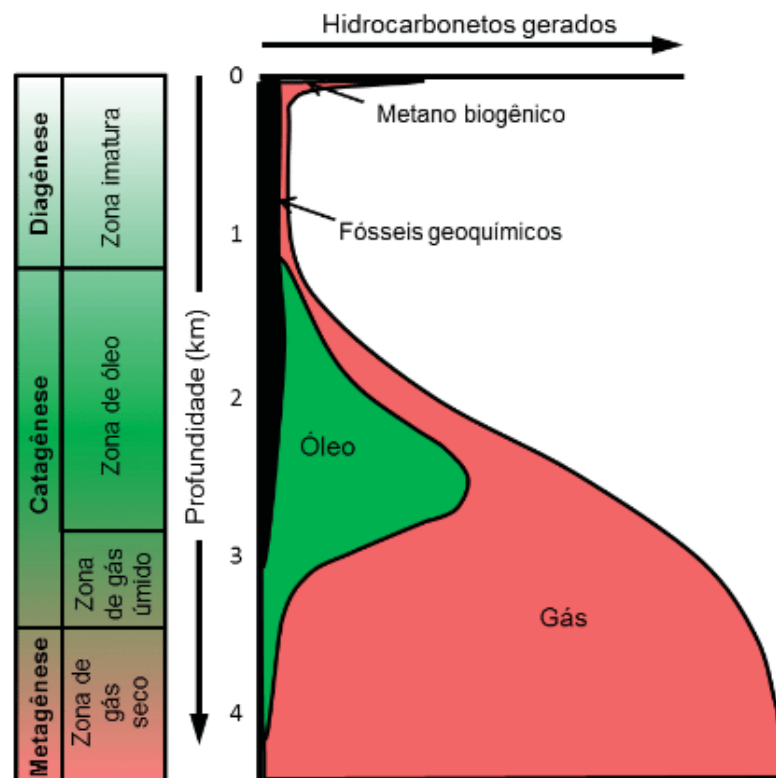
O petróleo é um composto formado principalmente por hidrocarbonetos, além de substâncias sulfuradas, nitrogenadas e oxigenadas, e em menores concentrações, há a presença de determinados metais, como o níquel e vanádio. Sua característica é de um fluido oleoso, menos denso que a água, e inflamável, com cor escura, próxima do preto, e cheiro característico (TISSOT e WELTE, 1984).

Sua formação ocorre na rocha geradora, ao decorrer de milhares de anos, com quantidades suficientes de matéria orgânica para sua formação, sobre pressões e temperaturas adequadas. A matéria orgânica que origina o petróleo, mas que se encontra no seu estado imaturo de formação é denominado querogênio, sendo esta substância, insolúvel em solventes orgânicos, com apenas pequenas frações de betume, que é a fração orgânica solúvel nestes solventes, e engloba os hidrocarbonetos saturados e aromáticos, além dos asfaltenos e resinas (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

O início da formação do petróleo ocorre quando a matéria orgânica se deposita nos sedimentos, e há processos de transformações físicas e químicas, além de degradações biológicas, onde os micro-organismos degradam esta fonte de energia, em busca de carbono e hidrogênio, havendo a perda dos grupos funcionais que denotavam funções biológicas, transformando em moléculas menores, como o CO₂, CH₄, NH₃, N₂, H₂S, além de H₂O. Após esse processo, a fração orgânica restante é soterrada em um ambiente anóxico, para que não haja a oxidação e degradação

dos demais compostos ainda presentes. Desta forma, o processo que se sucede à formação do petróleo, sobre pressões e temperaturas adequadas, é dividido em três etapas: diagênese, catagênese e metagênese (FIGURA 2.1) (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; TISSOT e WELTE, 1984).

FIGURA 2.1 - ESQUEMA MOSTRANDO AS DIFERENTES ETAPAS DE TRANSFORMAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS NA GERAÇÃO DO PETRÓLEO



FONTE: Adaptado de Tissot e Welte (1984)

A diagênese é o estágio mais imaturo e inicial de transformação da matéria orgânica depositada, que ainda dispõem de uma grande concentração de hidrocarbonetos com os grupos funcionais de origem biogênica. Nessa primeira etapa o nível de soterramento ainda é baixo, com baixas pressões e temperaturas menores que 50 °C. À medida que a matéria orgânica vai sendo soterrada, as transformações vão ocorrendo, com rearranjo das estruturas moleculares, e rompimentos das ligações carbono-heteroátomo, liberando o oxigênio. Os micro-organismos, bactérias e outras enzimas, atuam na transformação de proteínas, lipídios, carboidratos, e ligninas, em querogênio, com característica de insolubilidade em solventes orgânicos e com alta massa molecular. Com essas reações, há a liberação dos primeiros produtos a partir do petróleo, como as resinas e asfaltenos, contendo alta massa molecular, além de

uma pequena quantidade de gás metano e de frações contendo NSO (Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio) (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; TISSOT e WELTE, 1984).

Na etapa seguinte, a catagênese, o soterramento continua e é o estágio principal de formação de óleo, com um contínuo aumento da pressão e temperatura, que variam de 300-1500 bars e 60-150 °C, respectivamente. Há nessa etapa, a quebra de ligações do tipo C-C, com produção de moléculas alifáticas como n-alcenos n-C₁₅ a n-C₃₅ (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; TISSOT e WELTE, 1984).

Com o contínuo soterramento do material orgânico na catagênese, o óleo gerado entra numa fase de formação de condensados e gás seco. Nesta fase, a temperatura e pressão são maiores, além de haver maiores quebras das ligações C-C dos hidrocarbonetos, convertendo as moléculas de alta massa molecular em baixa massa molecular, além da liberação de maior quantidade de gás metano, denominado de gás seco (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; TISSOT e WELTE, 1984).

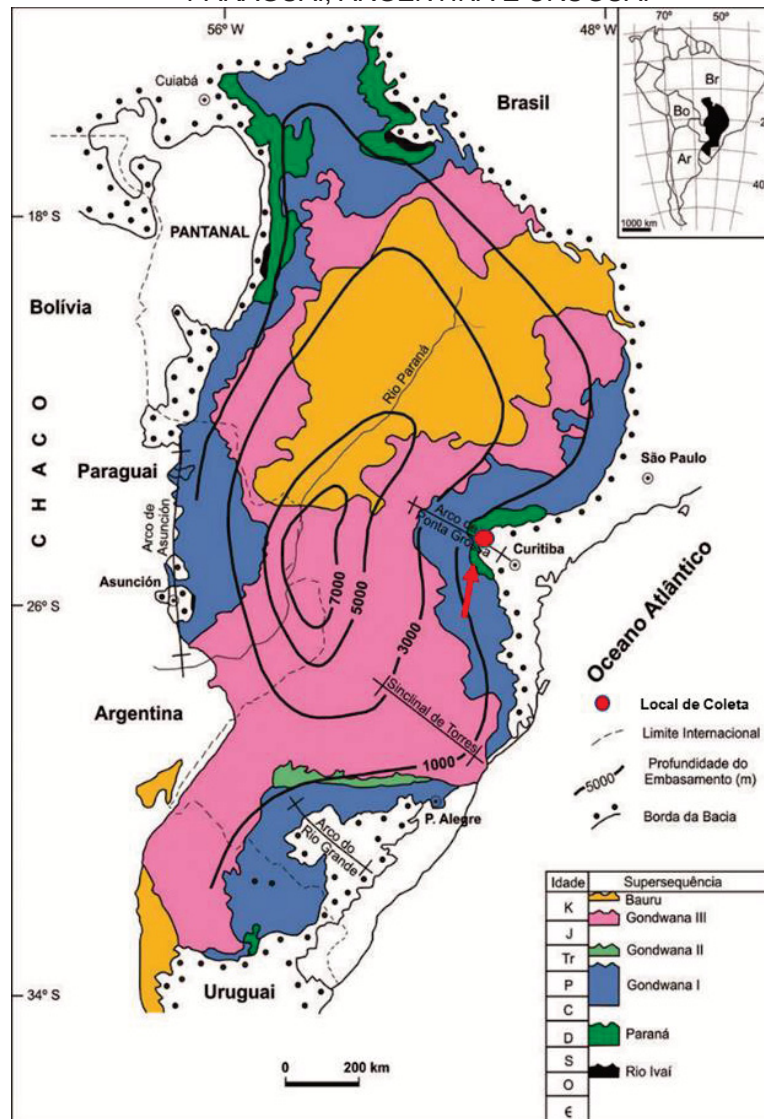
Na metagênese, etapa subsequente à catagênese, há o aumento da profundidade, assim como da temperatura (150-200°C) e da pressão (>1500 bars). A matéria orgânica lábil não está mais presente, e há um rearranjo e rompimento dos hidrocarbonetos restantes, resultando na presença do grafite e de compostos remanescentes como o gás carbônico e do metano residual (TISSOT e WELTE, 1984).

Desta forma, o petróleo, mais especificamente o betume, é formado por hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

2.1.3 BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná compreende uma área de 1.600.000 km², sendo localizada na porção sudeste do continente sul-americano, abrangendo a parte brasileira pelos estados do Mato Grosso, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, além de regiões de Minas Gerais e Goiás, somando uma área de 1.100.000 km². As demais áreas estão localizadas em partes do Paraguai, Argentina e Uruguai (FIGURA 2.2) (MILANI et al., 2007).

FIGURA 2.2 - MAPA GEOLÓGICO DA BACIA DO PARANÁ, ABRANGENDO PARTE DO BRASIL, PARAGUAI, ARGENTINA E URUGUAI



FONTE: Adaptado de Milani (2004).

A composição da bacia é por rochas sedimentares e vulcânicas com caráter de bacia intracratônica, e coberturas de derrames de lava basáltica, com espessura de até 7000 m. Há também um cinturão com afloramento em torno da capa de lavas disposta, tudo isso disposto numa forma alongada, e orientada na direção NNE-SSO, com 1.750 km de comprimento e 900 km de largura (MILANI, 2004).

A partir da sua composição, a sua primeira classificação estratigráfica foi dada por White (1908), seguindo com outros estudos, e fixando com a estratigrafia proposta por Milani (1997), em que a Bacia do Paraná é dividida da seguinte forma: Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Supersequência Paraná (Devoniano), Supersequência Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Supersequência Gondwana II (Meso a Neotriássico), Supersequência Gondwana III (Neojurássico-

Eocretáceo) e Supersequência Bauru (Cretáceo). As supersequências são limitadas em virtude de suas discordâncias regionais, com evoluções condicionadas ao clima presente e nas evoluções tectônicas, com fases de subsidência e deposição, com períodos de interrupção por erosão.

Em se tratando da estrutura geológica onde foram coletadas as amostras do presente estudo, a Supersequência Paraná, que compreende a porção sedimentar do período Devoniano, sendo dividida estratigraficamente, de baixo para cima, pela Formação Furnas e Ponta Grossa, em que a primeira é formada por arenitos brancos e amarelos. A formação Ponta Grossa, por sua vez, é dividida em três membros, em que o primeiro, mais inferior, é de idade Emsiana, com ocorrência de evento de máxima inundação, compreendendo o ciclo sedimentar devoniano. A porção seguinte compreende a idade Eifeliana, sendo marcada por regressão, que foram progradados da borda mais a nordeste da bacia. O último membro, de idade Givetiana a Frasniana, é composto por folhelhos, uma rocha sedimentar (MILANI, 1997).

2.1.4 METAIS

A presença de metais em corpos hídricos tem importância ecológica, principalmente quando esse participa da cadeia alimentar dos seres vivos como fonte de nutriente, sendo assimilado conforme sua magnitude e frequência (YUAN et al., 2016).

A disposição de metais em rochas sedimentares, ocorre em virtude das condições ambientais que se faziam presente no momento de sua deposição no fundo dos corpos hídricos, que podem estar relacionados às concentrações de oxigênio, os quais são suscetíveis as condições redox, e com isso vem a influenciar na sua solubilidade, e conseqüentemente no enriquecimento em depósitos de matéria orgânica (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; BOYER et al., 2021).

Além disso, outros fatores podem influenciar na mobilidade dos metais presentes na coluna d'água e sedimento, como a geologia e hidrologia do local, ao qual com menor ou maior precipitação, ocorre o intemperismo das rochas e sua conseqüente lixiviação, entregando metais ao corpo hídrico receptor (BROWNE et al., 2020). As variações na temperatura servem como influencia no processo de adsorção dos metais no sedimento em suspensão, o qual ocorre com o aumento do mesma (WEBER et al., 2007). Fatores biológicos também podem atuar nesse processo de

sedimentação, pois esses metais podem estar biodisponíveis para os seres vivos presentes (CALVERT e PEDERSEN, 1993).

Desta forma, os metais, sendo elementos sensíveis às variações ambientais, como condição redox e temperatura, por exemplo, são um registro desses processos internos que ocorrem em toda a coluna d'água até a sua sedimentação, e também dos processos relacionados a ciclagem dos nutrientes e decomposição da matéria orgânica. Assim, o estudo de metais a partir da distribuição da sua concentração em uma estratigrafia em folhelhos, é útil para o entendimento das condições ambientais ao qual o mesmo estava presente (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; BOYER et al., 2021; CALVERT e PEDERSEN, 1993; MARYSOL, CAVALCANTE e NONATO, 2020; MORFORD e EMERSON, 1999; SWEERE et al., 2016).

2.1.5 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Os marcadores moleculares, ou também denominados de fósseis químicos, são compostos lipídicos oriundos de plantas ou organismos vivos que existem ou existiram no planeta Terra, e que mantiveram preservado a estrutura molecular básica, apesar de todo o processo de transformações (oxidação, redução e sulfuração) ocorrido ao longo dos períodos de diagênese e catagênese, possibilitando a correlação com os organismos de origem (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

A fim de possibilitar a designação como marcador geoquímico ou biomarcador, um composto necessita deter três características básicas: (I) uma estrutura química em que o esqueleto carbônico principal se preserve ao longo do tempo, durante os processos de sedimentação, havendo apenas perdas de fragmentos (radicais, grupos funcionais); (II) deve ser encontrada em altas concentrações nos organismos de origem; (III) deve também ser encontrado em vários organismos, variando apenas na estereoquímica de carbonos, podendo assim ser correlacionado a diversas fonte de matéria orgânica (ex.: plâncton, bactérias e vegetais superiores) (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; TISSOT e WELTE, 1984).

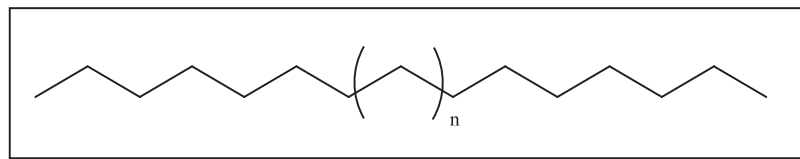
Desta forma, o estudo dos marcadores geoquímicos traz informações de grande relevância por meio de seus parâmetros geoquímicos, informando sobre as

condições ambientais da sua deposição, o grau de maturação térmica do óleo no reservatório ou do material betuminoso presente, além da origem biológica. No entanto, para esse tipo de estudo, quanto maior for o número de biomarcadores e parâmetros utilizados, maior a autenticidade dos resultados; assim sendo, os hidrocarbonetos saturados, tem maior abordagem em estudos de caracterização geoquímica, contendo os hidrocarbonetos alifáticos de cadeia aberta (n-alcenos), os hidrocarbonetos de cadeia ramificada (como os isoprenóides), além dos hidrocarbonetos cíclicos (terpanos e esteranos). Esses compostos orgânicos estão presentes em lagos, oceanos e rochas sedimentares, contribuindo para os processos biogeoquímicos, na forma de lipídeos. Ademais, sua extração de rochas sedimentares possibilita identificar sua origem, e também são um reflexo das condições de deposição, devido as alterações que ocorrem nos constituintes lipídicos, conforme as variações de temperatura, salinidade e concentração de oxigênio (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

2.1.5.1 n-ALCANOS

Os n-alcenos são hidrocarbonetos alifáticos saturados lineares, composto apenas por átomos de carbono e hidrogênio, com fórmula geral: C_nH_{2n+2} (FIGURA 2.3).

FIGURA 2.3 - ESTRUTURA MOLECULAR PARA A SÉRIE DOS *n*-ALCANOS



FONTE: Adaptado de Peters, Walters e Moldowan (2005)

A distribuição ocorre na forma de cadeia carbônica curta (massa molecular baixa), contendo de n-C₁₅ a n-C₁₉ sendo encontrado no fitoplâncton marinho e algas, com predominância da numeração ímpar e principalmente dos n-alcenos n-C₁₅ e n-C₁₇. Os n-alcenos de cadeia carbônica intermediária, n-C₂₀ a n-C₂₅ (massa molecular média), estão presentes em macrófitas aquáticas emergentes, e aqueles com cadeia carbônica longa (massa molecular alta), n-C₂₆ a n-C₃₇, são originários da cera cuticular das plantas terrestres, que serve como mecanismo de proteção contra a dessecação para períodos de menor ocorrência hídrica, e também com predominância dos n-

alcanos de numeração ímpar, principalmente os compostos n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁ (BRASSELL et al., 1978; BROOKS et al., 1976; CRANWELL, 1978; EGLINTON e HAMILTON, 1967; GELPI et al., 1970; HAN e CALVIN, 1969; PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

Os n-alcanos apresentam maior resistência à degradação, quando comparado a outros compostos oxigenados, além de poder ser utilizado como biomarcador, por estar presente em grande abundância e distribuído em algas, bactérias fotossintéticas, macrófitas aquáticas e plantas terrestres, podendo assim ser empregado na análise do grau de evolução térmica das rochas geradoras, além da origem da matéria orgânica e do ambiente deposicional (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Contudo, para matéria orgânica em estágios mais avançados de evolução térmica, pode ocorrer o craqueamento dos hidrocarbonetos de maior massa molecular, ocasionando numa maior abundância de n-alcanos de cadeia curta (C₁₅-C₁₇), os quais também apresentam maior labilidade, sendo necessário o auxílio de outros biomarcadores na interpretação de tais informações (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; TISSOT e WELTE, 1984).

2.1.5.2 ALCANOS ISOPRENÓIDES

Os isoprenóides, também conhecidos como isoalcanos, são alcanos com ramificações de radicais metila, que ocorrem a cada quatro átomos de carbono, gerando unidades de isopreno (C₅H₈). Entre os isoprenóides, o pristano (C₁₉, 1,6,10,14-tetrametil-pentadecano), e o fitano (C₂₀, 2,6,10,14-tetrametil-hexadecano), são os mais estudados, com fins de se entender as condições ambientais de deposição da matéria orgânica e a origem dos hidrocarbonetos presentes em sedimento, rocha sedimentar e no petróleo, sendo considerado assim, um bioindicador paleoambiental (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

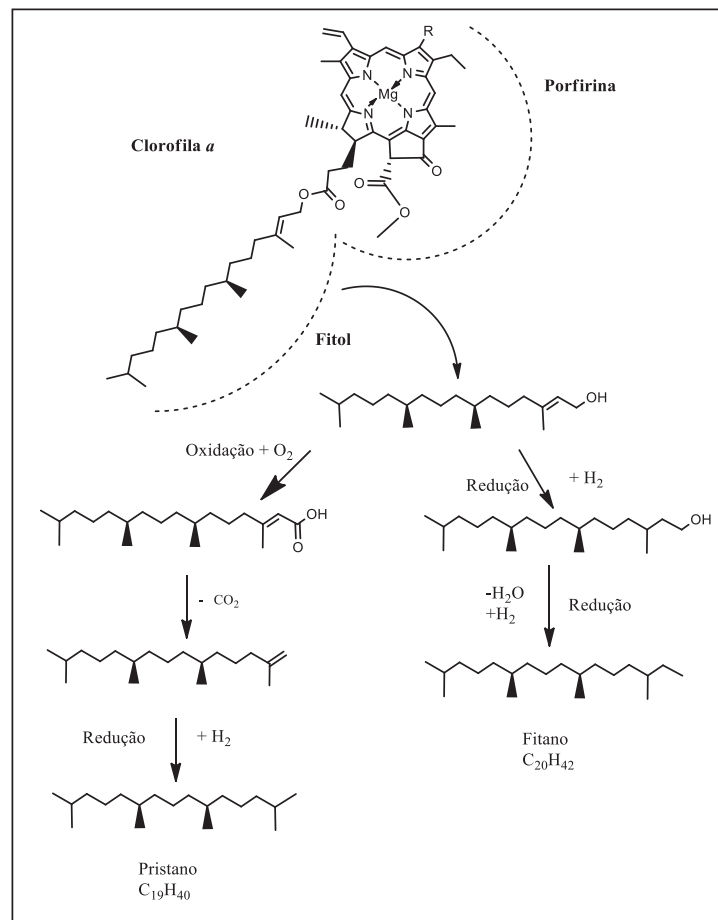
A forma original dos isoprenóides, pristano e fitano, é a cadeia lateral fitil, presente na clorofila-a, que é encontrada em organismos fotossintetizantes. No entanto, a obtenção final de ambos os isoprenóides, ocorre devido às condições ambientais de deposição, pois em condições anóxicas, a cadeia lateral fitil é clivada, formando o fitol, e se reduzindo para dihidrofitol, e posteriormente para fitano. Já sob condições oxidantes, ocorre uma oxidação do fitol, gerando o ácido fitênico, continuando com uma descarboxilação, originando o pristeno, que é reduzido a

pristano (FIGURA 2.4) (KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

Desta forma, entendendo como ocorre a formação destes isoprenóides, e a partir de uma relação de pristano/fitano é possível indicar as condições ambientais de decomposição da clorofila-a, sugerindo as condições de potencial redox (Eh), em ambiente anóxico ou óxico (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

No entanto, vale salientar, que outros estudos demonstram que podem ser encontrados pristano e fitano em outras fontes, apesar de baixas quantidades e de não invalidar o seu uso nas análises supracitadas. Tais fontes podem ser no caso do fitano, os lipídios presentes em arqueobactérias (halofílicas e metanogênica), e do pristano, no tocoferol (Vitamina E) e zooplâncton (GOOSSENS et al., 1984; PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; TEN HAVEN, DE LEEUW e SCHENCK, 1985).

FIGURA 2.4 - PROCESSO DIAGENÉTICO DE FORMAÇÃO DO PRISTANO E FITANO, A PARTIR DA CLIVAGEM DA CADEIA LATERAL FITOL PRESENTE NA CLOROFILA *a*

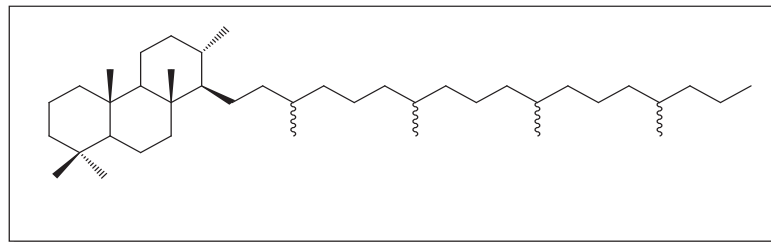


FONTE: Adaptado de Peters, Walters e Moldowan (2005)

2.1.5.3 TERPANOS TRICÍCLICOS

Os terpanos tricíclicos (FIGURA 2.5) são hidrocarbonetos saturados cíclicos que são encontrados na faixa de 19 até 54 átomos de carbono, distribuídos em 3 anéis de seis átomos de carbono, com predominância da configuração $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$, sendo que os compostos formados com menos de 25 átomos de carbono são os mais estudados (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Esta conformação estrutural institui resistência à biodegradação e à maturação, sendo muito útil pra estudos em óleos de maior biodegradação (CONNAN et al., 1986). Sua origem é a membrana celular de organismos procariontes, onde atuam como precursores poliprenóides em bactérias, porém, em bactérias diferentes das quais são encontrados os terpanos pentacíclicos (hopanos), que tem como precursor o bacteriohopanotetrol (KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

FIGURA 2.5 – ESTRUTURA MOLECULAR DOS TERPANOS TRICÍCLICOS



FONTE: Adaptado de Waples e Machihara (1991)

Em virtude dessa diferença de estrutura química, é possível utilizar a razão tricíclicos/pentacíclicos a fim de se avaliar a maturidade da matéria orgânica, pois à medida que há um aumento da maturidade desse material, pode-se ocorrer a degradação dos terpanos pentacíclicos e assim a predominância dos terpanos tricíclicos (VAN GRAAS, 1990). Além disso, sua presença é dada em ambientes lacustres salinos e marinhos, servindo também como um parâmetro na análise do ambiente deposicional (DE GRANDE, AQUINO NETO e MELLO, 1993).

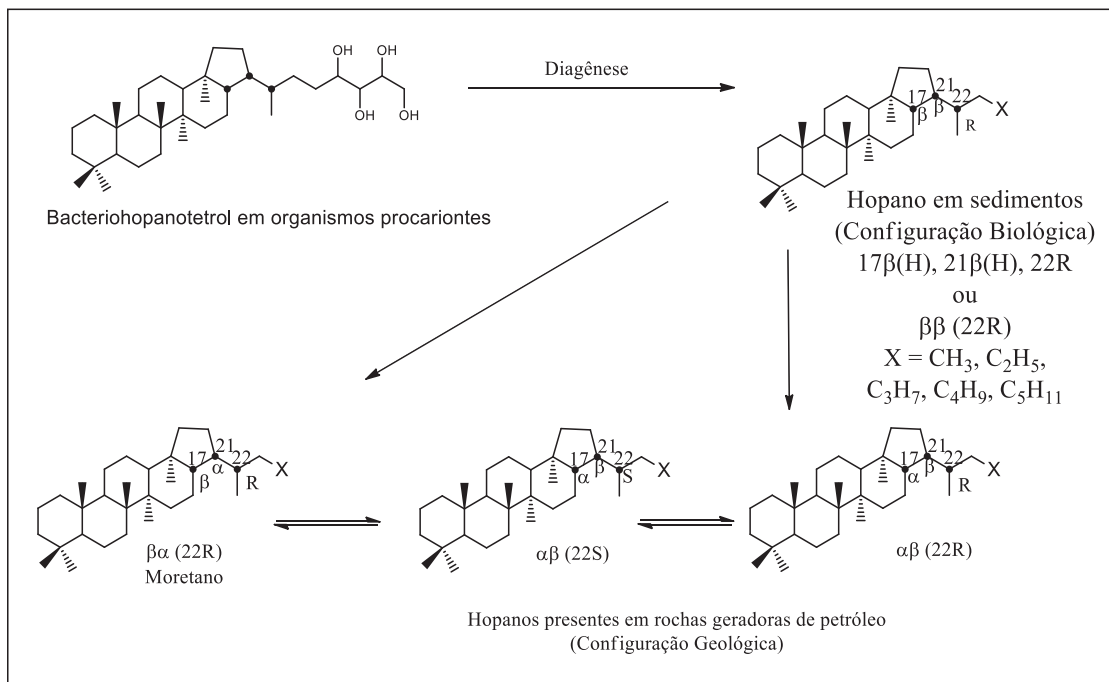
2.1.5.4 TERPANOS PENTACÍCLICOS (HOPANOS)

Os hopanos são hidrocarbonetos saturados cíclicos compostos de 29 a 35 átomos de carbono, com uma estrutura formada por 4 anéis de seis átomos e mais 1 anel com cinco átomos, e são encontrados nas membranas celulares de organismos

procarióticos (bactérias e cianobactérias), sendo o bacteriohopanotetrol, o seu precursor (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Tais hopanos com mais de 30 carbonos, recebem a nomenclatura de homohopanos, devido ao radical metila que foi acrescentado (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

A transformação do precursor bacteriohopanotetrol - conforme visualiza-se na FIGURA 2.6 - para os hopanos em rochas geradoras se dá por reações de desidratação e rearranjos de isomerização durante o processo de evolução térmica da diagênese e catagênese. O precursor com configuração estereoquímica inicial, $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ $22R$, altera-se para a forma $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, $22S$, e $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, $22R$, com o surgimento de epímeros R e S na posição 22 em homólogos C_{31} e superiores, sendo que estas configurações são mais estáveis geologicamente (KVENVOLDEN e SIMONEIT, 1990; PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

FIGURA 2.6 - PROCESSO DIAGENÉTICO DE GERAÇÃO DOS HOPANOS A PARTIR DO BACTERIOHOPANOTETROL.



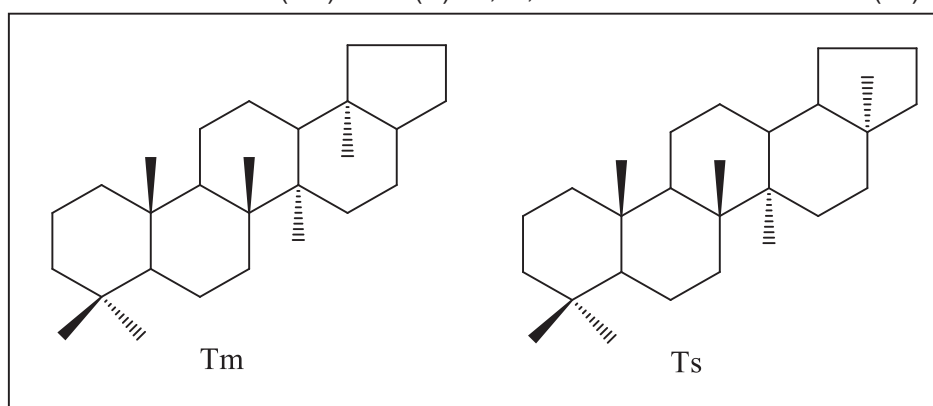
FONTE: Adaptado de Peters, Walters e Moldowan (2005)

Outra formação que resulta da transformação original, é dos moretanos, com configuração $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$, sendo que esta estrutura diminui sua concentração com o aumento da maturidade, em virtude de sua menor estabilidade. Desta forma, a presença dos hopanos estendidos C_{31} - C_{35} são indicativos de um ambiente deposicional com ocorrência subóxica, e os homohopanos ($>C_{35}$) indicam a presença

de um ambiente deposicional em condição de anoxia (KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS, WALTER e MOLDOWAN, 2005).

Há de se mencionar também outros compostos que tem estruturas semelhantes aos hopanos e que auxiliam na identificação das condições deposicionais e de evolução térmica, sendo eles o 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e o 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (FIGURA 2.7) (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Tais compostos apresentam estabilidade térmica distinta durante a catagênese, em que Ts é mais estável que Tm, e que por meio da razão Ts/(Ts+Tm), é verificado valores mais baixos em óleos que tem como origem rochas carbonáticas, quando comparados a óleos oriundos de folhelhos (MCKIRDY, ALRIDGE e YPMA, 1983; RULLKÖTTER, PEAKMAN e HAVEN, 1994). Em suma, a utilização destes compostos tem como objetivo, dar informações sobre o ambiente de deposição, além do grau de evolução térmica (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

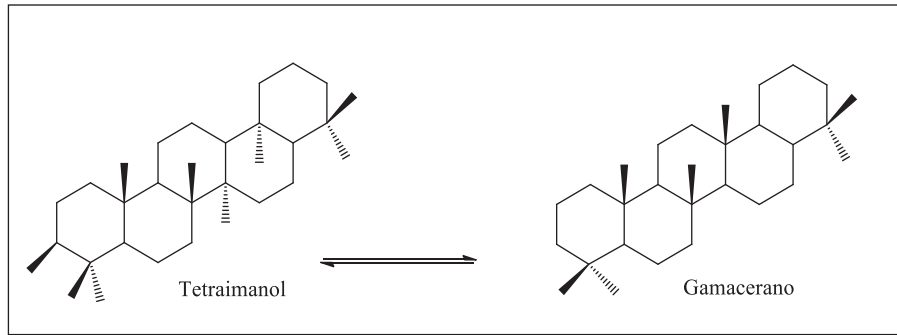
FIGURA 2.7 - ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS 17 α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANO (Tm) E 18 α (H)-22,29,30-TRISNORNEOHOPANO (Ts)



FONTE: Adaptado de Waples e Machihara (1991)

Outro terpano pentacíclico de grande estudo é o gamacerano (FIGURA 2.8), um composto de estrutura não-hopanoide, derivado do tetrahimanol (gamacer-3 β -ol), encontrado na membrana de determinados protozoários, sendo aplicado para o entendimento dos ambientes marinhos ou não marinhos, indicando se o mesmo apresentava condições de hipersalinidade. Assim, a alta salinidade demonstra maiores níveis do índice gamacerano (HAVEN et al., 1989; PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

FIGURA 2.8 - PROCESSO DIAGENÉTICO DE FORMAÇÃO DO GAMACERANO A PARTIR DO TETRAHIMANOL

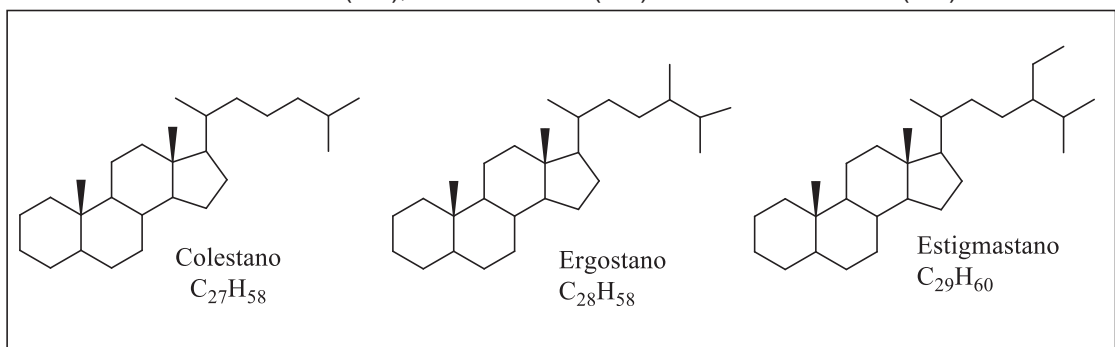


FONTE: Adaptado de Waples e Machihara (1991)

2.1.5.5 ESTERANOS

Os esteranos regulares são constituídos por hidrocarbonetos cíclicos saturados, conhecidos como colestano (C_{27}), ergostano (C_{28}), estigmastano (C_{29}) (FIGURA 2.9), distribuídos em três anéis com seis átomos, e um anel de cinco átomos. São compostos gerados a partir de reações de desidratação e redução durante o período de diagênese dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucariontes, como o plâncton marinho (C_{27}), as algas (C_{28}) e plantas terrestres (C_{29}), e praticamente ausentes em organismos procariontes (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005; WAPLES e MACHIHARA, 1991).

FIGURA 2.9 - ESTRUTURAS MOLECULARES DOS ESTERANOS REGULARES: COLESTANO (C_{27}), ERGOSTANO (C_{28}) E ESTIGMASTANO (C_{29})

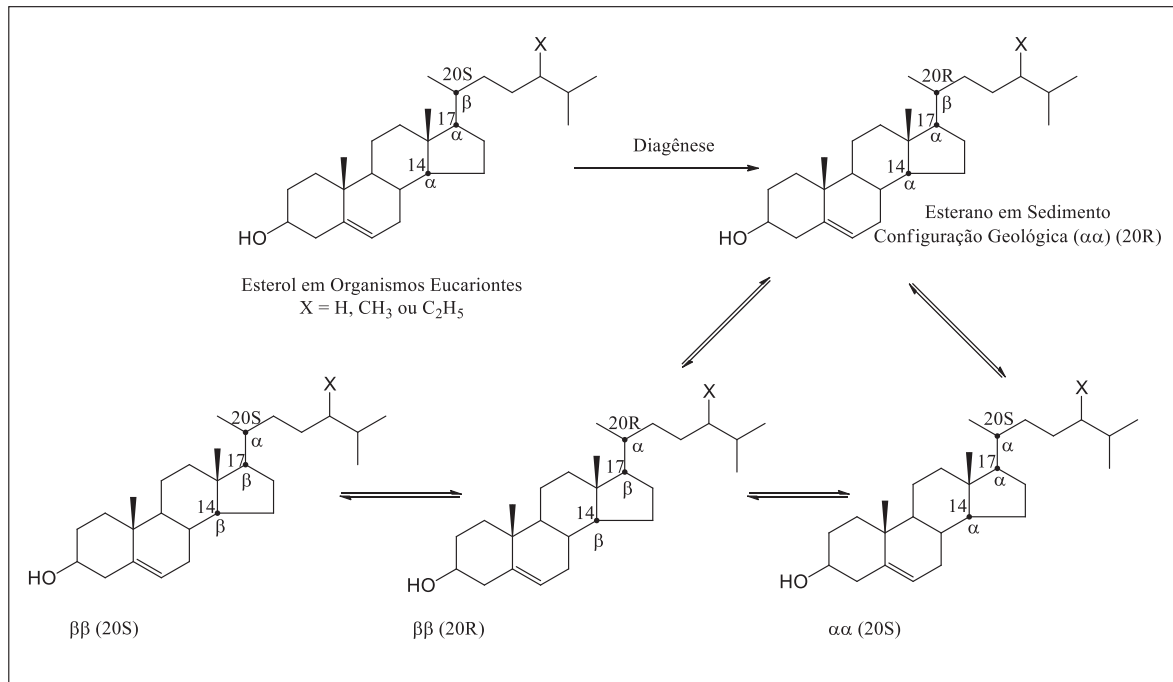


FONTE: Adaptado de Waples e Machihara (1991)

Com o processo de diagênese ocorrendo, a matéria orgânica torna-se mais madura, e desta forma, os esteranos vão adquirindo sua estrutura final, partindo de uma configuração inicial de $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ ou $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ (de forma simplificada $\alpha\alpha\alpha$ ou $\alpha\alpha$) onde ocorrem mudanças na estereoquímica da configuração

α dos carbonos 14 e 17, resultando num posicionamento de configuração $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$ ou $14\beta(H),17\beta(H)$ ($\alpha\beta\beta$ ou $\beta\beta$) (FIGURA 2.10). A partir desta mudança de conformação e por meio da comparação entre a configuração inicial com a final, é possível analisar a maturação da matéria orgânica (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

FIGURA 2.10 - PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DIAGÊNÉTICA DO ESTEROL NA FORMAÇÃO DOS ÉSTERANOS



FONTE: Adaptado de Peters, Walters e Moldowan (2005)

2.2 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Os isótopos são elementos que se tem um mesmo número atômico, mas com diferenças na sua massa atômica, havendo em um elemento químico, o mesmo número de prótons, mas um número diferente de nêutrons, diferindo nas propriedades físicas, mas mesmas propriedades químicas. Assim, os isótopos podem ser classificados como instáveis (radioativos) ou estáveis, em que os radioativos possuem núcleo atômico instável, devido ao excesso de energia, contudo, ao passo que essa energia é emitida, na forma de ondas eletromagnéticas, raios gama (γ), ou na forma de partículas do tipo α e β , vão se tornando mais estáveis, e desta forma, os isótopos estáveis, contemplam de um núcleo mais estabilizado energeticamente (ALLÈGRE, 2008; EHLERINGER; OSMOND, 2000)

Desta forma, o fracionamento isotópico, ou também chamado de razão isotópica, busca conhecer a proporção de isótopo pesado em relação ao isótopo leve (ex.: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), em comparação a um padrão internacional de referência, assim, a denotação para o resultado é dada em unidade de δ (‰), o qual é calculado conforme a equação 3 (FOGEL e CIFUENTES, 1993; O'LEARY, 1981)

Os resultados obtidos a partir da equação 3, vão informar se a amostra é rica ou empobrecida no isótopo pesado em análise, em relação ao valor de referência do padrão deste isótopo, assim, valores positivos, informa que a amostra é enriquecida, já valores negativos, denotam empobrecimento em relação ao isótopo pesado. A multiplicação por 1000, do valor resultante da operação em parênteses, é em razão da diferença de valores entre as amostras e o padrão serem muito baixas (ALLÈGRE, 2008).

Os padrões utilizados vão variar conforme os isótopos em análise, desta forma para análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), o padrão internacional usado para avaliações e medições é o V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite), que representa um valor da composição isotópica de um fóssil marinho carbonático do período Cretáceo da espécie *Bemnitella americana*. A análise de isótopos estáveis de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), o padrão de referência é o nitrogênio do ar atmosférico (ALLÈGRE, 2008; CRAIG, 1957; JUNK e SVEC, 1958; O'LEARY, 1993).

2.2.1 ISÓTOPOS DE CARBONO ORGÂNICO

O elemento químico carbono (C), com número atômico igual a 6, é um exemplo no qual possui dois isótopos estáveis, o ^{12}C , mais leve, com seis nêutrons e presente no meio ambiente em quantidades de 98,93%, e o ^{13}C , mais pesado, com sete nêutrons, presente no meio ambiente em quantidades de 1,07%. A sua forma radioativa, o ^{14}C , com oito nêutrons, apresenta decaimento de metade de vida de 5.730 anos, em virtude das emissões de partículas de núcleos radioativos, e é utilizado na datação de materiais orgânicos e inorgânicos, a fim de estudar materiais fósseis, como conchas, corais e ossos, além de solos e sedimentos. Assim, a partir da sua razão isotópica ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, ou simplesmente $\delta^{13}\text{C}$), é possível analisar as fontes de matéria orgânica, pois tal observação é possível devido a forma que ocorre a absorção do carbono no processo de fotossíntese (ALLÈGRE, 2008).

Algumas plantas, como as árvores dicotiledôneas e algumas gramíneas, da espécie *Poaceae*, absorvem o carbono por meio do Ciclo de Calvin (via C₃), e assim, discriminam o ¹³C, e obtêm o ¹²C, resultando em valores diferentes ao valor do padrão de referência (V-PDB), apresentando valores mais negativos, da ordem de -20 a -32‰ com média de -27‰, em comparação à fonte inorgânica de carbono. Esse processo de fracionamento, ocorre devido a maior preferência de assimilação deste isótopo no organismo, que inicia com a passagem de CO₂ pelos estômatos, e nesta rota de assimilação há a formação de uma biomolécula, os fosfoglicerato, composto por três carbonos (C₃), com o auxílio da enzima RuBP carboxilase (Rubisco). Outro caminho de absorção do CO₂ atmosférico é o Hatch-Slack (via C₄), realizado pelas gramíneas, que resulta numa razão de isótopo de carbono mais positiva em torno de -7 a -17 ‰ com média de -12 ‰, o qual forma o ácido aspártico ou ácido málico, composto de quatro carbonos (C₄), por intermédio da enzima PEP carboxilase, que não discrimina o ¹³C, ao contrário da enzima Rubisco. Como intermédio as essas duas vias de absorção, há ainda a absorção de CO₂ através do CAM (Crassulacean Acid Metabolism), realizado pelas plantas, como as suculentas de regiões áridas e semi-áridas, além de epífitas de regiões tropicais e subtropicais, que tem variações no δ¹³C, de acordo com o crescimento das plantas. Nesta via, a absorção do CO₂ ocorre por meio do caminho C₄, no período noturno, e durante o dia, a fixação do CO₂ ocorre através da via C₃. Os valores dos isótopos observados variam de -28 a -10 ‰ (BOUTTON, 1996; FARQUHAR, 1983; FARQUHAR, EHLERINGER e HUBICK, 1989; HAYES, 1993)

A diferentes vias de absorção do CO₂ atmosférico pelas plantas, ocorrem em razão das variações de concentrações deste composto encontrado em cada período na atmosfera, assim, as plantas desenvolveram a via C₄, que em virtude das condições de menores concentrações de CO₂ na atmosfera, condicionavam uma menor fotorrespiração e contribuía para redução da produtividade em comparação a via C₃. Além disso, a evolução das plantas com via CAM para C₄, é em razão da melhor eficiência no uso de água e/ou ganho de carbono (EHLERINGER e MONSON, 1993).

No caso das algas marinha, essas absorvem o CO₂ oriundo do bicarbonato dissolvido, além de outras fontes de carbono inorgânico dissolvido presente no ambiente aquático e que depende da característica físico-química do ecossistema presente. Desta forma, a matéria orgânica resultante gera valores de δ¹³C na faixa

entre -20‰ e -22‰. Em razão dessas diferenças dos valores de isótopos é possível indicar a fonte de matéria orgânica (MARTINELLI et al., 1991; RAU et al., 1991).

Contudo, estas variações isotópicas, o qual estão relacionadas ao seu fracionamento, é dependente das condições ambientais presentes, como a temperatura, pois nas regiões mais polares, a matéria orgânica apresenta valores de carbono isotópico menor ou igual a -26 ‰. Além disso, a concentração de CO₂ dissolvido na água, reflete nos valores de isótopos da matéria orgânica produzida por algas, que acabam por discriminar o ¹²C na medida que aumenta a pCO₂ (WESTERHAUSEN et al., 1993).

Com base nesse conhecimento, os resultados obtidos de δ¹³C, é possível empregar numa ampla variedade de estudos, como na indicação da origem da matéria orgânica, assim como paleoindicadores, auxiliando na elucidação das condições ambientais encontradas no período de deposição da matéria orgânica e formação do material betuminoso, como clima e temperatura (BOUTTON, 1996).

2.2.2 ISÓTOPOS DE NITROGÊNIO

O nitrogênio é um elemento químico que contém número atômico igual a sete e o mesmo número de prótons no seu núcleo. Apresenta oito isótopos que vão de ¹²N até ¹⁹N, e seus principais isótopos são o ¹⁴N, com sete nêutrons, estando presente em 99,64% de todo nitrogênio no planeta, sendo este o mais leve, o ¹⁵N, com oito nêutrons, considerado o mais pesado, está em aproximadamente 0,36% no meio ambiente, já a sua versão radioativa, o ¹⁶N, com nove nêutrons, está presente em quantidades desprezíveis no meio ambiente (CLARK e FRITZ, 1997).

O fracionamento isotópico de nitrogênio nas plantas ocorre em razão da fixação de nutrientes como o NH₄⁺ e NO₃ por catalise enzimática, e nesse processo há um aumento de δ¹⁵N, devido maior incorporação de ¹⁵N. Assim, os ambientes com diferentes cargas de nutrientes podem ser avaliados por meio desse isótopo, onde as plantas são um reflexo dos valores de δ¹⁵N presente as fontes absorvidas. Assim, os valores observados desse isótopo é de -10 a +20 ‰, contudo a grande maioria das plantas apresenta δ¹⁵N na faixa de 0 a 5 ‰, e esta variação também são indicativos das variações climáticas, que contribuem na diferenciação desses valores (DAWSON et al., 2002; HANDLEY e RAVEN, 1992; YONEYAMA et al., 2001).

Os resultados do fracionamento isotópico do nitrogênio estão condicionados às reações que ocorrem no ciclo do N, e que são realizados pelas bactérias, as quais objetivam consumir isótopos leves (^{14}N), o que gera a desproporção em comparação ao isótopo mais pesado (^{15}N). Assim, o ^{15}N sendo rejeitado, torna a fase residual da reação mais enriquecido nesses isótopos, enquanto o produto é maior em isótopos leves (^{14}N) (CLARK e FRITZ, 1997).

Assim, os isótopos mais leves (ex.: ^{12}C e ^{14}N), tem maior preferência de assimilação em comparação aos mais pesados (ex.: ^{13}C e ^{15}N), nos processos e reações que estão envolvidos, e desta forma, as matrizes onde se acondicionam a matéria orgânica envolvida, conterão razões isotópicas distintas, tornam-se uma ferramenta útil na avaliação dos processos biológicos ocorridos e nas condições ambientais de deposição (ANDERSON e FOURQUREAN, 2003; REESE et al., 2019).

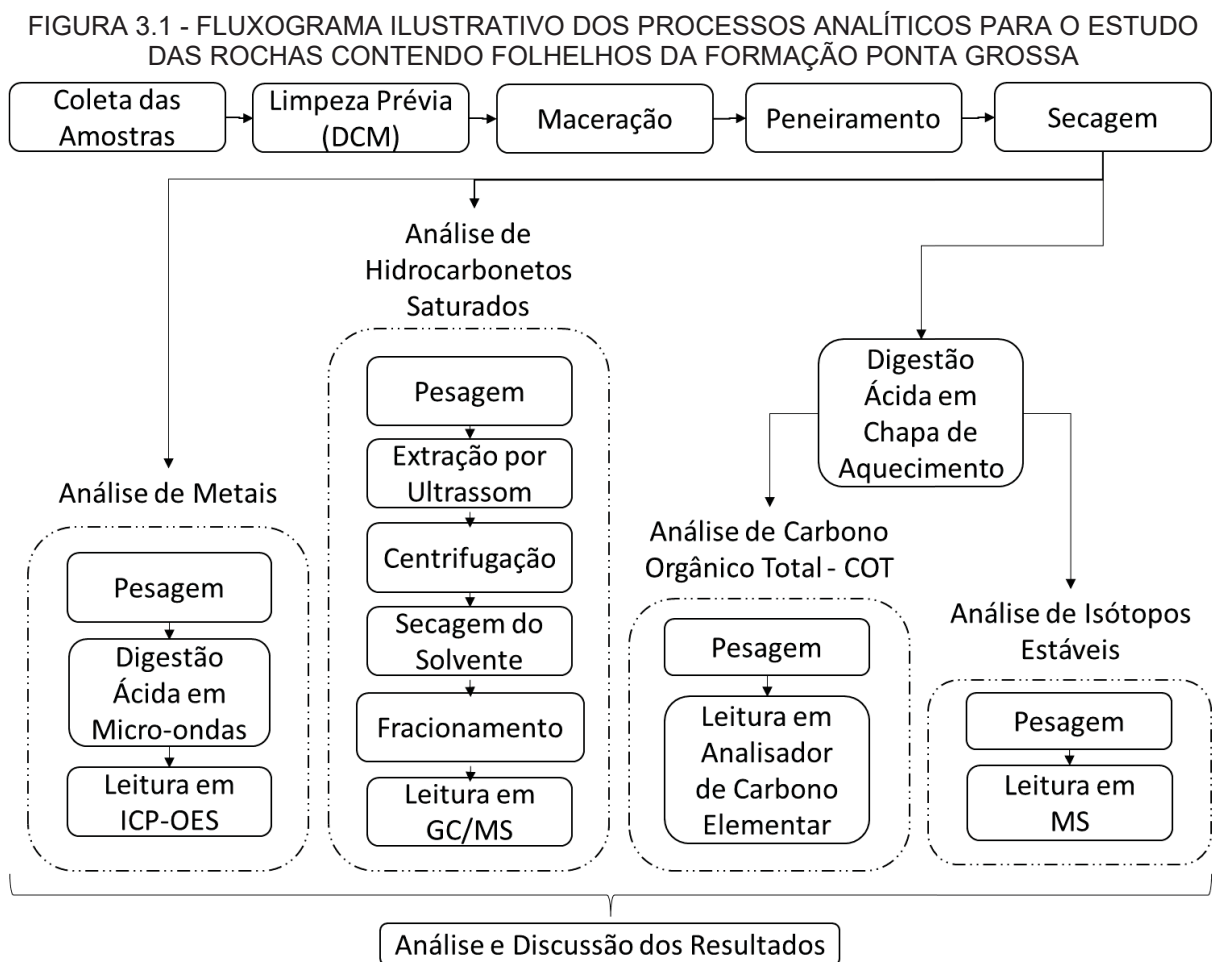
2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT

A análise do teor do carbono orgânico permite identificar os níveis de matéria orgânica presente no material betuminoso, o qual se encontra com a rocha sedimentar. Tais valores encontrados são avaliados em termos de percentual em relação ao peso seco, e são um resultado da quantidade de biomassa que se depositou, e que se manteve preservada ao longo dos anos e dos processos de diagênese. Contudo, a matéria orgânica pode sofrer interferência das condições ambientais de transformação, direcionando para a geração do petróleo. Assim, conforme as características geoquímicas presentes na rocha sedimentar, é possível avaliar o grau de maturação e potencial em gerar hidrocarbonetos fonte de petróleo, pois valores maiores que 1% para folhelhos, indicam a capacidade da rocha de gerar petróleo, já valores inferiores tem menor possibilidade (TISSOT e WELTE, 1984).

3. CAPÍTULO

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de se estudar as amostras de rochas contendo folhelhos da Formação Ponta Grossa, realizou-se a análise de determinados metais, assim como da fração orgânica composta por hidrocarbonetos saturados. Além disso realizou-se a análise dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, a da presença do carbono orgânico total (COT). Desta forma, o estudo pode ser melhor visualizado, conforme demonstra-se no fluxograma da FIGURA 3.1.



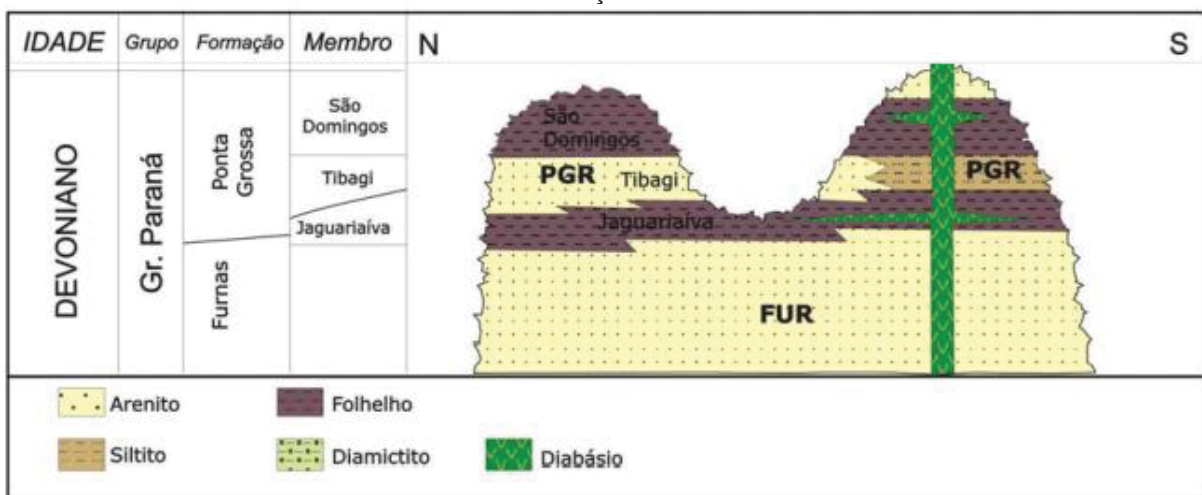
3.1.1 ÁREA DE ESTUDO

A configuração sedimentar desta bacia é dada em sua maioria por sedimentos siliclásticos da Era Paleozóica e Mesozóica, contendo também horizontes basálticos

referentes a idade juro-cretácica e de sedimentos arenosos de período Terciário. Suas rochas foram divididas em cinco grandes seqüências, sendo a Formação Alto Garças, Iapó, e Vila Maria, pertencentes ao Grupo Ivaí, e a Formação Furnas e Ponta Grossa, do Grupo Paraná (ASSINE, 1999a).

Em se tratando da Formação Ponta Grossa, esta estrutura geológica apresenta 600 m de espessura em subsuperfície com 300 m em afloramentos remanescentes, e está dividida em três membros (FIGURA 3.2): Jaguariaíva (inferior), Tibagi (médio) e São Domingos (superior); e teve seu desenvolvimento em um período de reativação tectônica, com deposição litoestratigráfica de ambiente marinho. Tais condições são comprovadas em virtude da presença de invertebrados, como os braquiópodes e as equinodermas (LANGE e PETRI, 1967; MELO, 1985; PETRI e FÚLFARO, 1983). No entanto, há inconclusões sobre a salinidade das águas, pois para Copper (1977), a águas apresentavam condições normais de salinidade, enquanto, Rodrigues e Quadros (1976), afirmaram que as condições de salinidade eram relativamente baixas.

FIGURA 3.2 - CARTA ESTRATIGRÁFICA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, QUE ESTÁ ACIMA DA FORMAÇÃO FURNAS



FONTE: Adaptado de Milani (2004).

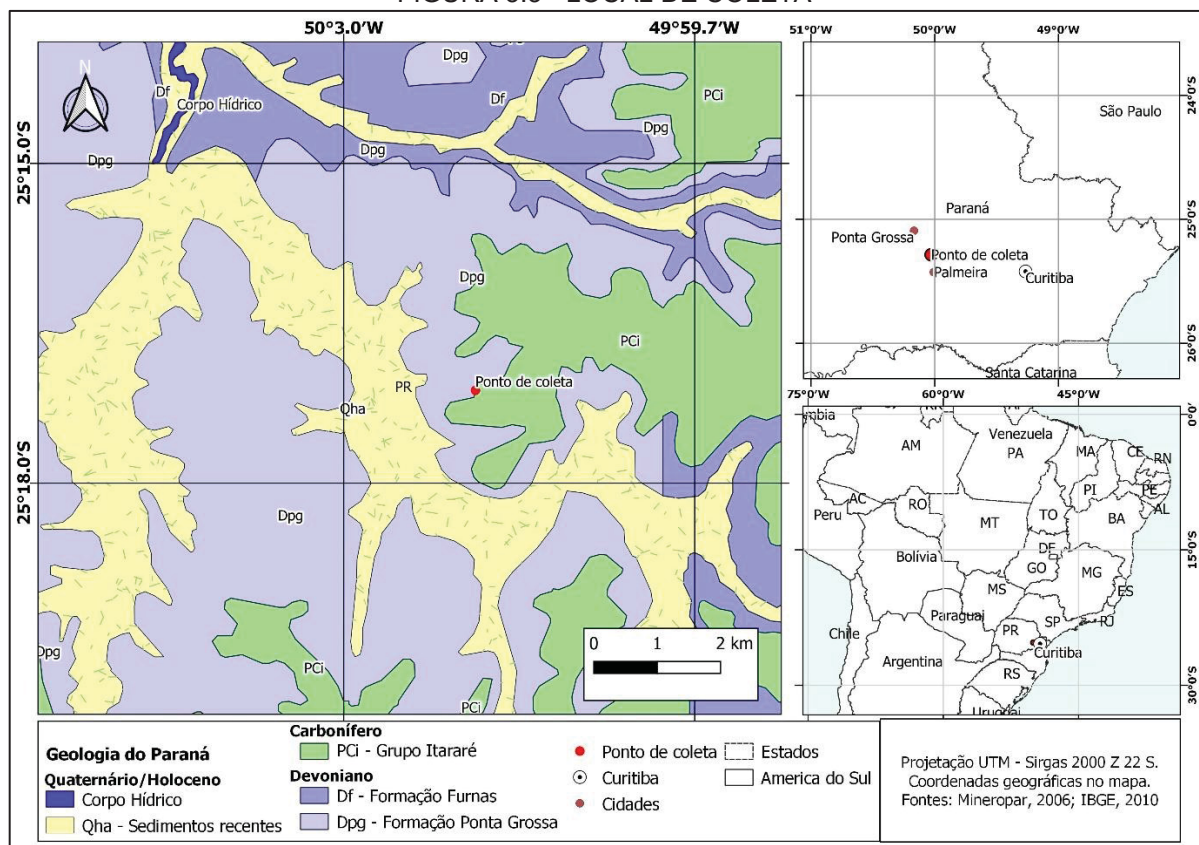
O membro Jaguariaíva contém folhelhos com aproximadamente 100 m de espessura, com retrabalhamento estratigráfico por ondas, devido à transgressão marinha ocorrida, onde há também a presença de arenito fino. Nos 20 m acima, há a presença de folhelho preto laminado, carbonoso, com potencial para a geração de hidrocarbonetos gasosos. O membro Tibagi, representa um período de regressão marinha, estando na porção média da Formação Ponta Grossa, com configuração

areno-siltítico. Acima, no membro São Domingos, fechando o registro devoniano, documenta-se nova inundação, com predominância de formação pelítica, contendo fragmentos oriundos de outras rochas e folhelho sedimentar (MILANI et al., 2007).

3.1.2 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

As 20 amostras de folhelhos pertencentes a Formação Ponta Grossa, foram coletadas de um afloramento rochoso localizado entre a cidade de Palmeira e Ponta Grossa, no estado do Paraná, numa área particular agrícola, situado as margens de uma estrada férrea ($25^{\circ} 17' 04'' S$ $50^{\circ} 01' 22'' O$) ($25^{\circ} 17' 04'' S$ $50^{\circ} 01' 22'' O$) (FIGURA 3.3).

FIGURA 3.3 - LOCAL DE COLETA



Na amostragem, tomou-se o cuidado de se obter amostras representativas do material sedimentar, assim, buscou-se amostrar a rocha sã, que pudesse ter maiores informações referente ao ambiente deposicional e a maturação térmica da matéria orgânica, por meio da análise da sua composição química (FIGURA 3.4).

FIGURA 3.4 - AMOSTRAGEM DAS ROCHAS CONTENDO FOLHELHOS EM AFLORAMENTO



Tal amostragem foi realizada manualmente, e a escolha deste local se deu em virtude da proximidade e acessibilidade de acesso para a coleta das amostras que se apresentam em área de afloramento. As coletas foram feitas com um intervalo de um metro de distância entre elas, descartando a camada superficial modificada pelo intemperismo, obtendo-se amostras pontuais, no formato de pequenos blocos, e armazenadas em embalagens tipo ZIP, a fim de se evitar a contaminação das mesmas.

No laboratório, as amostras foram lavadas com diclometano (DCM) para remover quaisquer resíduos do manuseio. Posteriormente, foram maceradas em almofariz com pistilo de porcelana e peneiradas em peneira de 230 mesh (63 μm), com posterior secagem em estufa de um dia pro outro a temperatura de 50°C.

3.1.3 ANÁLISE DE METAIS

O método USEPA 3052 foi usado para extrair e determinar a concentração de metais totais em amostras de folhelhos. O método consiste na digestão ácida em sistema fechado de micro-ondas, obtendo maior eficiência na decomposição das amostras, com baixo consumo de reagentes e menor perda de analitos e contaminação quando comparados com procedimentos convencionais de digestão, como a chapa de aquecimento e bloco digestor (USEPA, 1996).

Inicialmente pesou-se a quantia de 0,25 g de cada amostra, colocando-as separadamente em tubos polimérico inerte, próprios do aparelho de micro-ondas, adicionando a cada um destes, 9 mL de ácido nítrico, deixando em contato com a

amostra por 15 minutos, com o objetivo de oxidar a matéria orgânica. Após, adicionou-se 3 mL de ácido fluorídrico, a fim de solubilizar a fração silicada, selando os tubos, e colocando para digestão no micro-ondas (MARS-6 CEM Corporation).

O forno operou aquecendo até 180°C por 15 min., e permaneceu nessa temperatura por mais 9.5 min a uma potência de 1500 W. Na sequência, fez-se a filtração do material digerido utilizando papel filtro quantitativo faixa azul de 125 mm de diâmetro de porosidade, para retenção da fração sólida e obtenção da solução ácida digestora, com posterior nivelamento até 25 mL com água ultra pura, e adicionou-se 0.4 g de ácido bórico em cada amostra, para complexar os fluoretos livres precipitados.

Após, fez-se a análise no espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (VARIAN, 720-ES) dos metais, Alumínio (Al), Manganês (Mn), Tório (Th), Urânio (U), Vanádio (V), Bário (Ba), Cobre (Cu), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Fósforo (P), Cálcio (Ca), Estrôncio (Sr) e Cromo (Cr). A escolha destes metais ocorreu em virtude de os mesmos serem os mais utilizados em estudos semelhantes nesta área (QADROUH et al., 2021; WANG et al., 2021; XU et al., 2020; ZHANG et al., 2021; ZHU et al., 2021).

Razões entre metais específicos foram aplicadas para a interpretação dos resultados, obtendo, assim, as condições existentes no local como o paleoclima, a paleosalinidade, as condições redox, com a avaliação da presença ou não de oxigênio no ambiente aquático, a paleotemperatura, e a análise da presença de ciclos transgressivos, juntamente com análise estatigráfica.

A análise das condições redox, foi realizada com o auxílio do fator de enriquecimento (FE) para Mo e U, sendo obtido por meio do seguinte cálculo na equação 1 (ZHU et al., 2021):

$$FE X = \frac{\frac{X}{Al}_{Amostra}}{\frac{X}{Al}_{PAAS}} \quad (1)$$

Onde $(X/Al)_{amostra}$ são referente a concentração dos elementos contidos nas amostras, sendo X a concentração do elemento analisado, e $(X/Al)_{PAAS}$ (Post-Archean

Australian Shale) é o valor de referência normalizador, quando X for Mo (1), e U (0.91), para o valor Al, usa-se o valor de 84.000 (TRIBOVILLARD et al., 2006).

De forma semelhante, o cálculo da paleoprodutividade foi realizado para Ba biogênio (Ba_{bio}), assim como segue equação 2:

$$Ba_{bio} = Ba_{amostra} - \left(Al * \frac{X}{Al_{PAAAS}} \right) \quad (2)$$

Onde o valor de referência de Ba é 650. Assim há exclusão da influência da diagênese, sendo mais confiável na análise das condições redox (TRIBOVILLARD et al., 2006).

3.1.4 ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS SATURADOS

Inicialmente, pesou-se aproximadamente 10g de cada amostra, sendo este valor dividido em três tubos do tipo vial, adicionando-se 7 mL de solução de Diclorometano: Metanol (DCM:MeOH) (9:1) (v:v), para cada tubo, com posterior homogeneização em Vórtex (BiomiXer QL-901), seguindo para a extração em cuba ultrassônica em banho-maria (Ultra Cleaner 1400 – UNIQUE) por 30 min, e centrifugação (Daiki L-450) por 5 min a 3000 rpm. O sobrenadante foi retirado e colocado em balões de vidro contendo pós de cobre ativado, a fim de se retirar o enxofre que possa existir. O procedimento de extração foi repetido mais duas vezes. Após 24 h, o volume de solvente foi reduzido à 1 mL num evaporador rotatório para posterior fracionamento dos compostos.

Os compostos foram separados por cromatografia em coluna de pipeta Pasteur preenchida com sílica, alumina e sulfato de sódio anidro. Para obtenção dos hidrocarbonetos saturados, compostos de interesse nesse estudo, utilizou-se apenas a fração 1 (F1), com a eluição de 10 mL de n-hexano. O solvente da fração 1 foi evaporado e redissolvidas em diclorometano para análise em um cromatógrafo gasoso Clarus SQ 8 T da marca Perkin Elmer acoplado a um espectrômetro de massa (Turbomass, Perkin Elmer).

A coluna capilar utilizada foi sílica fundida da marca Sigma Aldrich com a fase de referência 5-MS (0,25 mm x 30 m x 0,25 μ m) 5% de difenil e 95% de

dimetilpolissiloxano. O gás de arraste utilizado foi o Hélio a um fluxo constante de 1,0 mL/min e um pulso de pressão de 25 psi com duração de 0,50 min. O volume injetado foi de 1,0 µL no modo splitless. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 2 min a 70 °C, aquecido a uma taxa de 20 °C/min até 130°C, sem pausa, e posteriormente aquecido a uma taxa de 4 °C/min até 300 °C, sendo mantido por 25 min. Usou-se o tempo de retenção dos picos em conjunto com os respectivos espectros de massas, na identificação dos compostos, e sua mensuração por meio das áreas abaixo dos picos, buscando entender a predominância dos compostos.

A análise dos resultados obtidos foi por meio de razões e índices, a fim de se entender o ambiente deposicional, a origem da matéria orgânica, e o nível de maturação térmica (BRAY e EVANS, 1961; DIDYK et al., 1978; HUANG e MEINSCHW, 1979; MELLO et al., 1988; SEIFERT e MICHAEL MOLDOWAN, 1978; SEIFERT e MOLDOWAN, 1980).

3.1.5 ANÁLISE DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS

As amostras descarbonatas, conforme disposto acima, foram analisadas em relação ao conteúdo de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) presente. Assim, uma quantia entre 20 - 30 mg de cada amostra foi pesada em cápsulas de estanho, sendo analisada em um espectrômetro de massa Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific). Os resultados são expressos em razões isotópicas relatadas em parte por mil (‰) como segue a equação 3:

$$\delta (\text{‰}) = \left(\frac{\delta_{\text{amostra}} - \delta_{\text{padrão}}}{\delta_{\text{padrão}}} - 1 \right) * 1000 \quad (3)$$

Onde $\delta (\text{‰}) = \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} (\text{‰})$ ou $\delta^{15}\text{N} (\text{‰})$, δ_{amostra} = as razões isotópicas da amostra, $\delta_{\text{padrão}}$ = as razões isotópicas do padrão. Para carbono, o padrão é VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) e para nitrogênio, é N_2 presente na composição do ar. Os resultados foram analisados por correlações entre os isótopos e as concentrações de COT e NT, juntamente com análise de componentes principais.

3.1.6 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) e NITROGÊNIO TOTAL (NT)

A análise do COT e NT presente nas amostras contendo folhelhos, foi realizado em um analisador elementar. A realização desta análise, seguiu com o processo de eliminação dos carbonatos presentes na amostra, a fim de se eliminar a fração inorgânica (carbonatos), e assim evitar erros na leitura. Desta forma, pesou-se 1 g de amostra em béquer de vidro, e acidificou-se com 25 mL de ácido clorídrico (HCl – 6 mol/L). A mistura foi então, aquecida por aproximadamente 1 h, ou até total secagem. Após a secagem, as amostras foram pesadas em folhas de estanho, aproximadamente 35 mg, sendo embrulhadas, formando-se cápsulas para análise por combustão via-seca, no analisador elementar Vario El III.

4. CAPÍTULO

4.1 ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO PARA RECONSTRUÇÃO DO PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ, SUL DO BRASIL.

RESUMO. No período Devoniano ocorreram várias mudanças climáticas intensas na Terra, como os intensos eventos de erupção vulcânica, e também o resfriamento global. Além disso, houve um maior aporte de matéria orgânica aos corpos hídricos com a formação de um material sedimentar betuminoso denominado de folhelho, contendo metais traços sensíveis a condições redox. Dentre os lugares com esse tipo de formação rochosa do período Devoniano, uma delas é a região de Ponta Grossa, localizada na Bacia do Paraná, sul do Brasil, ao qual carece de estudos que utilizam os metais para entender o ambiente deposicional de sua formação. Portanto, o objetivo desse estudo foi compreender o ambiente deposicional e a história de formação desses folhelhos por meio da análise dos elementos traço-sensíveis juntamente com o carbono orgânico total. Para isso, amostras de afloramentos foram coletadas e examinadas quanto ao teor de carbono orgânico total e elementos traços sensíveis, gerando razões entre elementos traços sensíveis e COT. Com os resultados obtidos, observou-se que o ambiente era mais quente e úmido, com salinidade muito baixa, maior tendência à anoxia, períodos de maior produtividade primária e transgressões marinhas. Assim, a partir dessa análise, foi possível conhecer o ambiente deposicional de matéria orgânica que posteriormente originou os depósitos de folhelhos nesta região do planeta.

Palavras chaves: Metais, Devoniano, Formação Ponta Grossa.

4.1.1 INTRODUÇÃO

O período Devoniano foi marcado por grandes mudanças da biodiversidade, com eventos de extinções em massa ocorridos entre 375-359 Ma, sendo considerada uma das cinco grandes extinções da Terra, com a diminuição de 70 a 82% das espécies marinhas invertebradas (BOYER et al., 2021; ZHANG et al., 2020). Entre as causas que desencadearam esses eventos está o resfriamento global causado pela

redução da concentração do CO₂ atmosférico de 2000 ppm para aproximadamente 1000 ppm, alterando negativamente o efeito estufa. Além disso, as elevações no nível do mar, causando inundações nas terras litorâneas – um evento transgressivo culminou em grande aporte de uma lama rica em matéria orgânica que sedimentou e formou folhelhos contendo minerais com metais traço sensíveis a condições redox em sua maioria (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; ZHANG et al., 2020; ZHU et al., 2021).

O excesso de matéria orgânica que sedimentou no corpo hídrico promoveu o aumento de nutrientes e da produtividade primária, tornando a água anóxica devido ao consumo de oxigênio para degradação da matéria orgânica. Assim, os metais traços nos sedimentos podem estar associados a mudanças no oxigênio ou na produtividade biológica devido a suscetibilidade às condições redox, além da solubilidade ser dependente do nível de oxigênio presente (ABRAM e PORTO; HOLZ, 2021; BOYER et al., 2021; CALVERT e PEDERSEN, 1993; MORFORD e EMERSON, 1999; SWEERE et al., 2016a)

A presença de determinados metais pode revelar as condições em que a matéria orgânica foi depositada e preservada. Por exemplo, os folhelhos da Formação Ponta Grossa, são ricos em matéria orgânica e presumivelmente são constituídos em ambientes de baixa oxigenação ou em condições anóxicas, o que foi responsável pela preservação da matéria orgânica enriquecida por metais (BROWNE et al., 2020; CALVERT e PEDERSEN, 1993; TRIBOVILLARD et al., 2012)

Assim, avaliar a concentração de metais traço-sensíveis a condições redox permite conhecer as condições de salinidade e as mudanças na disponibilidade de oxigênio ou de produtividade biológica ocorridas em materiais sedimentares. Esse entendimento torna possível conhecer os períodos de ocorrência dos eventos climáticos que estão associados ao nível de oxigenação na coluna d'água e tendem a preservar as informações nas camadas de folhelhos, com a possibilidade de reconstruir as condições paleoambientais (ABRAM e PORTO; HOLZ, 2021; BOYER et al., 2021; CALVERT e PEDERSEN, 1993; MORFORD e EMERSON, 1999; SWEERE et al., 2016a).

O aumento da concentração de determinados metais como Ferro, Vanádio e Cromo, indicam que a formação rochosa ocorre na presença de condições de anoxia no fundo do ambiente hídrico (CALVERT e PEDERSEN, 1993). Isso pode ser avaliado por meio da reconstrução do paleoambiente utilizando indicadores geoquímicos (BOYER et al., 2021; JONES e MANNING, 1994). No entanto, os metais podem sofrer

alterações no decorrer do processo diagenético, o que dificulta o entendimento das razões pelas quais os metais são enriquecidos nos sedimentos. Desta forma, é exigido uma maior cautela na interpretação dos dados geoquímicos, fazendo necessário o uso combinado de uma gama maior de elementos químicos (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021). Além disso, as rochas sedimentares apresentam alto teor de carbono orgânico; portanto, destaca-se pela possibilidade de geração de petróleo (SWEERE et al., 2016).

Em razão disso, metais traço-sensíveis e teor de carbono orgânico (COT) foram examinados em amostras de afloramentos da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná, sul do Brasil, devido aos estudos existentes nessa bacia serem em outras formações rochosas de períodos posteriores ao Devoniano, ou em outras regiões, com foco para questões relacionadas ao potencial para a geração de petróleo ou com a aplicação de outros compostos geoquímicos (ARTUR; SOARES, 2002; DA SILVA; CORNFORD, 1985; SILVA, 2007). Além disso, à salinidade das águas, há inconclusões, pois para Copper, (1977), as águas apresentavam condições normais de salinidade, enquanto, Rodrigues e Quadros, (1976), afirmaram que as concentrações eram relativamente baixas. Por isso, realizou-se o estudo com metais traços sensíveis para esse local, a fim de se ter uma visão mais abrangente sobre a formação geológica deste ponto do Brasil e suas condições ambientais ocorridas.

Assim, o objetivo deste estudo foi reconstruir o ambiente deposicional da Formação Ponta Grossa, na Bacia do Paraná, sul do Brasil, a partir da análise de metais traços sensíveis às condições redox e o teor de carbono orgânico total nos folhelhos, visto que esta sequência de rochas sedimentares é uma grande fonte de informações para o entendimento de sua história deposicional.

4.1.2 CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA

A Formação Ponta Grossa, como material deste estudo, faz parte do sistema geológico da Bacia do Paraná, que está localizada no centro-leste da América do Sul e abrange uma área de 1,6 milhões de km², disposto numa forma alongada, e orientada na direção nor-nordeste - sul-sudoeste (NNE-SSO), com 1.750 km de comprimento e 900 km de largura (MILANI, 1997; PETRI e FÚLFARO, 1983).

A maior parte da configuração sedimentar desta bacia é dada em sua maioria por sedimentos siliclásticos da Era Paleozóica e Mesozóica, contendo também horizontes basálticos do período juro-cretácico e sedimentos arenosos. Suas rochas são divididas em cinco grandes sequências, sendo três sequências pertencentes ao Grupo Ivaí: Formação Alto Garças, Iapó, e Vila Maria, e duas sequências pertencentes ao grupo Paraná: Formação Furnas e Ponta Grossa (ASSINE, 1999).

A Formação Ponta Grossa possui três membros (FIGURA 4.1): Jaguariaíva (inferior), Tibagi (médio) e São Domingos (superior); e teve seu desenvolvimento em um período de reativação tectônica, com deposição litoestratigráfica de ambiente marinho. A presença de invertebrados, como os braquiópodes e as equinodermas comprovam essas condições (LANGE e PETRI, 1967; PETRI e FÚLFARO, 1983).

O membro Jaguariaíva contém folhelhos com aproximadamente 100 m de espessura, com retrabalhamento por ondas devido à transgressão marinha ocorrida, onde há também a presença de arenito fino. Nos 20 m acima, há a presença de folhelho preto laminado e carbonoso, com potencial para a geração de gás (metano e outros). O membro Tibagi representa um período de regressão marinha, com configuração areno-siltico. No membro São Domingos, documenta-se nova inundação, com predominância de formação pelítica contendo fragmentos oriundos de outras rochas e folhelhos (MILANI et al., 2007).

FIGURA 4.1 - LITOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA E SUA LOCALIZAÇÃO NA GEOCRONOLOGIA

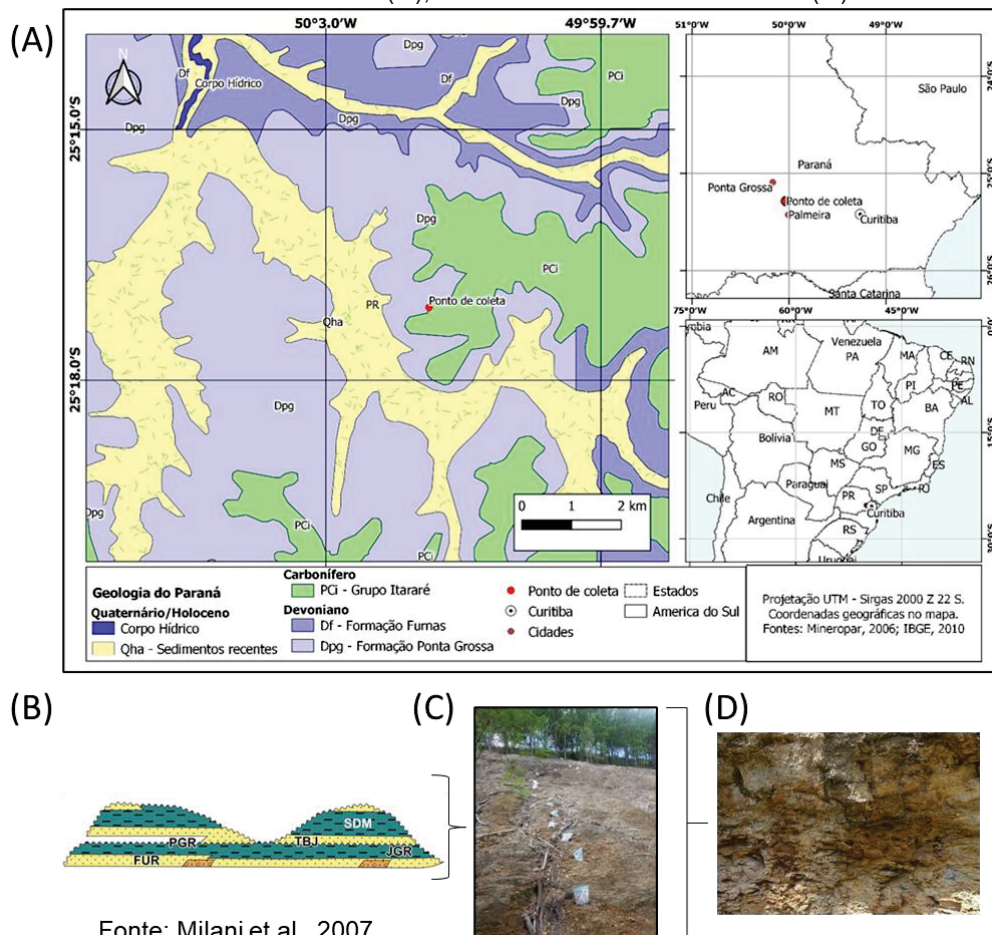
Ma	GEOCRONOLOGIA				LITOESTRATIGRAFIA		
	ERA	PERÍODO	ÉPOCA	IDADE	GRUPO	FORMAÇÃO	MEMBRO
360	PALEOZÓICO	DEVONIANO	NEO	FAMENIANO	PARANÁ	PONTA GROSSA	SÃO DOMINGOS
				FRASNIANO			
			GIVETIANO	TIBAGI			
			EIFELIANO				
400			MESO	EMSIANO			
			EO	PRAGUIANO		JAGUARIAÍVA	
				LOCHKOVIANO			
					FURNAS		

FONTE: Adaptado de Milani (2004).

4.1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas 20 amostras de rochas contendo folhelhos da Formação Ponta Grossa, coletadas num afloramento presente entre as cidades de Palmeira e Ponta Grossa, no estado do Paraná - Brasil ($25^{\circ} 17' 04''\text{S } 50^{\circ} 01' 22''\text{O}$). As amostras foram coletadas com uma distância de 1 metro entre elas, representando uma seção colunar no afloramento amostrado, ou seja, cada amostra representa uma profundidade em metros (FIGURA 4.2C). No laboratório, as amostras foram lavadas com diclorometano (DCM) para remover quaisquer resíduos do manuseio. Posteriormente, foram maceradas em almofariz com pistilo de porcelana e peneiradas em peneira de 230 mesh ($63\ \mu\text{m}$), com posterior secagem em estufa de um dia pro outro a temperatura de 50°C . Em seguida se fez a análise dos metais traços e do teor do carbono orgânico total – COT.

FIGURA 4.2 - LOCALIZAÇÃO DA LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS (A), LOCALIZAÇÃO DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA NA DIVISÃO DO GRUPO PARANÁ (B), COLETA DAS AMOSTRAS NO AFLORAMENTO (C), IMAGEM DO AFLORAMENTO (D).



A análise dos elementos traços sensíveis foi realizado no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas – UFPR. O método USEPA 3052 foi usado para extrair e determinar a concentração de metal em amostras de folhelhos. O método consiste na digestão ácida em sistema fechado de micro-ondas, obtendo maior eficiência na decomposição das amostras com baixo consumo de reagentes e menor perda de analitos e contaminação quando comparados com procedimentos convencionais de digestão, como a chapa de aquecimento e bloco digestor (USEPA, 1996).

Inicialmente, a quantia de 0,25 g de cada amostra foi pesada, e colocada separadamente em tubos polimérico inerte próprios do aparelho de micro-ondas. Em cada tudo, foram adicionados 9 mL de ácido nítrico, que ficaram em contato com a amostra por 15 minutos, com o objetivo de oxidar a matéria orgânica. Depois, adicionou-se 3 mL de ácido fluorídrico para solubilizar a fração silicata, selando os tubos, e colocando para digestão no micro-ondas (MARS-6 CEM Corporation). O forno operou aquecendo até 180°C por 15 min., e permaneceu nessa temperatura por mais 9,5 min a uma potência de 1500 W. Na sequência, o material digerido foi filtrado utilizando papel filtro quantitativo faixa azul de 125 mm de diâmetro de porosidade para retenção da fração sólida e obtenção da solução ácida digestora, com posterior nivelamento até 25 mL com água ultra pura e mais 0,4 g de ácido bórico em cada amostra para complexar os fluoretos livres precipitados.

Então, foi realizada a análise no espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (VARIAN, 720-ES) dos metais, Alumínio (Al), Manganês (Mn), Tório (Th), Urânio (U), Vanádio (V), Bário (Ba), Cobre (Cu), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Fósforo (P), Cálcio (Ca), Estrôncio (Sr) e Cromo (Cr). A escolha destes metais ocorreu em virtude de os mesmos serem os mais utilizados em estudos semelhantes nesta área (QADROUH et al., 2021; WANG et al., 2021; XU et al., 2020; ZHANG et al., 2021; ZHU et al., 2021).

A análise do COT foi realizada em um analisador de carbono elementar, com a quantificação do COT sendo feita por meio do CO₂ convertido a partir da combustão da matéria orgânica total e medido em termos percentuais de carbono orgânico por massa. A realização desta análise seguiu com o processo de eliminação dos carbonatos presentes na amostra para eliminar a fração inorgânica de carbono e evitar erros na leitura de CO₂. Foi pesado 1 g de amostra em bécker de vidro e adicionado 25 mL de ácido clorídrico (HCl – 6 N) a essa quantia, que foi então colocada em chapa

de aquecimento por aproximadamente 1 h, ou até total secura, para acidificação e eliminação da fração inorgânica. Posteriormente às amostras acidificadas, pesou-se em folhas de estanho a quantia de aproximadamente 35 mg, sendo embrulhadas, formando-se cápsulas para análise por combustão via-seca, no analisador elementar Vario El III.

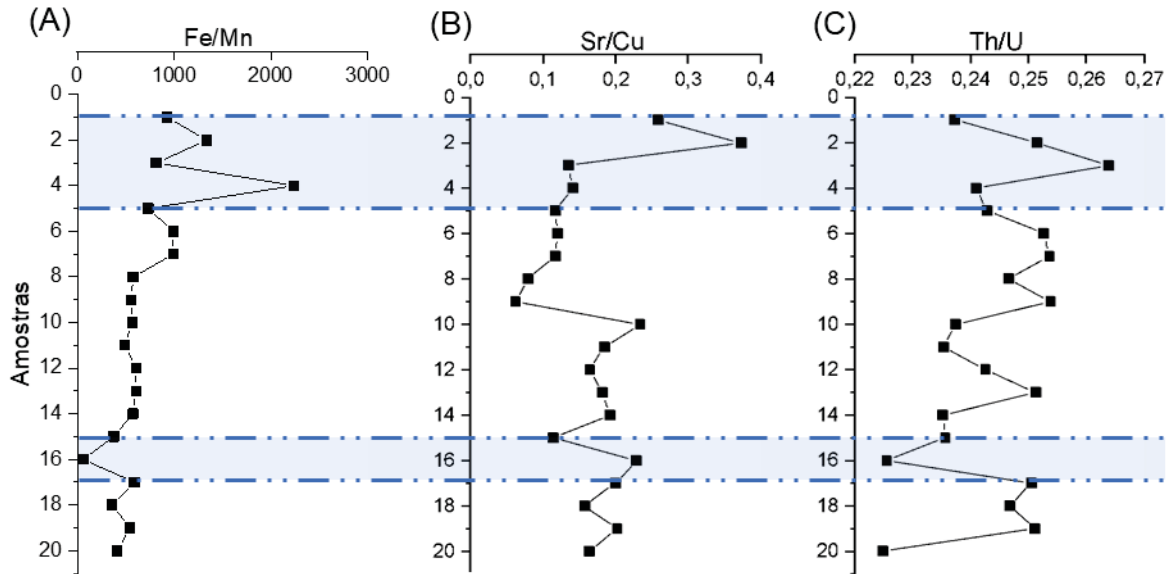
A análise dos resultados foi feita por meio de razões entre os elementos químicos, utilizando como um proxy de paleoclima, salinidade, as condições redox com a presença ou não de oxigênio no ambiente aquático, a paleotemperatura, e a análise da presença de ciclos transgressivos. A análise das condições redox com o auxílio do fator de enriquecimento (FE) para Mo e U foi obtido por meio do seguinte cálculo: $FE = [(X/Al)_{amostra} / (X/Al)_{PAAS}]$; e o cálculo da paleoprodutividade por Ba biogênio (Ba_{bio}) foi realizado de forma semelhante por meio do cálculo: $Ba_{bio} = Ba_{amostra} - (Al * [X/Al]_{PAAS})$, onde $(X/Al)_{amostra}$ são referente a concentração dos elementos contidos nas amostras, sendo X a concentração do elemento analisado, e $(X/Al)_{PAAS}$ (Post-Archean Australian Shale) é o valor de referência para Al (84,000), Mo (1), U (0.91) e Ba (650). Assim, há exclusão da influência da diagênese, sendo mais confiável na análise das condições redox (TRIBOVILLARD et al., 2006).

4.1.4 RESULTADOS

4.1.4.1 ANÁLISE DOS PROXIES DE PALEOCLIMA

As razões entre metais (FIGURA 4.3) foram aplicadas para reconstrução dos cenários paleoclimáticos. A razão Fe/Mn resultou em valores variando de 56,36 até 2.239,58. Os valores para Sr/Cu variaram de 0,06 até 0,37. A razão Th/U teve poucas variações, de 0,22 a 0,26. O Fe/Mn apresentou um pico a 4 m de profundidade, depois diminuiu e manteve valores baixos. Nenhuma variação significativa foi encontrada até a profundidade de 14 m. Uma incursão negativa ocorreu a 16 m de profundidade, o que também é observado para Th/U. Para as relações Sr/Cu e Th/U foram observados picos nas profundidades de 2 m e 3 m, respectivamente.

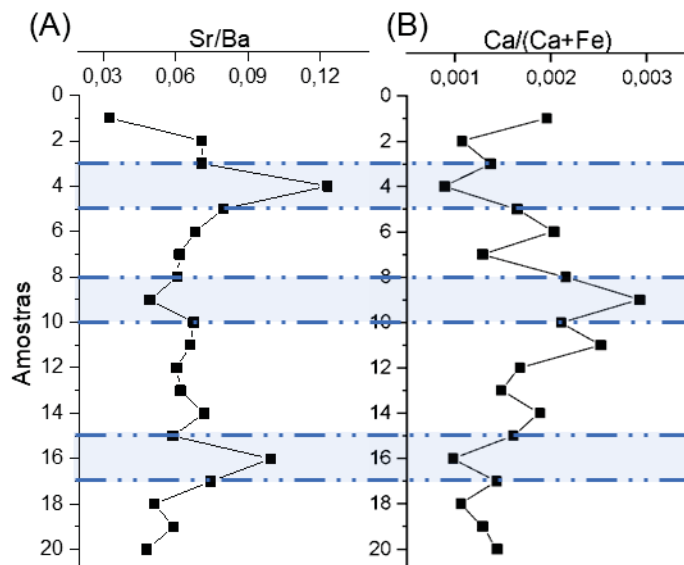
FIGURA 4.3 – GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES: Fe/Mn (A), Sr/Cu (B), E Th/U (C) PARA ANÁLISE DO PALEOCLIMA.



4.1.4.2 ANÁLISE DOS PROXIES DE SALINIDADE

A salinidade foi avaliada por meio da razão Sr/Ba, que nesse estudo variou de 0,03 até 0,12 com dois picos, um a 4 m e outro a 16 m de profundidade. No intervalo de 4 a 16 m, os valores são bastante semelhantes. A razão $Ca/(Ca+Fe)$ variou de 0,0009 até 0,0029, tendo seu comportamento oposto ao da razão Sr/Ba, onde seu maior pico foi na amostra 9 e os menores valores as amostras 4 e 16 (FIGURA 4.4)

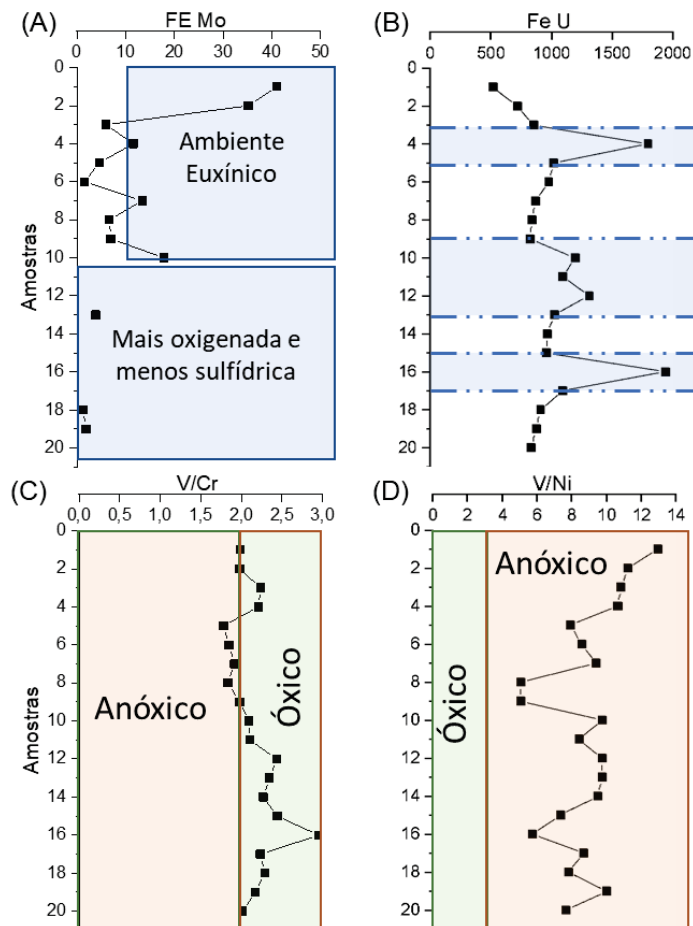
FIGURA 4.4 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES Sr/Ba (A) E $Ca/(Ca+Fe)$ (B), PARA ANÁLISE DA SALINIDADE.



4.1.4.3 ANÁLISE DOS PROXIES DE CONDIÇÕES REDOX

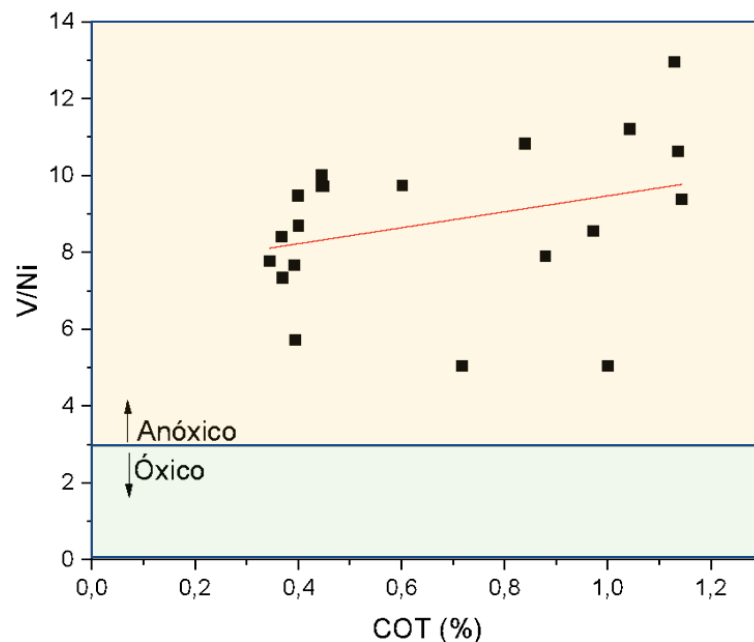
Na análise das condições redox, o fator de enriquecimento para Mo (FE Mo) apresentou valores variando de 1,22 até 41,05, e fator de enriquecimento para U (FE U) de 516,93 a 1.939,09. Nesta análise, o FE Mo não pôde ser verificado em algumas amostras devido a sua concentração estar abaixo do limite de detecção do equipamento. Nas amostras com valores de FE Mo acima de 10, é considerado um ambiente euxínico, e nas amostras de 11 até 20, um ambiente mais oxigenado e menos sulfídrico. Para EF U, os maiores picos foram nas amostras 4 e 16, com picos menores nas amostras 10 e 12 e sem grandes variações nas demais amostras (BROWNE et al., 2020). As razões V/Cr e V/Ni, apresentaram valores de 1,78 a 2,95 e de 5,03 a 12,93 respectivamente, com divisões entre anóxico e óxico (FIGURA 4.5) (GALARRAGA et al., 2008).

FIGURA 4.5 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS: FATOR DE ENRIQUECIMENTO DE Mo (A) E U (B); RAZÕES DOS PROXIES V/Cr (C) E V/Ni (D) NA ANÁLISE DAS CONDIÇÕES REDOX DO AMBIENTE DEPOSICIONAL.



Esses resultados, quando comparados com o perfil de COT, auxiliam com informações relacionando a quantidade de matéria orgânica contida nas amostras e as regiões que tiveram diminuição da concentração de oxigênio, o qual ajuda na preservação da matéria orgânica. Desta forma é possível observar uma tendência crescente na análise do gráfico de V/Ni vs COT (FIGURA 4.6), onde o aumento da matéria orgânica presente vai no sentido do aumento da anoxia no ambiente marinho, contribuindo para sua preservação.

FIGURA 4.6 - ANÁLISE DAS CONDIÇÕES REDOX COMPARANDO A RAZÃO V/Ni COM COT

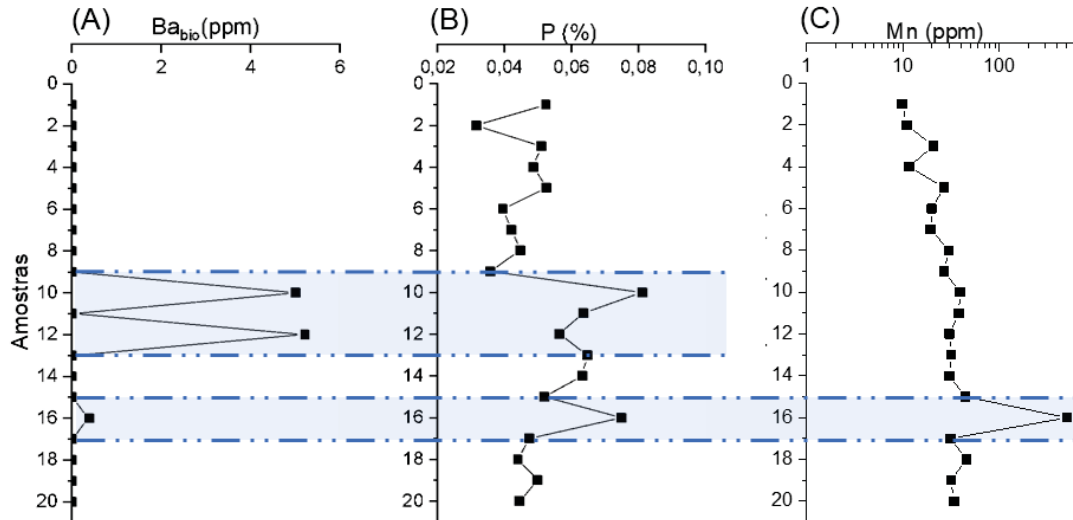


4.1.4.4 ANÁLISE DOS PROXIES DE PALEOPRODUTIVIDADE

Para inferir a variação da produtividade ao longo do tempo, a ocorrência de Ba é utilizada como um proxy. A análise é realizada pelo excesso de Ba biogênico, e foram observados três picos nas amostras de 10, 12 e 16 m. Nas demais amostras, os valores foram próximos de zero ou abaixo do limite de capacidade de detecção do equipamento. Além disso, a produtividade depende da concentração de P, e assim contribui nessa análise. O perfil de P mostra que a alta concentração ocorre após 10 m e coincide com a alta concentração de Ba. A paleoprodutividade também é avaliada pelo Mn, que apresenta um valor alto na amostra 16, semelhante às demais amostras

(FIGURA 4.7).

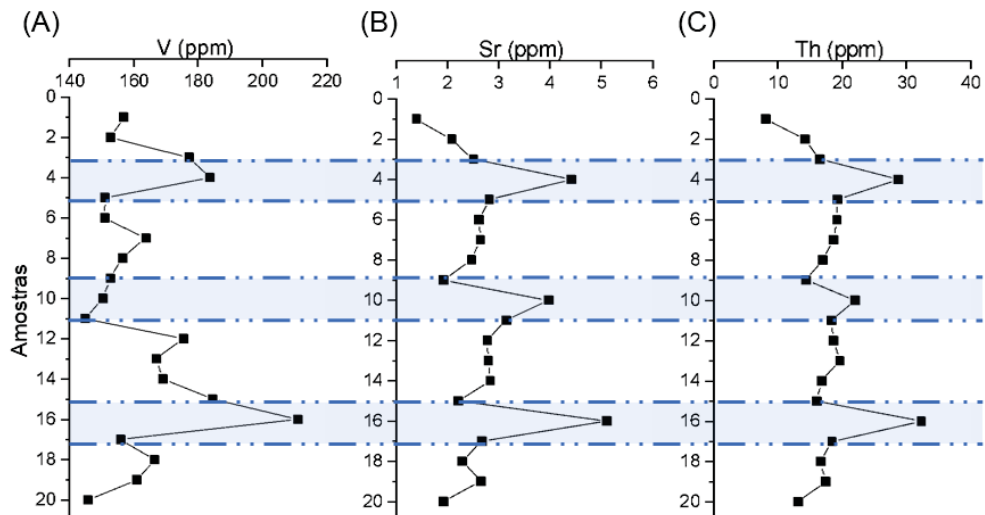
FIGURA 4.7 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS Ba_{bio} (A), P (B) E Mn (C) NA ANÁLISE DA PALEOPRODUTIVIDADE.



4.1.4.5 CICLOS TRANSGRESSIVOS

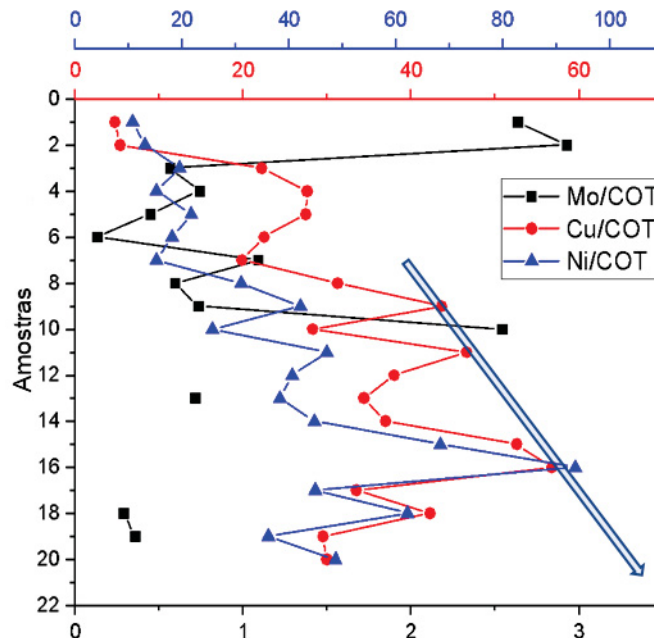
Nas concentrações dos elementos traços V, Sr e Th (FIGURA 4.8) é possível verificar que há três ciclos transgressivos. Esse fenômeno é possível observar nas amostras 4 e 16 nos três elementos analisados, e na amostra 10 em Sr e Th, onde as concentrações são muito maiores em comparação as amostras acima e abaixo (QADROUH et al., 2021).

FIGURA 4.8 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS OS PROXIES V (A), Sr (B) E Th (C), NA ANÁLISE DOS CICLOS TRANSGRESSIVOS



A utilização da razão Mo/COT auxilia na compreensão desses eventos de transgressão, assim, uma diminuição dessa razão mostra que o ambiente aquático sofreu um período de restrição causado pela diminuição do nível relativo do mar. No entanto, pela falta de valores para Mo, os resultados para essa razão são poucos precisos. Desta forma analisamos as razões Ni/COT e Cu/COT, verificando um aumento progressivo nas amostras com o aumento da profundidade, com maior evidência a partir da amostra 10, sugerindo um crescimento na entrega de nutrientes e o aumento da fixação de Cu e Ni nos sedimentos com a decomposição da matéria orgânica contendo maiores teores de oxigênio (FIGURA 4.9) (HARRIS et al., 2013).

FIGURA 4.9 - ANÁLISE DOS CICLOS TRANSGRESSIVOS A PARTIR DAS RAZÕES Mo/COT, Cu/COT E Ni/COT.



4.1.4.6 ANÁLISE DOS PROXIES DE PALEOTEMPERATURA

A variação da temperatura da água é verificada usando relações típicas entre metais, como Sr/Ca e Mn/Ca (GOODARZI, GOODARZI e MALACHOWSKA, 2021). Neste estudo, encontramos valores variando de 448,37 a 1.912,16 para Sr/Ca e de 4.966,99 a 181.050,14 para Mn/Ca (FIGURA 4.10). A amostra 16 tem os picos mais altos para ambas as razões (FIGURA 4.11). Para a relação Sr/Ca também ocorreu um pico na amostra 4, com valores menores para as demais amostras. A razão Mn/Ca foi linear para as demais amostras.

FIGURA 4.10 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES Sr/Ca (A) E Mn/Ca (B) NA ANÁLISE DA PALEOTEMPERATURA.

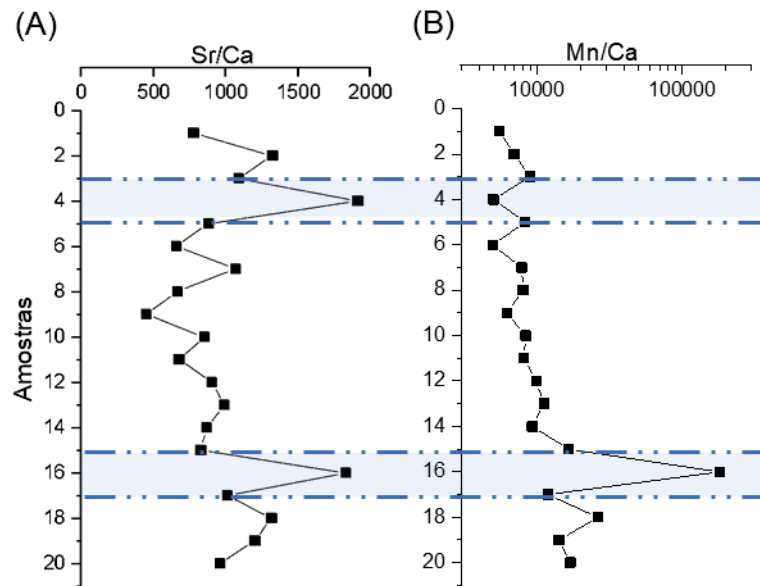
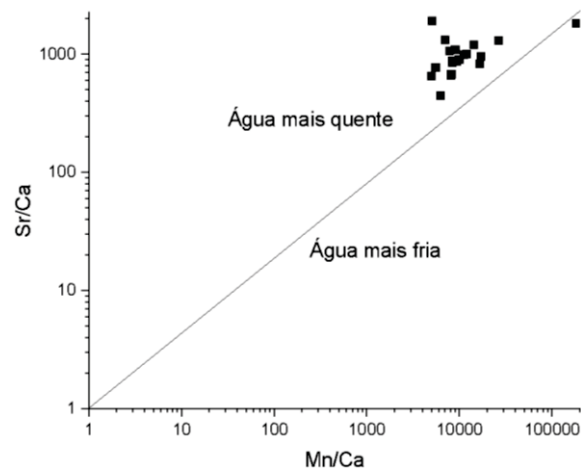


FIGURA 4.11 - ANÁLISE DA PALEOTEMPERATURA, POR MEIO DAS RAZÕES Sr/Ca VERSUS Mn/Ca.



4.1.5 DISCUSSÃO

4.1.5.1 RECONSTRUÇÃO PALEOCLIMÁTICA

A reconstrução do paleoclima existente no momento da sedimentação da rocha sedimentar (folhelhos), é um importante parâmetro a ser entendido a fim de se conhecer as condições climáticas dentro da caracterização geológica estudada, sendo realizado por meio das razões dos elementos traços (QADROUH et al., 2021).

A variação no clima geralmente é identificada pela distribuição dos metais e

proporções entre eles. Normalmente, a razão Fe/Mn é aplicada para reconstruir períodos secos e úmidos (REHEIS, 1990). Em ambientes com um clima árido predominante, o Mn tende a ser encontrado depositado nos sedimentos em maiores concentrações, no entanto, em ambiente de clima úmido, sua concentração é menor. Por exemplo, o Fe ocorre em concentrações mais altas, caracterizando ambientes de intemperismo sobre um clima úmido contrastando com valores de concentração mais baixos atribuídos ao clima árido (WANG et al., 2021). Assim, altos valores da razão Fe/Mn, demonstram um ambiente de clima quente e úmido, e baixos valores desta razão, representa um clima frio e seco (REHEIS, 1990).

A razão Fe/Mn demonstrou que os maiores valores são indicativos de um ambiente de clima quente e úmido, com destaque para profundidades de até 7 metros. Destaca-se o pico observado nas amostras 2 e 4 (FIGURA 4.3A), os mais quentes e úmidos entre as amostras estudadas. O menor valor foi encontrado a 16 m, demonstrando a existência de períodos frios e secos, e alternados com ambientes quentes e úmidos (WANG et al., 2021).

A literatura também considera a relação Sr/Cu na análise de reconstrução do paleoclima. Valores superiores a 5 indicam que a sedimentação ocorreu em clima quente e árido, enquanto valores que variam de 1,3 a 5 indicam clima úmido e quente (BEN-AWUAH, PADMANABHAN e SOKKALINGAM, 2017; SARKI YANDOKA et al., 2015). Coletivamente, os valores dessa razão (Sr/Cu) inferiores a 5, denotando um clima quente e úmido.

Para confirmar os períodos quentes e úmido, aplicamos a relação Th/U. Segundo Xu et al., (2015) e Zhang et al., (2021), condições quentes e úmidas são atribuídas quando os valores da razão Th/U são inferiores a 4. O perfil dessa razão indica que o clima era mais úmido e quente, exceto para a amostra 16 (FIGURA 4.3C). Além disso, ambos os indicadores (Fe/Mn e Th/U) têm comportamento semelhante, indicando claramente uma diminuição dos valores com a profundidade. O pico nesses valores pode ser interpretado como uma alternância entre os climas seco e úmido e quente e frio. Por fim, o perfil revelou que o clima muda durante o processo de deposição, embora haja predominância de condições quentes e úmidas para a deposição do material orgânico presente nas amostras analisadas da Formação Ponta Grossa.

4.1.5.2 PALEOSALINIDADE

Os elementos Sr e Ba são amplamente utilizados para entender melhor a variação na salinidade do ambiente deposicional através razão Sr/Ba (WANG et al., 2021; WEI e ALGEO, 2020; ZHANG et al., 2021), pois respondem diferentemente para o aumento da salinidade, apesar das características químicas semelhantes de um metal alcalino terroso (QADROUH et al., 2021). Além disso, há muito mais Sr na água do mar do que Ba (8,1 mg/L de Sr e 0,021 mg/L de Ba) (KRAUSKOPF, 1956). Desta forma, valores inferiores a 0,2 indicam ambiente de água doce, 0,2 a 0,5 indicam ambiente de água salobra, e valores superiores a 0,5 indicam ambiente marinho (WEI e ALGEO, 2020). Desta forma, com exceção das amostras 4 e 16, onde o ambiente salino é evidente, o restante do perfil indica que a matéria orgânica foi depositada em condições de água doce, com baixa salinidade (FIGURA 4.4 A). Em média, a concentração de Ba foi de 41 ppm e 2,76 para Sr (S1).

A variação na concentração de Ca e Fe pode ser aplicada para inferir mudanças na salinidade. A razão $Ca/(Ca+Fe)$ é frequentemente usada para examinar a variação na salinidade. Valores baixos indicam ambiente com baixa salinidade, enquanto alta salinidade é identificada por valores altos (ZHANG et al., 2021).

Com base nos valores dessas razões, foi possível verificar que o comportamento das razões ocorre em sentidos opostos, para eventos de maior grandiosidade, como os observados nas profundidades de 4 m e 16 m, denotando uma característica para a avaliação de ambas as razões, o qual aponta uma proporcional inversão. Desta forma, por meio das razões aplicadas, observou-se que os folhelhos da Formação Ponta Grossa foram depositados em condições de um ambiente de água doce.

4.1.5.3 CONDIÇÕES REDOX

Alguns elementos são sensíveis à concentração de oxigênio, portanto podem indicar a condição redox do ambiente. Certos metais traços são mais solúveis na coluna d'água, diferentemente quando em condições redutoras, nas quais o enriquecimento autigênico de metais ocorre em sedimentos com baixas concentrações de oxigênio ou anóxicas (TRIBOVILLARD et al., 2006).

Contudo, os níveis de oxigênio na coluna d'água são influenciados por

diversos fatores físicos e bioquímicos, e sua entrada pode ser pela superfície da água por meio da ação das ondas e difusão, e pela troca com o oceano aberto, sendo estes corpos d'água mais ricos em oxigênio, que aumentam tais níveis. Em ambientes onde ocorre uma barreira topográfica, devido a variações no nível do mar, é possível ocorrer alterações nas concentrações do oxigênio pela taxa de consumo ser maior que a taxa de renovação, principalmente nas águas mais profundas (CALVERT e PEDERSEN, 1993). A diminuição dos níveis do oxigênio também está associada com a quantidade de nutriente que é fornecido pelos sistemas fluviais, causando aumentos na produtividade orgânica com micro-organismos, e conseqüentemente o seu consumo durante a oxidação da matéria orgânica. Desta forma, as mudanças no nível de oxigênio condicionam para que as condições redox da coluna d'água e na interface água-sedimento ocorram (HARRIS et al., 2013).

Os resultados sugerem que as condições redox ocorridas na coluna d'água e nos sedimentos podem ser avaliadas com certas proporções usando os elementos químicos que são proxies apropriados para revelar condições redox (QADROUH et al., 2021; WANG et al., 2021). Os elementos Cr, Mo, U e V, são solúveis em condições óxidas, mas acabam se tornando elementos insolúveis em condições anóxicas, diminuindo sua valência. O Mn é altamente insolúvel na forma de óxido (MnO_2) sob condições óxidas, porém a maioria dos metais precipita como sulfeto em condições euxínicas (CALVERT e PEDERSEN, 1993).

De acordo com Tribovillard et al. (2006), as altas concentrações de Mo, Cr e V devem-se às condições euxínicas existentes no sistema sedimento-água e também na parte inferior da coluna d'água, apresentando assim um ambiente anóxico ou com muito baixa oxigenação, com circulação de água quase que estagnada e ricas em sulfeto de hidrogênio (H_2S). Portanto, os metais serão mais ácidos em ambientes oxigenados e precipitarão em condições com baixa concentrações de oxigênio (TRIBOVILLARD et al., 2012).

Os baixos valores de Mo nas amostras deste estudo e em algumas amostras que não foram identificados demonstram variações nas condições de anoxia em cada período de sedimentação, sendo que nas amostras com maiores concentrações ocorreu uma menor oxigenação, e para as amostras com baixa concentração e que não foram identificadas, indica-se com um período com maior concentração de oxigênio.

Em contraste com o estudo de Boyer et al. (2021), as concentrações de Mo

foram bem menores, apresentando maiores valores nas amostras de 1 a 10, e ausência ou baixos valores nas demais amostras. Assim, os resultados obtidos indicam que houve uma maior oxigenação nas amostras com menores concentrações de U e V, e uma remobilização de Mo nas amostras de menor concentração ou ausência. Desta forma, em ambientes com um nível elevado de anoxia, ocorre o enriquecimento de U e V, acima de 3,7 ppm e 130 ppm, respectivamente, que são valores médios para folhelhos conforme Wedepohl (1991), contudo, o acúmulo excessivo de Mo, ocorre em condições euxínicas, apesar de não ter sido tão elevado nas amostras deste estudo.

A partir da análise do fator de enriquecimento (FE) de Mo e de U (FIGURA 4.5A e B, respectivamente), verifica-se que as amostras que apresentaram valores de FE Mo maior que 10, representam ambientes euxínicos. Nas amostras mais profundas, com baixa concentração de Mo, e também onde não foi possível identificar, há indicativo de que eram águas mais oxigenadas e não sulfídricas. Na análise de FE U, o alto enriquecimento indica uma coluna d'água altamente redutora. Assim, verifica-se que a coluna d'água foi provavelmente euxínica em alguns momentos, e com águas de fundo óxicas e não sulfídricas em outros, da mesma forma que foi analisada em amostras da Formação Sappington, EUA, por Browne et al., (2020).

A razão V/Cr também é utilizada para entender as condições redox, onde valores menores que 2 representam ambiente com tendência a anoxia, e ambientes maiores que 2 são considerados ambientes com maior oxigenação. Assim, demonstrou-se através dos seus valores que as condições ambientais estavam em uma faixa intermediária, onde se verifica que as amostras 1 e 2, e de 5 a 9, são consideradas mais anóxicas, e as demais tem maior oxigenação (FIGURA 4.6D). Para análise com a razão V/Ni, valores maiores que 3 nas amostras (FIGURA 4.5C), demonstra-se que a matéria orgânica se depositou num ambiente anóxico (GALARRAGA et al., 2008). Além disso, esses resultados, em comparação com os valores obtidos para o COT corroboram que a maior dispersão dos valores no gráfico de V/Ni vs COT (FIGURA 4.6B) demonstra a presença de fatores ambientais influenciando nas concentrações desses elementos (MAKLED et al., 2021).

Em relação ao V, Cr, e U, o V é removido da coluna d'água no início do processo de desnitrificação, e a remoção do Cr ocorre quando as condições da água são mais redutoras, ao final do processo de desnitrificação (PATTAN, PEARCE e MISLANKAR, 2005). No caso do U, sua forma ativa em condições óxicas é o

$UO_2(CO_3)_3^{4-}$, um íon U(VI), que sofre redução a U(IV), em presença de um ambiente redutor (McMANUS et al., 2005).

Assim, V e U se difundem no sedimento no início da diagênese, causando seu enriquecimento, pois é incorporado à matéria orgânica que é preservada nesse ambiente livre de oxidação (ZHU et al., 2021), cuja sua fonte de origem é derivada de porfirinas da clorofila. Essa estrutura conferiu maior estabilidade devido às fortes ligações presentes entre esses elementos e outros compostos orgânicos de alto peso molecular, além de manter inalterada a proporcionalidade dos elementos durante o processo de maturação da matéria orgânica, em um ambiente livre de oxidação (RIMMER, 2004). Devido a tais comportamentos que ocorrem relacionando esses elementos, é possível avaliar essas as condições redox (TRIBOVILLARD et al., 2006) em enriquecimentos metálicos em amostras de folhelhos do Devoniano. Quando comparado a outros estudos (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; MAKLED et al., 2021; SALEHI et al., 2020) demonstram como as diferenças nas configurações das bacias, além da química da coluna d'água presente, influenciam os resultados obtidos, dificultando o julgamento (HARRIS et al., 2013).

Além disso, metais como Ni e V podem sofrer fracionamento na fase oleosa, durante o período de maturação térmica da matéria orgânica, assim, amostras de diferentes profundidades, com diferentes maturações podem dar resultados diferentes, como é demonstrado no estudo de Harris et al., (2013), em que amostras com maturidade térmica mais alta, apresentaram menores teores de metal.

Desta forma, os folhelhos ao longo da sua formação recebem a matéria orgânica juntamente com o material sedimentar contendo diferentes concentrações de metais sensíveis às condições redox, permitindo compreender as condições de oxigênio presentes na coluna d'água em cada fase de deposição nos diferentes estratos desse material betuminoso (YUAN et al., 2020).

Assim, as condições redutoras que estiveram presentes são decorrentes do período de formação dos folhelhos na Formação Ponta Grossa, como foi observado na formação dos folhelhos da Bacia de Sappington na América do Norte, no estudo de Browne et al., (2020).

4.1.5.4 PALEOPRODUTIVIDADE

A paleoprodutividade pode ser avaliada pelo Ba biogênico (Ba_{bio}) que é um

proxy muito utilizado (WANG et al., 2021). Observamos alguns picos na concentração de Ba que podem representar alta produtividade em comparação com o restante do perfil, os picos foram observados a 10, 12 e 16 m. Além disso, tais picos de produtividade primária podem estar associados a períodos de cheias fluviais, levando a uma maior contribuição desse elemento (HARRIS et al., 2013).

A utilização de P na análise da paleoprodutividade, é possível porque este elemento serve como nutriente para organismos planctônicos e tem papel primordial nos processos metabólicos, servindo como componente funcional e estrutural dos seres vivos, sendo assim, um elemento limitante na produtividade primária em escalas de tempo geológicas (Al et al., 2021; XU et al., 2020). Desta forma, verificou-se que as amostras 10 e 16 foram as que apresentaram as maiores concentrações, demonstrando maior paleoprodutividade, assim como analisadas para Ba_{bio} .

A variação nos valores de ambos os elementos (Ba_{bio} e P) está sujeita às condições ambientais presentes, pois em condições redutoras ocorre a remineralização, seguida da reintrodução dos elementos na coluna d'água (XI et al., 2021).

As concentrações de Mn também é outro elemento utilizado na avaliação do enriquecimento do ambiente com matéria orgânica, pois é um elemento importante para compostos biológicos (SWEERE et al., 2016). Assim, é possível observar que as concentrações aumentaram com a profundidade, partindo de 10 ppm e chegando a quase 50 ppm nas últimas amostras, com exceção da amostra 16, com 10 vezes mais concentrações. Assim, a produção primária para as amostras com maiores valores obtidos, demonstram ter sido consideravelmente maior no período de sua formação. Neste contexto, as três formas de análise juntas demonstram uma concordância para a amostra 16, o qual está com maiores valores, e assim conduzem para o entendimento que este foi um período de formação geológica com maior produtividade.

4.1.5.5 CICLOS TRANSGRESSIVOS

Os eventos de transgressões e regressões influenciam as condições redox do ambiente aquático, em uma via de mão dupla, pois quando o nível relativo do mar diminui, contribuem para diminuir o fluxo de mistura com outros corpos d'água em mar aberto, reduzindo a oxigenação, entretanto, o oxigênio de superfície pode atingir

maiores profundidades, somado a isso, uma restrição de nutrientes, provoca diminuição da produtividade primária e, em conjunto, da demanda por oxigênio. Por outro lado, a elevação do nível relativo do mar faz com que a coluna d'água se misture, tornando-se mais oxigenada, e também maior aporte de nutrientes dos sedimentos de fundo, o que resultará em aumento da produtividade orgânica e, conseqüentemente, maior consumo de oxigênio (HARRIS et al., 2013).

Foi observado no estudo de Yuan et al., (2020), que à medida que o nível do mar foi diminuindo, formou-se um ambiente anóxico, e à medida que o nível do mar foi subindo, houve uma maior oxigenação do meio aquático, juntamente com uma maior deposição de material orgânico no sedimento de fundo. Contudo, no fim da transgressão, próximo ao limite de inundação máxima, também há uma maior acumulação de matéria orgânica no substrato, uma vez que o aporte de siliciclásticos para o sistema é baixo. Geralmente os folhelhos ricos em matéria orgânica estão relacionados aos períodos de máxima inundação nas bacias sedimentares. Com maior nível de oxigênio do ambiente aquático, há menor preservação da matéria orgânica, devido à sua oxidação, resultando em diminuição do conteúdo orgânico (YUAN et al., 2020). No entanto, em um ambiente com condições anóxicas, ou com alto déficit de oxigênio, a matéria orgânica tende a ser preservada, evitando que seja degradada por micro-organismos aeróbicos, caso contrário, há redução da abundância da matéria orgânica no sedimento de fundo (YUAN et al., 2020).

Nesse contexto, demonstra-se que os períodos geológicos das amostras 4, 10 e 16 foram os que apresentaram maiores eventos transgressivos devido à maiores valores apresentados, contudo, variações menores com regressão foram observadas em todas as outras amostras.

4.1.5.6 PALEOTEMPERATURA

A temperatura da água pode ser determinada através dos elementos traços Sr e Mn, juntamente com Ca, usando as razões, Sr/Ca e Mn/Ca (FIGURA 4.10, A e B). Altos valores de Sr/Ca são indicativos de altas temperaturas, e altos valores de Mn/Ca são indicativos de temperaturas mais frias para o ambiente aquático onde o material betuminoso foi formado. Assim, foi possível verificar uma variação nos valores obtidos para as amostras estudadas, mas com a grande maioria indicando ser de um ambiente com águas mais quentes. Ressalta-se que a amostra 16, onde possui alta

concentração de Mn, é indicativo de um ambiente muito mais frio que as demais, o qual foi possível verificar por meio da FIGURA 4.11, que comparada ambas as razões (GOODARZI, 2020).

Assim como dito por Browne et al., (2020), nem sempre é possível obter informações precisas, pois esses elementos redox sensíveis não se encontram imunes aos efeitos do intemperismo que pode ocorrer ao passar dos milhares de anos, pois o intemperismo oxidativo poderá remobilizar e diminuir a abundância desses elementos e, assim, tornar mais difícil a conclusão sobre os fatos ambientais ocorridos. Em suma, esses resultados demonstram que o período Devoniano foi marcado por flutuações nas condições ambientais durante a deposição dos sedimentos e formação dos folhelhos.

4.1.6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados e das análises feitas, foi possível verificar que o ambiente deposicional em que ocorreu a formação Ponta Grossa contendo folhelhos do período Devoniano possuía clima quente, e úmido, com temperaturas mais altas, pouca salinidade, com maior tendência para a presença de água doce, flutuações na concentração de oxigênio na água, mas tendendo para a anoxia, como períodos de maior produtividade marinha, e com a indicação de eventos transgressivos.

Esses resultados demonstram que o período Devoniano foi marcado por flutuações nas condições ambientais durante a deposição dos sedimentos e formação dos folhelhos. Tais eventos tiveram maior evidência na amostra 16, onde observou-se os resultados mais marcantes. Além do mais, tais amostras evidenciam que o ambiente estava inserido em um estuário, na foz de um rio, devido à baixa salinidade observada.

Assim, os resultados possibilitam entender melhor as condições ambientais presentes, contribuindo para o entendimento de uma formação rochosa que detém de poucos estudos com tais abordagens na localidade a qual foi amostrado.

Estudos futuros, como a análise de compostos orgânicos e isótopos estáveis, podem auxiliar no melhor entendimento das condições ambientais e origem da matéria orgânica depositada em sedimentos.

5. CAPÍTULO

5.2 RECONSTRUÇÃO DO PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL, ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA E GRAU DE MATURIDADE TÉRMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA – BACIA DO PARANÁ, BRASIL

Resumo: As condições ambientais apresentadas no período Devoniano, tais como os eventos de transgressões marinhas, e a evolução das espécies vegetais para o ambiente terrestre, culminou num maior aporte de matéria orgânica nos sedimentos e posterior formação de material betuminoso, denominado de folhelhos, o qual contém compostos orgânicos capazes de reconstruir as condições ambientais passadas. Tais eventos e formação rochosa, tem seus registros em várias partes do mundo, contudo há a necessidade de um entendimento mais aprofundado para amostras do período devoniano contidas na formação Ponta Grossa, no sul do Brasil. Assim, o objetivo desse estudo é entender as condições ambientais presentes, a origem da matéria orgânica depositada, e o grau de evolução térmica desse material betuminoso. Desta forma, amostras de folhelhos foram obtidas de um afloramento, extraíndo-se os hidrocarbonetos saturados. Os resultados apontaram para um ambiente com pouca oxigenação, e variações no nível de salinidade, apresentando também uma mistura das fontes orgânicas, além dos folhelhos já se encontrarem em elevado grau de maturidade na maioria das amostras. Contudo, a análise dos compostos de hidrocarbonetos ajuda a melhor elucidar as questões ambientais envolvidas no período devoniano para a formação Ponta Grossa.

Palavras-chave: Rocha sedimentar, hidrocarbonetos saturados, paleoambiente.

5.2.1 INTRODUÇÃO

O período Devoniano foi marcado por grandes eventos climáticos, tal como o resfriamento do clima global, ocasionado pela diminuição dos gases de efeito estufa, como o CO₂. Juntamente a esses eventos, ocorreu uma evolução no reino vegetal, com amplo desenvolvimento das plantas, criando os primeiros ecossistemas de pântanos com plantas de maior enraizamento, seguido pelo progressivo crescimento

e desenvolvimento no continente, explorando o ambiente terrestre (LU et al., 2021; QIE et al., 2019b; SONG, SIMONEIT e HE, 2017).

Após a ampla colonização de terras continentais, houve também eventos de transgressões marinhas, aumentando o nível relativo do mar, o que contribuiu para uma maior taxa de sedimentação no corpo hídrico. Assim, havendo um maior aporte de matéria orgânica, aos quais se depositaram em ambiente anóxico. Tais acontecimentos condicionaram para a produção de sedimentos ricos em material orgânico (folhelhos), no período Devoniano (BRITO et al., 2020; KABANOV e JIANG, 2020; QIE et al., 2019b).

Assim, os folhelhos formados, são ricos em compostos orgânicos contendo hidrocarbonetos, os quais são constituintes principais para o petróleo e este material betuminoso. Desta forma, são denominados biomarcadores, por serem derivados de organismos anteriormente vivos (PARK et al., 2018).

Tipicamente, os folhelhos podem conter biomarcadores como os n-alcenos e isoprenóides, os quais estão presentes nos tecidos de vegetais. Dentre os hidrocarbonetos saturados, também pode ocorrer os terpanos (hopanos), os quais estão associados com bactérias, assim como o esteranos presentes em organismos aquáticos e terrestres. Desta forma, o conjunto destes compostos sendo analisados por meio de índices e razões, podem ajudar a entender o paleoambiente deposicional e a origem da matéria orgânica, e a maturidade térmica (HACKLEY et al., 2013; SONG, SIMONEIT e HE, 2017).

As análises realizadas com os hidrocarbonetos, compreende a forma que a estrutura química é encontrada, em virtude de todo o processo de alteração que ocorre nela e no meio onde está inserido, ao longo do tempo (TENG, MASTALERZ e LIU, 2021). Tal análise realizada com estes compostos é uma alternativa de estudo, para os demais estudos que utilizam os microfósseis vegetais, esporos e pólen, como fonte de informações dos ambientes sedimentares (ROMERO-SARMIENTO et al., 2011).

Assim, o uso de hidrocarbonetos saturados já é bem consolidado para a reconstrução de ambientes deposicionais em várias bacias pelo mundo (FANG et al., 2019; KABANOV e JIANG, 2020; KIM e RODCHENKO, 2016; SPAAK et al., 2018), e em algumas bacias do Brasil (BRITO et al., 2020; DE SOUSA et al., 2020; GÓES et al., 2022).

Contudo, esses estudos são muito pouco aplicados em regiões mais distantes da linha do Equador, tornando assim uma região escassa de informações para essas linhas de estudo. Com isso faz-se necessário maiores estudos nessas regiões do planeta, possibilitando um entendimento dos cenários ocorridos a milhões de anos atrás, e contribuindo pro arcabouço de informações geológicas a nível mundial..

Desta forma, a Formação Ponta Grossa na Bacia do Paraná, região sul do Brasil, não havia ainda um estudo detalhado sobre os folhelhos presentes.

Assim, este estudo tem por objetivo, analisar amostras de folhelhos da formação Ponta Grossa, pertencentes ao período Devoniano, a fim de se entender o paleoambiente deposicional, a origem da matéria orgânica e o grau de maturação térmica.

5.2.2 CONFIGURAÇÃO GEOLÓGICA

Deste modo, a Fm. PGR, tem uma configuração sedimentar da Era Paleozóica e Período Devoniano, se dividindo em três membros (Jaguariaíva - JRV, Tibagi - TBG e São Domingos - SDM) (FIGURA 5.1) (ASSINE, 1999). O membro JRV, teve seu desenvolvimento em um período de reativação tectônica, com deposição litoestratigráfica de ambiente marinho. A presença de invertebrados, como os braquiópodes e as equinodermas comprovam essas condições (LANGE e PETRI, 1967; PETRI e FÚLFARO, 1983). Além disso, este membro contém folhelhos com retrabalhamento por ondas, devido à transgressão marinha, onde ocorre também a presença de arenito fino (MILANI et al., 2007).

Na porção do membro TBG, há a presença de folhelho preto laminado, carbonoso, com potencial para a geração de hidrocarbonetos gasosos. Ademais, é conhecido o evento de regressão marinha, nesta porção, com configuração arenossiltico (MILANI et al., 2007).

Na porção superior, fechando o registro devoniano, onde está o membro SDM, documenta-se nova inundação, com predominância de formação pelítica, contendo fragmentos oriundos de outras rochas e folhelho (MILANI et al., 2007).

FIGURA 5.1 - LITOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA E SUA LOCALIZAÇÃO NA GEOCRONOLOGIA

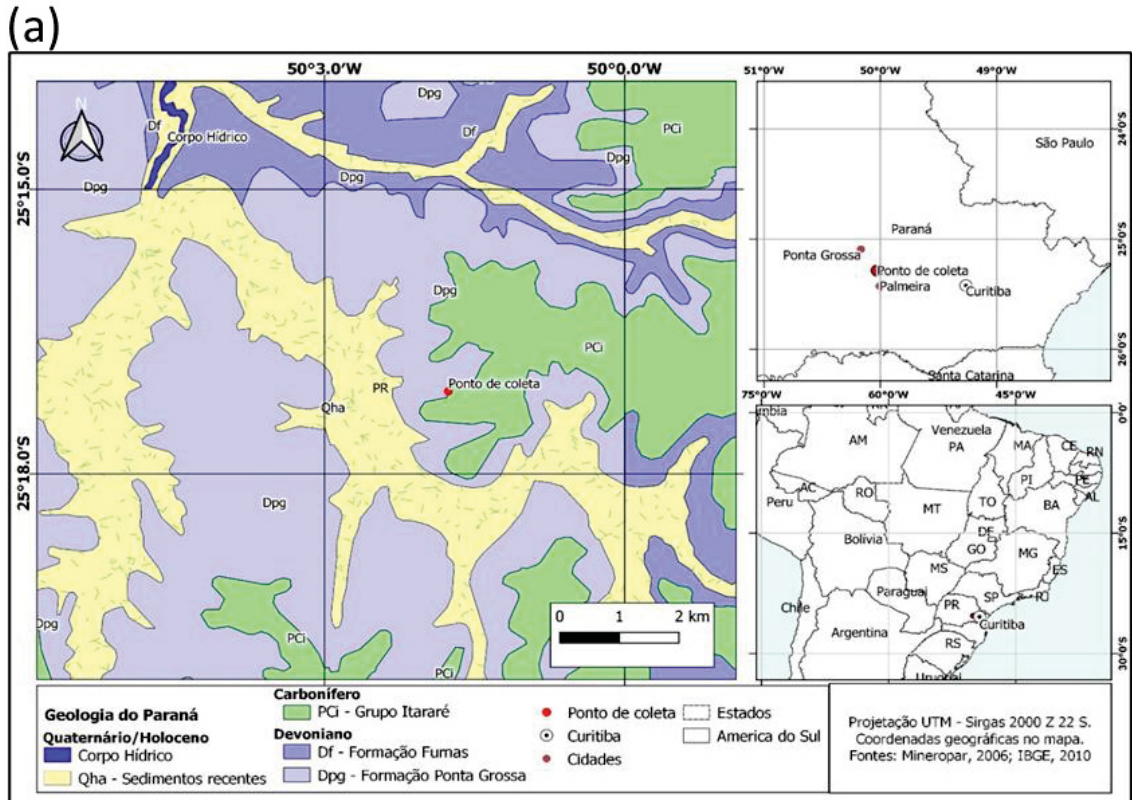
Ma	GEOCRONOLOGIA			LITOESTRATIGRAFIA			
	ERA	PERÍODO	ÉPOCA	IDADE	GRUPO	FORMAÇÃO	MEMBRO
360	PALEOZOICA	DEVONIANO	NEO	FAMENIANO	PARANÁ	PONTA GROSSA	
				FRASNIANO			SÃO DOMINGOS
			MESO	GIVETIANO			TIBAGI
				EIFELIANO			JAGUARIAÍVA
400			EO	EMSIANO			
				PRAGUIANO			
				LOCHKOVIANO			
					FURNAS		

FONTE: Adaptado de Milani (2007).

5.2.3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas e analisadas 20 amostras da Formação Ponta Grossa, coletadas num afloramento presente entre as cidades de Palmeira e Ponta Grossa (25° 17' 04"S 50° 01' 22" W), no estado do Paraná, situado no contexto geológico da Bacia do Paraná.(FIGURA 5.2a) A amostras foram coletadas com uma distância de 1 metro entre elas (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.b**), seguindo a estratigrafia no afloramento amostrado (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.c**), ou seja, cada amostra representa uma profundidade em metros. As amostras foram maceradas em almofariz com pistilo de porcelana e peneiradas em peneira de 230 mesh (63 µm), com posterior secagem em estufa de um dia pro outro a temperatura de 50°C.

FIGURA 5.2 - LOCALIZAÇÃO DA LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS (a), COLETA DAS AMOSTRAS NO AFLORAMENTO (b), IMAGEM DO AFLORAMENTO (c).



(b)



(c)



5.2.3.1 EXTRAÇÃO DO EXTRATO LIPÍDICO DAS AMOSTRAS E FRACIONAMENTO

A extração do extrato lipídico foi realizado no Laboratório de Geoquímica Ambiental e do Petróleo – UFPR, seguindo a metodologia de Sánez, Froehner e Falcão, (2013). Inicialmente, pesou-se aproximadamente 10g de cada amostras, sendo este valor dividido em três tubos do tipo vial, adicionando-se 7 mL de solução

de Diclorometano: Metanol (DCM:MeOH) (9:1) (v:v), para cada tubo, com posterior homogeneização em Vórtex (BiomiXer QL-901), seguindo para a extração em cuba ultrassônica em banho-maria (Ultra Cleaner 1400 – UNIQUE) por 30 min, e centrifugação (Daiki L-450) por 5 min a 3000 rpm. O sobrenadante foi retirado e colocado em balões de vidro contendo pó de cobre ativado, a fim de se retirar o enxofre que possa existir. O procedimento de extração foi repetido mais duas vezes. Após 24 h, o volume de solvente foi reduzido à 1 mL num evaporador rotatório em banho-maria a 40°C (Buchi Switzerland – Heating Bath B-491) para posterior fracionamento dos compostos.

Os compostos foram separados por cromatografia em coluna de pipeta Pasteur preenchida com sílica, alumina e sulfato de sódio anidro (todos ativos a 120°C/24h). Para obtenção dos hidrocarbonetos saturados, compostos de interesse nesse estudo, utilizou-se apenas a fração 1 (F1), com a eluição de 10 mL de n-hexano. O solvente da fração 1 foi evaporado e redissolvidas em diclorometano para análise em um cromatógrafo gasoso (Clarus SQ 8 T, Perkin Elmer) acoplado a um espectrômetro de massa (Turbomass, Perkin Elmer). O conjunto destes equipamentos foi controlado através do software da Perkin Elmer.

A coluna capilar do cromatógrafo utilizada foi sílica fundida (Sigma Aldrich) com a fase de referência 5-MS (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) 5% de difenil e 95% de dimetilpolissiloxano. O gás de arraste utilizado foi o Hélio a um fluxo constante de 1,0 mL/min e um pulso de pressão de 25 psi com duração de 0,50 min. O volume injetado foi de 1,0 µL no modo splitless. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 2 min a 70 °C, aquecido a uma taxa de 20 °C/min até 130°C, sem pausa, e posteriormente aquecido a uma taxa de 4 °C/min até 300 °C, sendo mantido por 25 min. Usou-se o tempo de retenção dos picos em conjunto com os respectivos espectros de massas, na identificação dos compostos, e sua mensuração por meio das áreas abaixo dos picos, buscando entender a predominância dos compostos.

A análise dos resultados obtidos foi por meio de razões e índices, a fim de se entender o ambiente deposicional, a origem da matéria orgânica, e o nível de maturação térmica. Desta forma, utilizou-se os compostos de n-alcenos (n-C13 - n-C40), pristano e fitano, terpanos (tricíclicos e pentacíclicos) e esteranos (C27, C28 e C29). Utilizou-se o software Origin 2018 para os cálculos e criação dos gráficos.

5.2.4 RESULTADOS

Os n-alcenos identificados nas amostras variaram de n-C₁₃ até n-C₄₀, apresentando predominância do n-alceno n-C₁₇ na maior parte do perfil. A distribuição dos n-alcenos em cada amostra, conduz para que sejam divididas em dois grupos. um formado por compostos de cadeia longa (> n-C₂₀), o qual foi visualizado nas amostras 06 (FIGURA 5.3a), 09 (FIGURA 5.3b), tendo o n-C₂₇ como principal n-alceno, e amostra 11 (FIGURA 5.3c), com o n-C₂₈, como principal. O outro grupo é formado com a predominância dos n-alcenos de cadeia curta e média (\leq n-C₂₀), contendo as demais amostras e apresentando a predominância de compostos como o n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈, nas amostras 8 (FIGURA 5.4a), 10 (FIGURA 5.4b) e 14 (FIGURA 5.4c), respectivamente, sendo estas amostras de maior representatividade deste grupo.

FIGURA 5.3 - CROMATOGRAMA DE MASSA COM PREDOMINÂNCIA MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DE N-ALCANOS DE CADEIA LONGA (> n-C₂₀) (m/z 57)

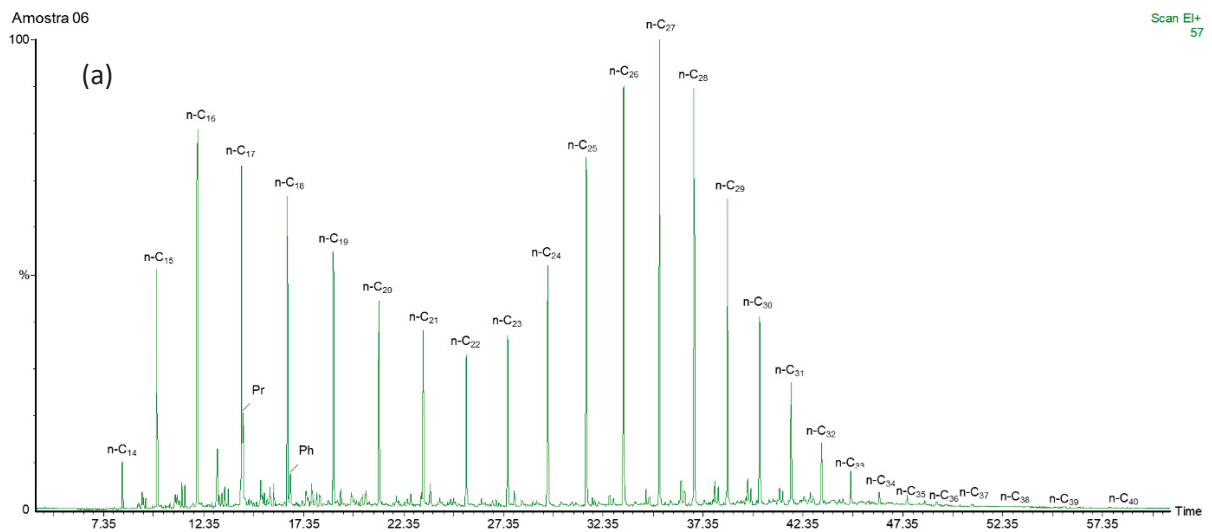


FIGURA 5.3 - CROMATOGRAMA DE MASSA COM PREDOMINÂNCIA MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DE N-ALCANOS DE CADEIA LONGA (> n-C20) (m/z 57) (Continuação)

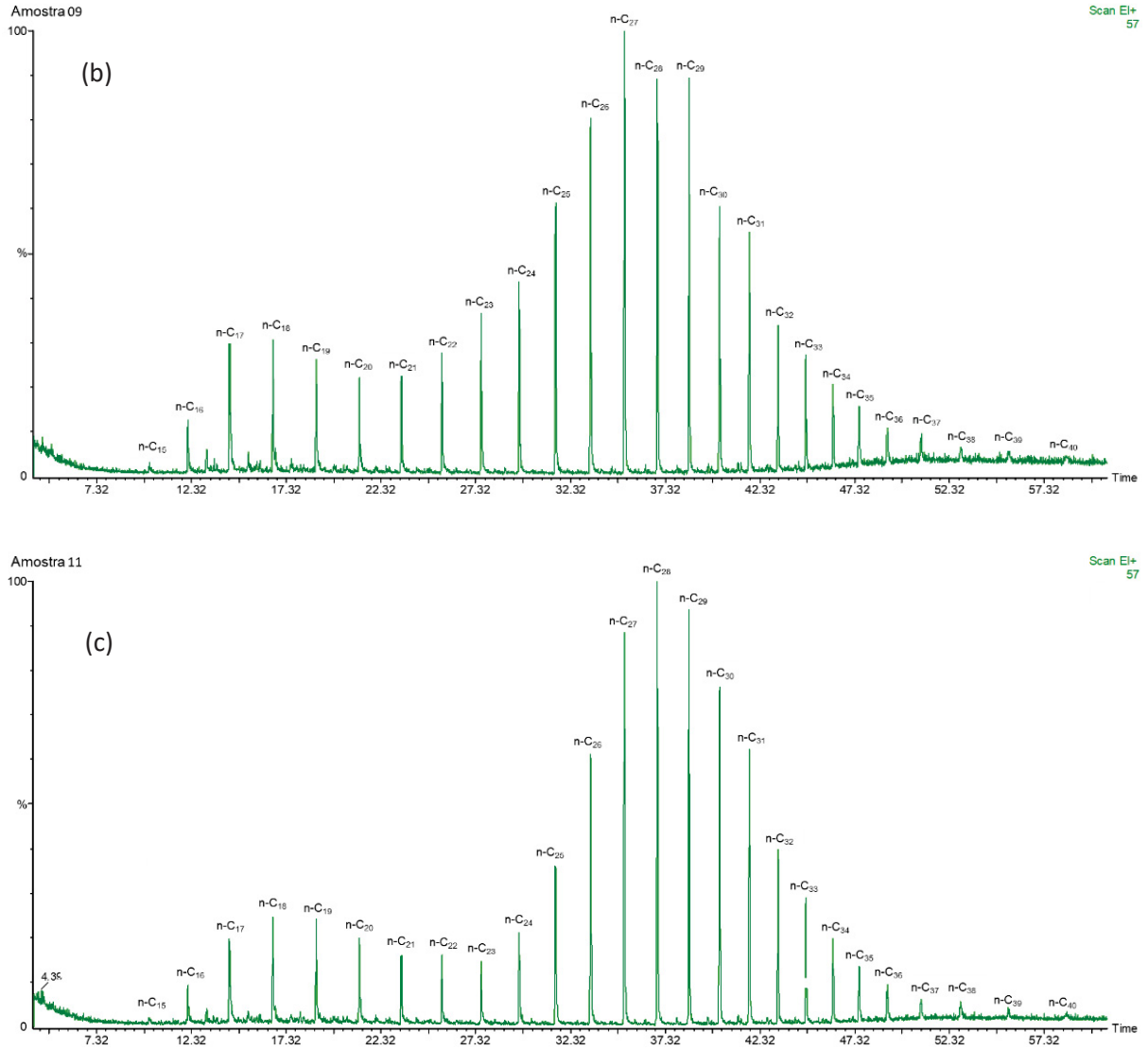
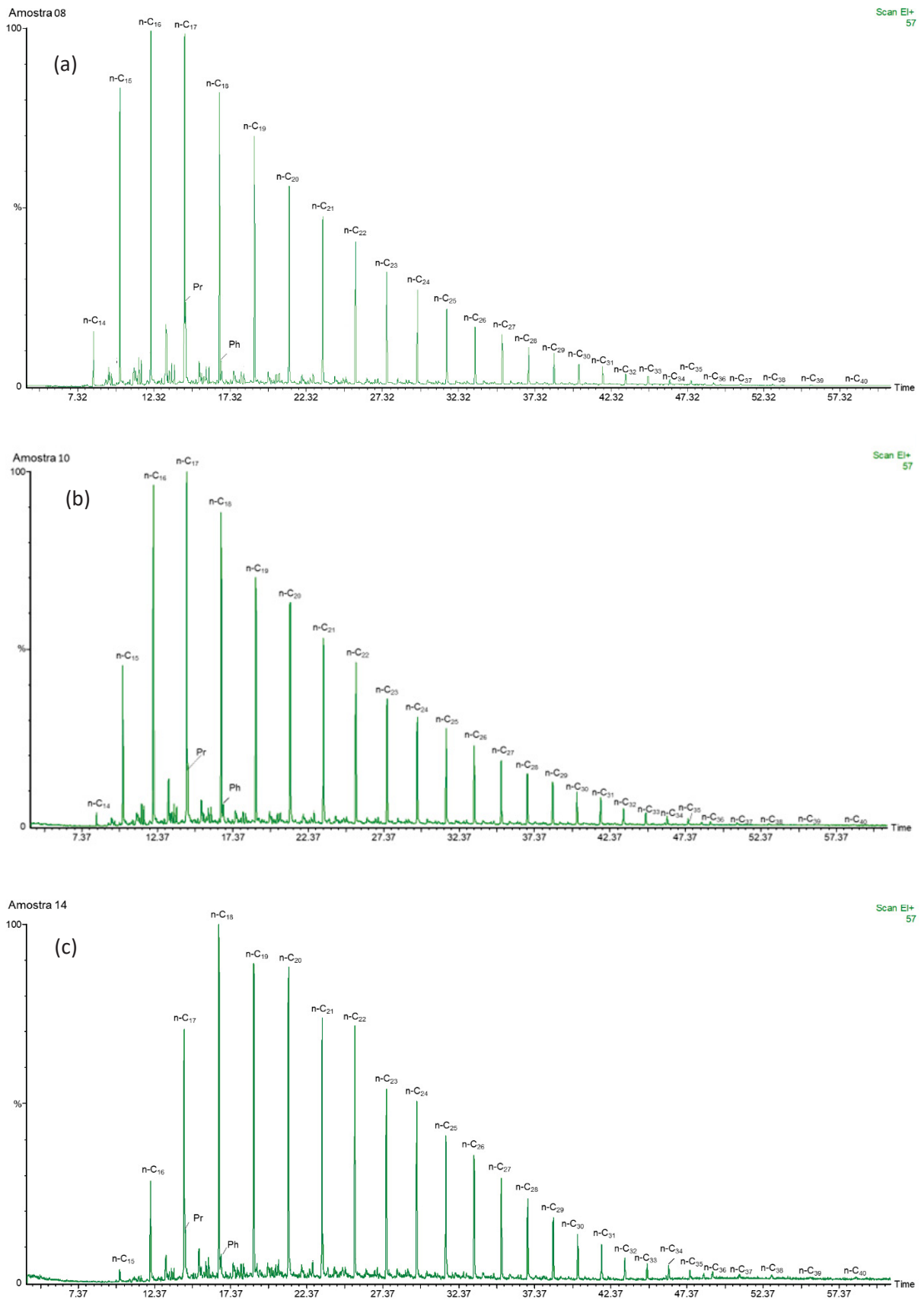


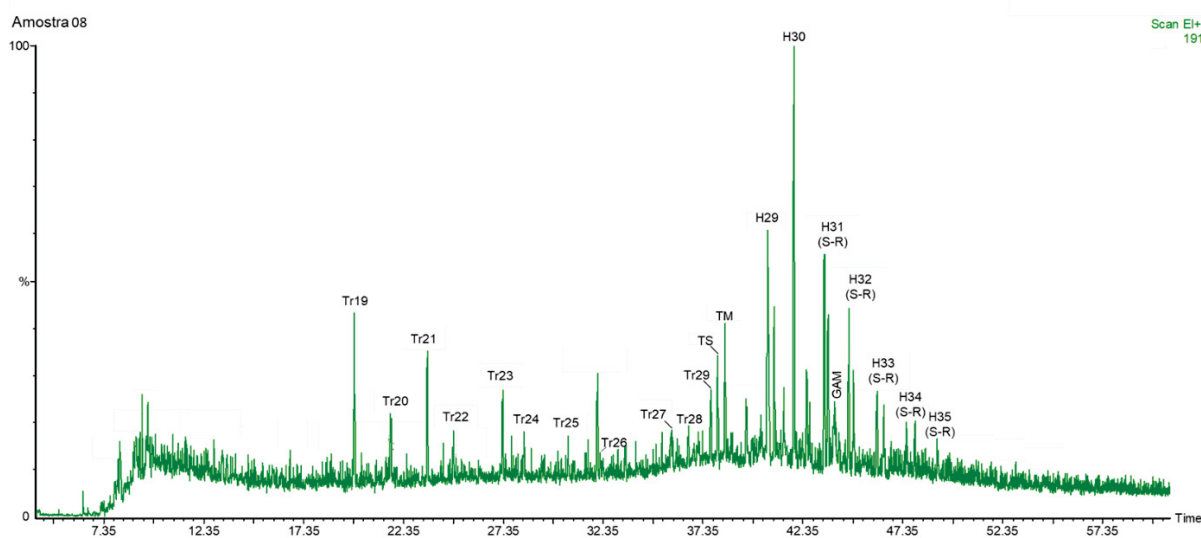
FIGURA 5.4 – CROMATOGRAMA DE MASSA COM PREDOMINÂNCIA DE N-ALCANOS DE CADEIA CURTA ($\leq n\text{-C}_{20}$) (m/z 57)



A distribuição dos n-alcenos nas amostras dá uma informação preliminar quanto a origem da matéria orgânica. Assim, a predominância de compostos de n-alcenos a partir de n-C₂₁ indica a presença de matéria orgânica originária de plantas terrestres, os quais se verifica principalmente pelos n-alcenos C₂₇, C₂₉ e C₃₁ que estão presente nas ceras epicuticulares (EGLINTON e HAMILTON, 1967). Além disso, a distribuição de forma bimoda como é observado nas FIGURAS 5.3 a; b; e c, com seu máximo entres os n-alcenos de n-C₂₀ e n-C₃₀, aponta para um material betuminoso mais maduro. Já nas amostras com uma distribuição unimodal como nas FIGURAS 5.3 d; e; e f, ocorre a presença de material betuminoso de maior maturidade, e com maior presença de n-alcenos inferiores a n-C₂₀ devido a quebra dos n-alcenos de maior peso molecular durante a maturação, gerando produtos mais leves (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005)

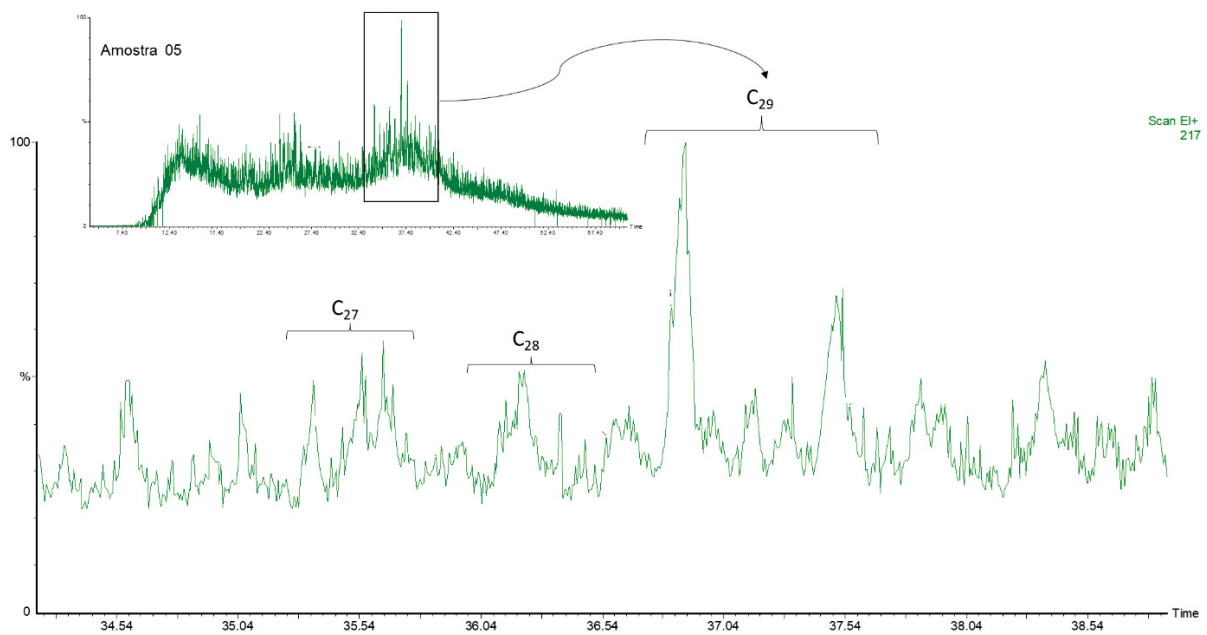
Foram identificados os hopanos, moretanos e também os terpanos tricíclicos nas amostras, como se demonstra na amostra 8 (FIGURA 5.5). Dentre os hopanos 17 α , 21 β (H) (22R – 22S) identificados, de C₂₉ até C₃₄, os C₂₉Hop e C₃₀Hop foram os predominantes. Os terpanos tricíclicos identificados, foram do Tri-C₁₉ até o Tri-C₂₉, com maior predominância nas amostras dos compostos Tri-C₁₉, Tri-C₂₀ e Tri-C₂₁.

FIGURA 5.5 – CROMATOGRAMA DE MASSA REPRESENTATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DE TERPANOS NAS AMOSTRAS (m/z 191)



A identificação dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} foi possível apenas em algumas amostras, como visualizado no cromatograma de massa da amostra 05 (FIGURA 5.6), com a identificação dos compostos em pequenas quantidades, sendo o esterano C_{29} , o composto em maior quantidade nas amostras.

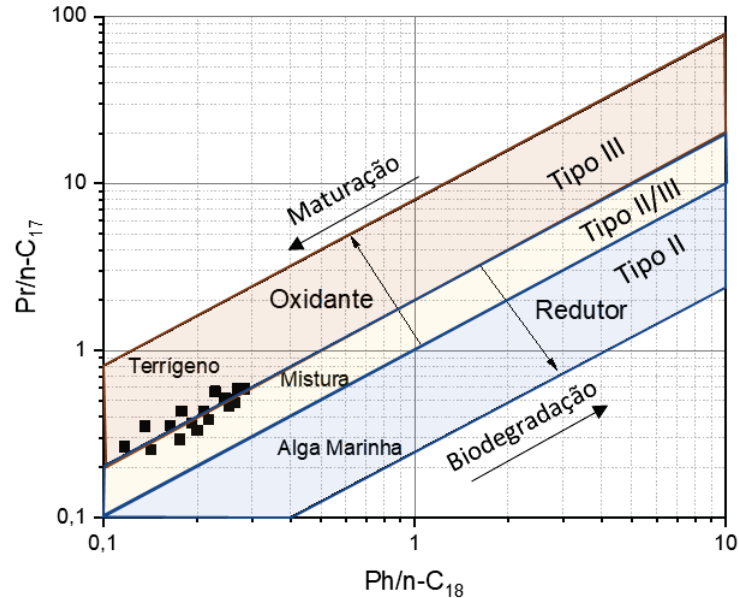
FIGURA 5.6 - VISÃO GERAL DO CROMATOGRAMA DE MASSA REPRESENTATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DOS ESTERANOS NAS AMOSTRAS (IMAGEM MENOR ACIMA) E AMPLIAÇÃO DO FRAGMENTOGRAMA DE MASSA PARA DOS ESTERANOS C_{27} , C_{28} E C_{29} (m/z 217)



5.2.4.1 ANÁLISE DOS PROXIES DE FONTE DA MATÉRIA ORGÂNICA

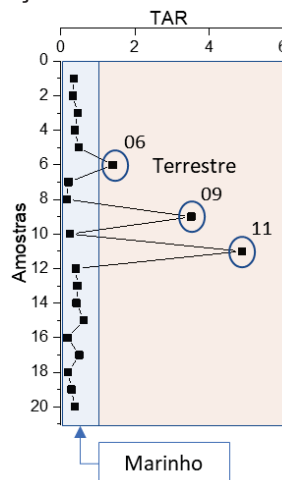
Os alcanos isoprenóides, pristano (Pr) e fitano (Ph), juntamente com os n-alcanos n- C_{17} e n- C_{18} , por meio de razões, e por meio de comparação em gráfico cruzado, indicam a fonte da matéria orgânica (FIGURA 5.7), demonstrando que algumas tem a predominância terrígena e outros, uma mistura com algas marinhas.

FIGURA 5.7 - GRÁFICO COMPARATIVO DEMONSTRANDO A FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA, AS CONDIÇÕES DO AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO, E NÍVEL DE MATURAÇÃO, UTILIZANDO AS RAZÕES Pr/n-C₁₇ VERSUS Ph/n-C₁₈



Na análise da razão terrígena/aquática – TAR, verifica-se a proporção presente de matéria orgânica de origem terrestre e de origem aquática, onde as amostras com valores superiores a um, indicam que há a maior presença de matéria orgânica terrestre, como o caso das amostras 06, 09 e 11. As demais obtiveram valores inferiores a um, indicam a predominância de matéria orgânica originária de ambiente aquático (FIGURA 5.8) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Deste modo, os valores para essa razão variaram de 0,16 até 4,88.

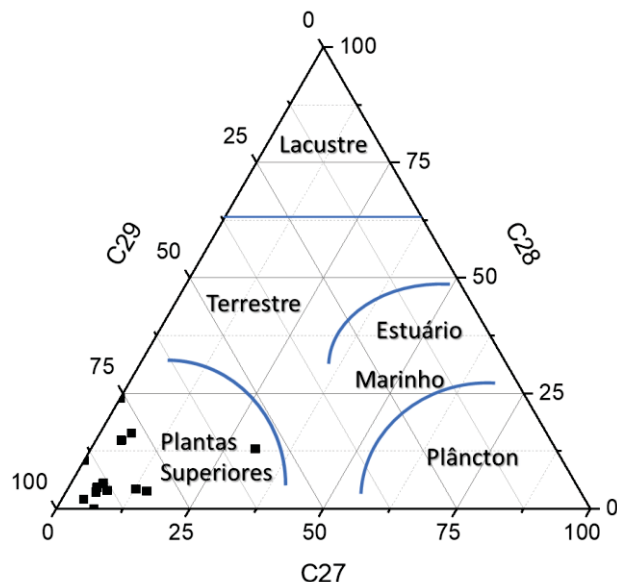
FIGURA 5.8 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS RAZÃO DO PROXI TAR UTILIZADO NA AVALIAÇÃO DA FONTE DE MATÉRIA



$$TAR = \frac{\sum \text{ímpar } n C_{27-n} C_{33}}{\sum \text{par } n C_{15-n} C_{19}}$$

A partir da análise dos esteranos, é possível indicar a origem matéria orgânica depositada no corpo hídrico, podendo ser de origem de algas pela presença do esterano C₂₇, de algas lacustre e fitoplâncton pela presença do esterano C₂₈, e de plantas terrestres com a presença do esterano C₂₉. Assim, a maior proporção de compostos de esteranos encontrados, são C₂₉ (FIGURA 5.9), indicativo de que a maior contribuição seja de plantas terrestres, para as amostras que foi possível identificar a presença de tais compostos (VOLKMAN, 1986).

FIGURA 5.9 - GRÁFICO TERNÁRIO DEMONSTRANDO A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA POR MEIO DOS ESTERANOS C₂₇, C₂₈ E C₂₉.



5.2.4.2 ANÁLISE DOS PROXIES DO GRAU DE MATURAÇÃO TÉRMICA

Analisando a maturidade térmica dos folhelhos contido nas rochas por meio do Índice de Preferência de Carbono – CPI (FIGURA 5.10a), tais valores obtidos variaram de 0,96 até 1,10. Assim, observa-se que a maioria das amostras demonstraram valores superiores a 1, a exceção fica para as amostras 10, 14, 15 e 16, as quais apresentaram valores inferiores a 1. Além disso, observa-se uma incursão negativa a partir da amostra 09, revertendo-se após a amostra 16, informando as variações na maturação térmica.

Na análise dos hopanos, utiliza-se determinadas razões na avaliação da maturação. No uso da razão $T_s/(T_s+T_m)$ (FIGURA 5.10b), as amostras mais novas,

de 01 até 08, apresentaram valores com menores variações, sendo a amostra 07 como o de menor valor nesse grupo de amostras. Para as demais amostras, houve uma maior variação dos resultados e menor valor para a amostra 16. Os valores para esta razão variaram na faixa de 0,23 até 0,59.

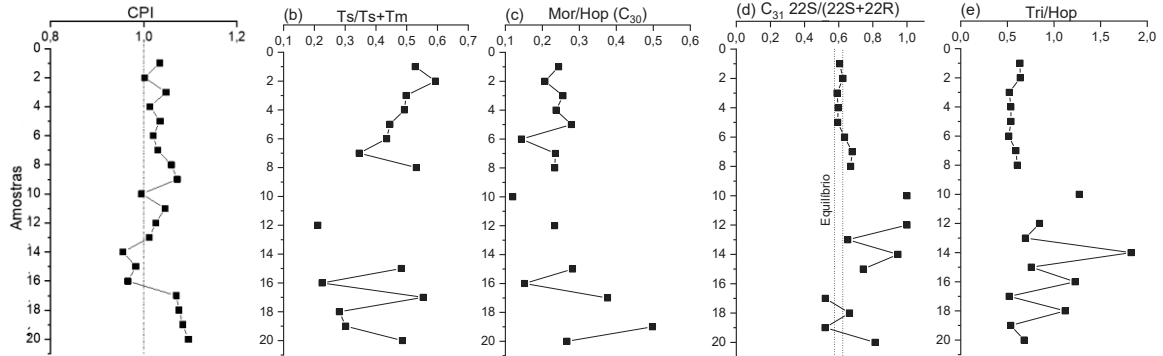
A análise da razão Moretano/Hopano (Mor/Hop) (C_{30}) (FIGURA 5.10c), se observa um grupo com maiores variações, a partir de amostra 10 até a amostra 20, demonstrando maiores diferenças na maturidade térmica entre as amostras. Nas amostras de 01 até 08, há uma disposição entre as amostras, sem grandes variações dos resultados. De tal forma, todas as amostras variaram na faixa de 0,12-0,50 para esta razão.

Para o hopano C_{31} , avaliando por meio de suas configurações epímeras [22S/(22S+22R)] (FIGURA 5.10d), os valores foram na faixa de 0,02-1,00. De forma semelhante para a razão anterior, os resultados das amostras mais novas (01 – 08), se apresentaram mais agrupados, estando estes valores, dentro ou próximos da faixa de equilíbrio de geração de óleo (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Para as demais amostras, foi verificado maiores variações dos valores, com observação para as amostras 17 e 19, os quais apresentaram valores abaixo da faixa de equilíbrio de geração de óleo; às demais encontram-se acima dessa faixa.

Os resultados para a razão terpano tricíclico/hopano (Tri/Hop) (FIGURA 5.10e) variaram de 0,51 até 1,83, com predominância dos terpano tricíclico C_{19} e hopano C_{30} . De forma semelhante com os resultados observados nas demais razões para a análise de maturação térmica, os resultados das amostras mais novas (01-08) se dispuseram com menor variação entre elas, sendo assim mais homogêneo. Para as amostras mais antigas, observa-se maior variação a partir das amostras 10, em especial para a amostra 14, que apresentou o maior valor para essa análise.

Assim, por meio dessas análises, é possível verificar que a maturação das amostras tem uma divisão das amostras mais novas (01 – 08) para as amostras mais antigas (10 – 20).

FIGURA 5.10 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES: CPI (a), Ts/(Ts+Tm) (b), Mor/Hop (C₃₀) (c), C₃₁ 22s/(22S+22R) (d) e Trip/Hop (e) UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO TÉRMICA DAS MOSTRAS



$$CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum \text{impar } n_{C_{25}} - n_{C_{33}}}{\sum \text{par } n_{C_{24}} - n_{C_{32}}} + \frac{\sum \text{impar } n_{C_{25}} - n_{C_{33}}}{\sum \text{par } n_{C_{26}} - n_{C_{34}}} \right), \frac{Ts}{Ts+Tm} = \frac{18\alpha(H)22,29,30\text{trinorneohopano}}{18\alpha(H)+17\alpha(H)22,29,30\text{trinhopano}}$$

$$\frac{Mor}{Hop} = \frac{C_{30} 17\beta(H), 21\alpha(H) \text{ moretano}}{C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H) \text{ hopano}}, C_{31} \frac{22S}{22S+22R} = \frac{C_{31} 17\alpha 21\beta S}{C_{31} 17\alpha 21\beta S + C_{31} 17\alpha 21\beta R}, \frac{Tri}{Hop} = \frac{\text{Terpano Tricíclico } C_{19-29}}{17\alpha, 21\beta(H) \text{ hopano } (S-R) C_{30-34}}$$

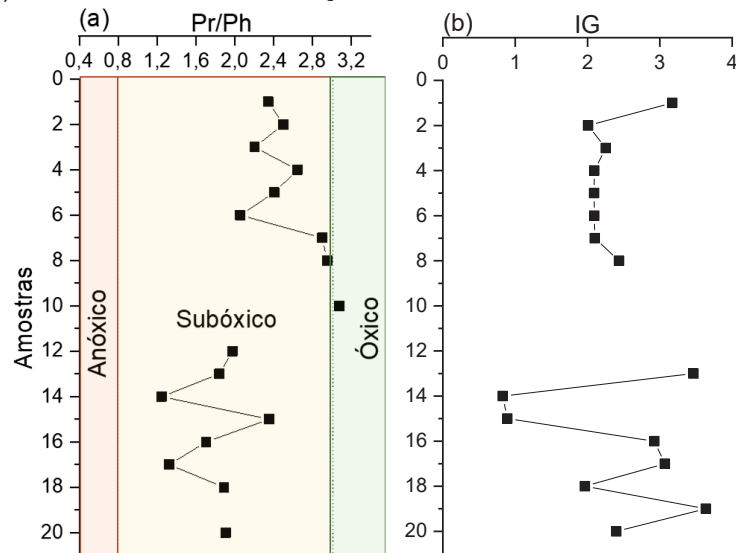
5.2.4.3 ANÁLISE DOS PROXIES DO AMBIENTE DEPOSICIONAL

As razões relacionando pristano e o fitano (Pr/Ph) (FIGURA 5.11a), podem ser utilizadas no entendimento do ambiente de deposição da matéria orgânica. Nesta análise dos isoprenóides, os valores obtidos foram de 1,32 até 3,08, com verificação de que as amostras iniciais, de 01 a 10, estão mais próximas de condições óxicas, especialmente as amostras (07, 08 e 10), para as demais, as condições apresentadas é de um ambiente subóxico (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Na análise por meio das razões Pr/n-C₁₇ e Ph/n-C₁₈, todos os valores foram inferiores a 1,00, indicando um ambiente de mistura tendendo a oxidante (Figura 5.6).

A partir da análise do índice gamacerano (IG) (FIGURA 5.11b) é possível conhecer as condições de salinidade presente no ambiente de deposição (Peters et al., 2005). Nesta análise, observou-se que as amostras de maiores valores conduzem para um ambiente de maior salinidade, no entanto, em sentido contrário, as amostras com menores valores são referentes a um ambiente menos salino. Diante disso, é possível verificar níveis de salinidade semelhantes entre as amostras de 01 a 08, e maiores variações entre as amostras finais de 13 até 20, assim, tais valores para esse índice variou de 0,83 a 3,64, denotando que há maior salinidade para as amostras

com maiores valores, e assim diminuindo a salinidade na mesma direção que diminuí os valores deste índice.

FIGURA 5.11 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS RAZÕES DOS PROXIES DE Pr/Ph (A) E IG (B) UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DO AMBIENTE DEPOSICIONAL



$$\frac{Pr}{Ph} = \frac{Pristano}{Fitano}, \quad IG = \frac{10 * Gamacerano}{Gamacerano + C_{30}17\alpha(H), 21\beta(H) \text{ hopano}}$$

5.2.5 DISCUSSÃO

Os biomarcadores já são consolidados na reconstrução de cenários em que se busca o entendimento da deposição do material orgânico, bem como dos processos diagenéticos envolvidos. Na indústria do petróleo tem sido imprescindível na caracterização de rochas geradoras de petróleo, assim como na maturidade do produto encontrado (BRITO et al., 2020).

5.2.5.1 FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA

De longa data os n-alcenos tem sido utilizado como indicadores das fontes principais do material orgânico presente. A identificação da origem da matéria orgânica é possível, devido a associação que é feita com os compostos biomarcadores e seus organismos vivos de origem (DE SOUSA et al., 2020).

Diante disso, a distribuição dos n-alcenos presente nas amostras analisadas, demonstram que a predominância foi de cadeia carbônica curta e média, igual ou inferior a n-C₂₀, com picos em n-C₁₆ e n-C₁₇ na grande maioria das amostras, como exemplificado na FIGURA 5.3 (d) e (e), indicando que a matéria orgânica depositada no ambiente hídrico foi de origem aquática, como as algas, macrófitas emergentes e plânctons. Contudo, às amostras 06, 09 e 11 (FIGURA 5.3, a; b; c), que apresentaram maior predominância de compostos de cadeia carbônica comprida, superior a n-C₂₀, sendo um indicativo de que a matéria orgânica depositada, tem como origem as plantas terrestres (EGLINTON e HAMILTON, 1967). Cabe ressaltar que na amostra 06, a distribuição dos n-alcenos teve um comportamento bimodal, sendo a maior presença para os compostos de cadeia comprida (n-C₂₅- n-C₃₃) e outro menor para os compostos de cadeia média a curta (n-C₁₄ – n-C₂₀). Em comparação a esses resultados, as amostras do período Devoniano de Romero-Sarmiento et al., (2011) demonstrou a presença compostos alifáticos típicos de matéria orgânica terrestres, devido a maior presença de n-alcenos de cadeia carbônica longa.

Ademais, a análise utilizando os isoprenóides, pristano e fitano, juntamente com os n-alcenos, n-C₁₇ e n-C₁₈, auxiliam na análise da predominância da fonte de matéria orgânica, em que as amostras estudadas, apresentaram compostos orgânicos oriundos de plantas terrestres e também de matéria orgânica marinha, configurando assim, uma mistura de fontes, ao qual é possível de ser analisado pela FIGURA 5.7, com a correlação entre de Pr/n-C₁₇ versus Ph/n-C₁₈.

Na análise de TAR (FIGURA 5.8), os resultados observados com valores superiores a 1 para as amostras indicam forte predominância dos compostos carbônicos oriundos de plantas terrestres, nas amostras 6, 9 e 11, assim como verificado em seus cromatogramas de massa (FIGURA 5.9 FIGURA 5.3, a; b; c). Para as demais os resultados tem maior predominância de matéria orgânica marinha. Tais resultados apresentam algumas diferenças, quando comparadas com as amostras de Sousa et al., (2020), onde verificou-se que as amostras do devoniano, presente no nordeste do Brasil, indicavam uma mistura de fontes, tanto marinho como terrestre, podendo também ser um resultado de transformações ocorridas pelo intemperismo e maturação. Outro estudo, desenvolvido com amostras do devoniano presentes na bacia do Amazonas, apontam a matéria orgânica marinha, como fonte de matéria orgânica, por meio da razão TAR, onde obteve-se valores inferiores a 1 (GÓES et al., 2022).

Contudo, a distribuição dos compostos alifáticos em cada amostra, pode estar relacionado aos eventos geológicos de maior deposição contendo matéria orgânica de origem marinha em determinados momentos, e em outros, contendo material sedimentar com matéria orgânica de origem terrestre. Assim, esse comportamento foi observado neste estudo e nas amostras estudadas por Romero-Sarmiento et al., (2011).

Com a análise por meio dos esteranos (FIGURA 5.9), é verificado que a grande maioria dos compostos observados nas amostras, indicam a matéria orgânica terrestre como maior fonte para a formação do betume presente, sendo estes, os esteranos C₂₉. Contudo, a presença do esterano C₂₉, pode ser originário de outras fontes, como micro-organismos procariontes, algas verdes e marrons, pois também pode produzir os esteróis C₂₉ (SPAACK et al., 2020). Além disso, a atribuição desse esterano (C₂₉) às plantas terrestres, muitas vezes é devido ao maior volume do composto presente em comparação aos demais organismos (DE SOUSA et al., 2020).

No entanto, o estudo desenvolvido com amostras da, na Bacia de São Luís, (Brasil), demonstra que este período geológico também contém uma mistura entre as fontes de matéria orgânica, com presença de C₂₇ originário de matéria orgânica aquática (CARO GONZÁLEZ; FILHO; MASTALERZ, 2020)

5.2.5.2 EVOLUÇÃO TÉRMICA

O efeito da evolução térmica ou maturação térmica que ocorre nos biomarcadores presentes nas rochas fonte de matéria orgânica é devido às progressivas mudanças que ocorrem em sua estrutura química durante os processos de soterramento. Assim, esses efeitos podem ser avaliados por índices e razões, e mensurar as mudanças ocorridas por meio das conversões dos isômeros “biológico” (20R) menos estável por um isômero “geológico” (20S) mais estável, para os casos onde se avalia os compostos terpanos (REQUEJO, 1994).

Para os compostos alifáticos como os n-alcenos, o processo de biodegradação atua de forma inicial em comparação aos demais hidrocarbonetos saturados, causando sua depleção nas amostras (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Desta forma, a análise dos n-alcenos, por meio do CPI (FIGURA 5.10a), apresentam resultados indicando que as amostras se encontram em alta maturidade térmica, devido aos valores estarem próximos a um, com média de 1,03 e desvio padrão de 0,04 (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Além disso, por

meio da análise de Pr/n-C₁₇ versus Ph/n-C₁₈ (FIGURA 5.7), é possível verificar que as amostras se encontram numa região de maior maturação, devido a menor abundância dos isoprenóides nas amostras, apresentando baixos valores para essas razões, e classificando-se como Tipo II a Tipo II/III (REQUEJO, 1994). De forma semelhante, os resultados obtidos pela análise das amostras de afloramento analisadas por Li et al., (2020), na Formação Guanwushan no noroeste da Bacia de Sichuan na China, demonstrou haver alta biodegradação do material orgânico, por meio da análise desses parâmetros.

Outra forma da evidência da maturidade nas amostras, é por meio dos compostos Ts (18 α -22,29,30-trisnorneohopano) e Tm (17 α -22,29,30-trisnorhopano), considerados marcadores de maturidade (ROMERO-SARMIENTO et al., 2011). Desta forma, a razão Ts/(Ts+Tm) (FIGURA 5.10b), corrobora no entendimento da evolução térmica, onde o Tm é termicamente menos estável do que Ts, fazendo com que haja uma menor concentração do mesmo em amostras de maior maturação térmica. Assim, os resultados desse estudo demonstraram uma maior maturidade térmica nas amostras iniciais (1, 2 e 8), além da amostra 17, onde apresentou-se maiores concentrações de Ts, nas demais verificou-se uma proporção maior de Tm, indicando um menor efeito térmico, como é verificado nas amostras 12 e 16, com menor valor e assim menor maturidade térmica. Ao contrário dos resultados obtidos por de Sousa et al., (2020) com amostras da bacia do Parnaíba (nordeste do Brasil), neste estudo, as amostras apresentaram valores maiores, denotando maior maturidade.

Ademais, a análise por meio da razão moretanos/hopanos (Mor/Hop) (FIGURA 5.10c), é realizada devido a menor estabilidade térmica do composto moretano [17 β ,21 α (H)] em comparação ao hopano C₃₀ [17 α ,21 β (H)], que diminui sua proporção com o aumento da maturidade (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). Com isso, fica demonstrado que as amostras 6, 10 e 16, são as que apresentam menor maturidade, apresentando igual ou inferior a 0,15. Além disso, diminuições dessas razões nessas amostras, é um indicativo de eventos de mudança de temperatura (PHILP e DEGARMO, 2020). Para as demais, considera-se que os valores próximos de 0,20, também são indicativos de maturidade (HACKLEY et al., 2013).

Para o hopano C₃₁ [22S/(22S+22R)] (FIGURA 5.10d), os valores para esta razão, encontrando-se na faixa de 0,57 a 0,62 ou acima, e indica que a amostra já alcançou ou ultrapassou a fase de geração de óleo, e para as amostras 17 e 19,

verifica-se que os valores desta razão ainda não entraram na geração de óleo, estando em menor estágio de maturação térmica. Tal avaliação é possível devido a isomerização que ocorre mais cedo no carbono C-22 dos hopanos, em comparação com os compostos esteranos, alterando de 22R para 22S, conforme ocorre a maturação térmica do material betuminoso ocorre, durante o processo de sedimentação (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005). O resultado encontrado nas amostras da Formação Pimenteira do Devoniano na Bacia de São Luís, Brasil, também indica que o material betuminoso está acima da sua janela de formação de óleo (GONZÁLEZ et al., 2020), assim como em amostras da península ocidental da Malásia, o qual apresentou valores de 0,55 a 0,60 (IBAD e PADMANABHAN, 2020).

A avaliação dos terpanos tricíclicos (Tri) sobre os terpanos pentacíclicos (hopanos - Hop) é realizada devido a maior resistência de biodegradação dos Tri, em comparação aos Hop, ocorrendo uma maior presença de Tri nas amostras quando apresentado maior grau de maturação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Desta forma, os resultados da razão Tri/Hop (FIGURA 5.10e), apresentando altos valores, demonstram que há uma biodegradação das amostras, devido a maior proporção dos terpanos tricíclicos, e maior degradação dos hopanos C₃₀₊ (LI et al., 2020). Contudo, a biodegradação ocorrida em diferentes níveis nas amostras, podem estar relacionados com a atividade microbiana em diferentes intensidades para cada amostra, devido às diferenças de abundância dos terpanos tricíclicos em comparação aos hopanos. Aliado a isso, fatores condicionantes para a boa vivência da população microbiana, também são interferentes nessa ação, tais como as condições de temperatura da água e de oxigênio, além de toda a química da água que se fez presente (PARK et al., 2018).

Assim, os valores apresentados por meio das razões indicam uma grande maturidade das amostras, como já bem mencionado em estudos percussores com amostras do período Devoniano, apontando para um betume termicamente mais degradado (CHRISTIANSEN et al., 1990). Ademais, as razões utilizando os terpanos, também vão de acordo com o que se prediz, onde altos resultados sendo indicativos, de matéria orgânica que se encontra em estado de equilíbrio a alta maturação (REQUEJO, 1994).

5.2.5.3 AVALIAÇÃO DO AMBIENTE DEPOSICIONAL

A avaliação das condições ambientais no momento de deposição da matéria orgânica, por meio dos compostos pristano e fitano, ajuda no entendimento quanto às condições de oxigenação presente, pois em condições oxidantes ocorre a formação do pristano, e em condições de anoxia há a formação de fitano, que ambas são oriundas da cadeia lateral fitil presente na clorofila. Assim, é possível avaliar as condições oxidantes ou redutoras existentes. De tal modo, os valores de Pr/Ph inferiores a 0,8 (FIGURA 5.11a), indicam a presença de ambiente anóxico muitas vezes associado com hipersalinidade ou ambiente carbonático. Para condições óxicas, o resultado da razão deve ser superior a 3,0, e no intermédio às esses valores (0,8 – 3,0), o ambiente encontra-se em condições subóxicas, com concentrações de oxigênio bem menores (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

Desta forma, foi possível visualizar nos resultados desta razão, que as amostras de 01 a 10, foram conformadas em um ambiente de maior oxigenação, diferentemente para as amostras de 12 a 20, onde verificou-se menores valores, e assim encontram-se mais próximas da anoxia. Na análise do gráfico cruzado de Pr/n-C₁₇ versus Ph/n-C₁₈, (FIGURA 5.7) também é possível indicar as condições ambientais de deposição, onde os resultados corroboram com a análise anterior, indicando que a matéria orgânica nas amostras foi conformada em condições ambientais de mistura (oxidante e redutora) a oxidante, e apresentando também um resultado à alta biodegradação encontrada nas amostras do afloramento (LI et al., 2020).

Em comparativo, as amostras do devoniano oriundas da Bacia do Parnaíba, localizadas na região nordestes do Brasil, apresentaram indicações de que os folhelhos foram conformados em um ambiente rico em oxigênio, com matéria orgânica originária de plantas terrestres (BRITO et al., 2020). No estudo de amostras oriundas do Deserto Ocidental no Egito, a configuração apresenta é diferente, o qual foi observado a condição de ambiente anóxico, com material orgânico oriundo do ambiente marinho (MAKLED et al., 2021). Com isso, é possível observar que diferentes lugares apresentaram condições ambientais distintas, e além disso, tal avaliação por essas razões deve ser analisadas com cautela, pois a maturação térmica por afetá-las (WAPLES, 1985).

Utilizando o gamacerano, por meio do cálculo do seu índice (IG) é possível conhecer as condições de salinidades presentes no ambiente de deposição da matéria orgânica, pois este composto é encontrado na forma de seu precursor (tetrahimanol) em membranas de espécies ciliadas de protozoários, os quais são encontrados em ambientes estratificados, causados pela diferença de salinidade. Assim, é conhecido que maiores valores para o índice denotam para um ambiente com maior salinidade, como o que pode ser verificado nas amostras 13 e 19 (FIGURA 5.11b). Ademais, é dito que as condições de maior salinidade estão acompanhadas de baixas concentrações de oxigênio no fundo do corpo hídrico, o que denota baixos valores para a razão de Pr/Ph (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

Assim, foi possível verificar que determinadas amostras apresentavam tal fenômeno, em maior evidência para as amostras finais, com variações mais perceptíveis no IG em comparação com Pr/Ph. Nas demais amostras, onde há maiores índices de gamacerano, e também maiores índices para a razão Pr/Ph é interpretado em outros estudos como um ambiente de hipersalinidade e com condições de estratificação, ao em vez de se tratar como condições relacionadas ao estado redox da coluna de água, e assim, tal índice deve ser analisado com cautela (SŁOWAKIEWICZ et al., 2016).

Contudo, tais valores obtidos para o IG, apesar de suas variações, são considerados baixos, assim como observado em comparativo, nas amostras da Formação Pimenteiras, na Bacia de Paranaíba (DE SOUSA et al., 2020), o qual verificou-se que as condições apresentadas são de baixa salinidade para o ambiente deposicional. Ademais, a variação de valores demonstra uma flutuação das condições ambientais presente em toda a estratigrafia, e no que se refere às amostras onde houve maior IG, tais valores são um indicativo de ambiente com estratificação da coluna de água (PHILP e DEGARMO, 2020). No geral, a observação deste composto nas amostras, reforçam também o entendimento de sua maior resistência para a biodegradação e maturação da matéria orgânica, sendo um bom indicador do ambiente deposicional sedimentar (LI et al., 2020).

Contudo, a partir das análises feitas, denota-se melhor o ambiente estudado, e assim se contribui com maiores dados detalhados para esse período da história geológica do planeta, utilizando tais amostras.

5.2.6 CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas, obteve-se como resultado a indicação de que origem da matéria orgânica dos folhelhos é de uma mistura de fontes, havendo porções de plantas terrestres e outras de origem aquática. Além disso, a análise desses compostos indica que esse material betuminoso está com o nível de maturação em equilíbrio de geração de óleo para as amostras iniciais e em nível elevado de maturação térmica para as amostras finais. Os compostos analisados indicam que as condições ambientais presentes, são de um ambiente com baixas concentrações de oxigênio, e variações nas concentrações de salinidade, mas sem a presença de ambiente hipersalino. Assim, a análise dos compostos traz importantes informações a respeito do ambiente deposicional para a formação dessas rochas fontes, e aumento arquivo de amostras analisadas para a literatura.

6. CAPÍTULO

6.1 RECONSTRUÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS E DETERMINAÇÃO DAS FONTES DE MATERIAL ORGÂNICO POR ISÓTOPOS DE CARBONO ORGÂNICO ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$) E NITROGÊNIO ($\delta^{15}\text{N}$) DOS FOLHELHOS DE ROCHAS DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ, SUL DO BRASIL.

RESUMO: A evolução das plantas e os processos biológicos que ocorreram no período Devoniano, assim como as condições ambientais existentes são possíveis de se entender por meio da análise dos isótopos estáveis de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), assim como pela análise de Carbono Orgânico Total (COT) e do Nitrogênio Total (NT). Desta forma, o objetivo deste estudo foi de entender as condições do ambiente existente no período Devoniano, e a fonte de matéria orgânica depositada em sedimentos e folhelhos da formação Ponta Grossa, pertencentes a Bacia do Paraná. Os resultados de COT e NT foram interpretados aplicando as razões COT/NT para um melhor entendimento da origem do material orgânico. Tal razão indicou que os sedimentos mais à superfície têm origem terrestre, enquanto que os demais são de contribuição marinha. O perfil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, indica a presença de ambiente com crises bióticas, devido à variação dos valores obtidos, assim como de períodos mais úmidos e outros áridos. Já o perfil de $\delta^{15}\text{N}$, sugere um período de menor oxigenação nas amostras mais próximas da superfície, com níveis mais elevados nas porções mais profundas. A combinação de análises de isótopos com análise elementar (C e N) pode identificar e traduzir eventos ocorridos no passado de forma segura para a reconstrução do arcabouço geológico

Palavras-chave: Devoniano, crises bióticas, anoxia.

6.1.1 INTRODUÇÃO

As plantas vasculares a partir do período devoniano vivenciaram uma fase de grande evolução de sua morfologia, partindo de pequenas espécies inferiores a um metro, com raízes pouco profundas presentes em habitats úmidos de planície, a até espécies maiores com folhas e sistema radicular de maior complexidade, contendo sementes que auxiliaram no espalhamento em novos habitats. Assim, esse avanço

ocasionou uma grande mudança na paisagem e, conseqüentemente contribuindo com a alteração do o clima continental (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; WAN et al., 2019).

O período Devoniano é representado por mudanças no clima do planeta, partindo do efeito estufa, no início, para condições de maior resfriamento no planeta já no final do devoniano, com redução do CO₂ e aumento de O₂ na atmosfera. Somado a esses acontecimentos, os eventos de transgressões marinhas, auxiliaram no aporte de matéria orgânica, aumentando assim a produtividade primária, e como consequência, influenciando nas concentrações de oxigênio, gerando eventos anóxicos oceânicos (OAE), com produção de estratificação na coluna d'água e zona fótica euxínia (PZE) (PISARZOWSKA et al., 2020; TULIPANI et al., 2015). Tais fenômenos são possíveis de serem identificados nas rochas sedimentares que concentram a matéria orgânica (folhelhos), com alto teor de carbono orgânico total (TOC) e rica em hidrocarbonetos. A presença de hidrocarbonetos pode ser útil na composição paleoambiental (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; HADDAD et al., 2016; HEATH et al., 2021; TULIPANI et al., 2015; UVEGES et al., 2019; WAN et al., 2019).

Variações na concentração de $\delta^{13}\text{C}$ podem ser interpretadas como mudanças na origem do material orgânico, podendo ser oriundo das plantas terrestres, do tipo C3, as quais fixam o carbono por meio do ciclo de Calvin, com uma produção de matéria orgânica enriquecido em $\delta^{13}\text{C}$ ($-26 \pm 5\text{‰}$). Assim, os isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) são marcadores do ciclo global de carbono, e tais valores obtidos orientam quanto as fontes de matéria orgânica, os quais são associados aos fatores climáticos ocorridos no ambiente, em termos de temperatura, umidade, e $p\text{CO}_2$ atmosférico, servindo na avaliação do ambiente que se fazia presente no período Devoniano, onde é conhecido haver uma grande excursão positiva de isótopos de carbono, devido à grande mudança no clima global (HEATH et al., 2021; UVEGES et al., 2019; WAN et al., 2019).

Ademais, a análise de isótopos de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), que é o elemento precursor dos ácidos nucléicos e proteínas de todos os organismos, é a forma biodisponível predominante, e auxilia no entendimento da dinâmica de suas fontes biológicas e de seus nutrientes, como o seu processo de fixação biológica a partir do N₂ e desnitrificação da coluna d'água, além de poder elucidar as condições redox, devido a remoção acelerada de N dos oceanos, que causa alterações na composição isotópica do nitrogênio (LIU et al., 2016; ŚLIWIŃSKI et al., 2011; UVEGES et al., 2019;

WANG et al., 2018). Assim, informações sobre $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}$ conduzem para o melhor entendimento das condições ambientais e das fontes de matéria orgânica.

As rochas sedimentares do período Devoniano são entendidas como um grande depósito de matéria orgânica, que podem ser estudados por meio dos registrados geoquímicos contidos em amostras contendo teores de carbono orgânico e nitrogênio. Assim, a reconstrução de ambientes longe das linhas do equador, onde há maiores estudos desse âmbito, contribuem para o arcabouço de informações geológicas e ambientais em locais ainda sem maiores explorações. Portanto, este estudo tem como objetivo, o estudo de amostras do período devoniano pertencentes à Formação Ponta Grossa, no sul do Brasil, por meio da análise de TOC, nitrogênio total e dos isótopos estáveis de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), a fim de avaliar as condições redox existentes, a fonte da matéria orgânica depositada, além da ciclagem de nutrientes, o qual influenciam na produção primária (HADDAD et al., 2016).

6.1.2 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA

A Formação Ponta Grossa, faz parte do sistema geológico da Bacia do Paraná, ao qual abrange uma área de 1,6 milhões de km^2 , localizada no centro-leste da América do Sul (PETRI; FÚLFARO, 1983). Suas rochas foram divididas em cinco grandes sequências, sendo a Formação Alto Garças, Iapó, e Vila Maria, pertencentes ao Grupo Ivaí, e a Formação Furnas e Ponta Grossa, do Grupo Paraná (ASSINE, 1999).

Em se tratando da Formação Ponta Grossa, sua estratigrafia apresenta afloramentos remanescentes, e está dividida em três membros (FIGURA 6.1): Jaguariaíva -JGR (inferior), Tibagi - TBJ (médio) e São Domingos - SDM (superior); e teve seu desenvolvimento em um período de reativação tectônica, com deposição litoestratigráfica de ambiente marinho. Tais condições são comprovadas em virtude da presença de invertebrados, como os braquiópodes e as equinodermas (LANGE e PETRI, 1967; MELO, 1985; PETRI e FÚLFARO, 1983)

FIGURA 6.1 - LITOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA

Ma	GEOCRONOLOGIA			LITOESTRATIGRAFIA			
	ERA	PERÍODO	ÉPOCA	IDADE	GRUPO	FORMAÇÃO	MEMBRO
360	PALEOZOICO	DEVONIANO	NEO	FAMENIANO	PARANÁ	PONTA GROSSA	
				FRASNIANO			SÃO DOMINGOS
			MESO	GIVETIANO			TIBAGI
				EIFELIANO			
400			EO	EMSIANO			JAGUARIAÍVA
				PRAGUIANO			
	LOCHKOVIANO						
				FURNAS			

FONTE: Adaptado de Milani (2004).

No que se refere a cada membro, o Jaguariaíva contém folhelhos com aproximadamente 100 m de espessura, com retrabalhamento por ondas, devido à transgressão marinha ocorrida, onde há também a presença de arenito fino. Nos 20 m acima, há a presença de folhelho preto laminado, carbonoso. O membro Tibagi, representa um período de regressão marinha, estando na porção média da Formação Ponta Grossa, com configuração areno-siltico. Acima, no membro São Domingos, fechando o registro devoniano, documenta-se nova inundação, com predominância de formação pelítica, contendo fragmentos oriundos de outras rochas e folhelho (MILANI et al., 2007).

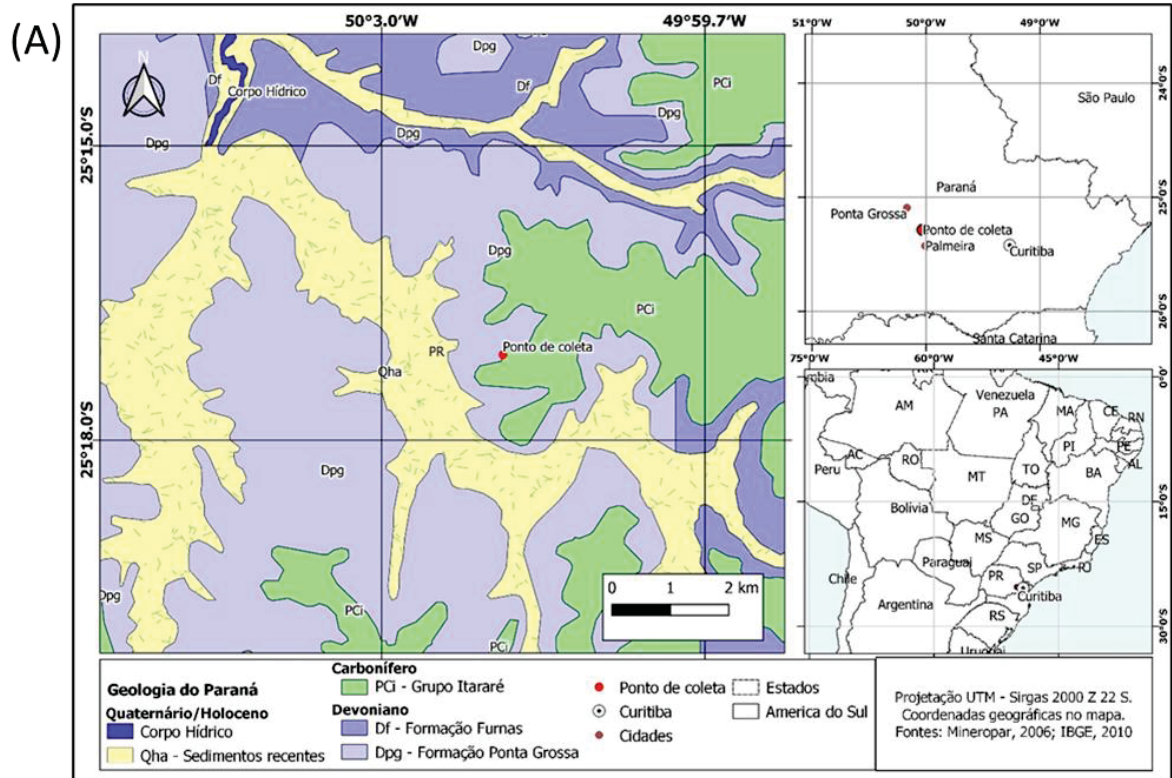
6.1.3 MATERIAS E MÉTODOS

6.1.3.1 COLETA DE AMOSTRAS

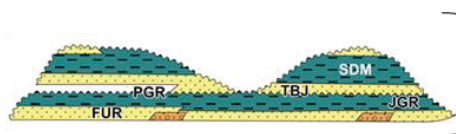
As 20 amostras de folhelhos pertencentes a Formação Ponta Grossa, foram coletadas de um afloramento rochoso localizado entre a cidade de Palmeira e Ponta Grossa, no estado do Paraná, numa área particular agrícola, situado as margens de uma ferrovia (FIGURA 6.2). Na amostragem, tomou-se o cuidado de se obter amostras representativas do material sedimentar, onde era possível se visualizar coloração mais preta, que pudesse ter maiores informações referente ao ambiente deposicional. As coletas foram realizadas com um intervalo de um metro de distância entre elas, representando um metro de profundidade em termos de estratigrafia. Procurou-se descartar a camada superficial modificada pelo intemperismo, obtendo-se amostras

pontuais, no formato de pequenos blocos, sendo armazenadas em embalagens de poliestireno.

FIGURA 6.2 - LOCALIZAÇÃO DA LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS (A), LOCALIZAÇÃO DA FORMAÇÃO PONTA GROSSA NA DIVISÃO DO GRUPO PARANÁ (B), COLETA DAS AMOSTRAS NO AFLORAMENTO (C), IMAGEM DO AFLORAMENTO (D)



(B)



Fonte: Milani et al., 2007.

(C)



(D)



6.1.3.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) e NITROGÊNIO TOTAL – (NT)

A análise do COT e NT presente nas amostras de folhelhos, foi realizado em um analisador elementar no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas – UFPR. Inicialmente realizou-se a maceração das 20 amostras, em um pistilo de porcelana, seguido por peneiramento, a fim de se obter um pó fino com diâmetro inferior a 63 μm , com posterior secagem em estufa a 30 $^{\circ}\text{C}$.

A realização desta análise, seguiu com o processo de eliminação dos carbonatos presentes na amostra, a fim de se eliminar a fração inorgânica (carbonatos), e assim evitar erros na leitura. Desta forma, pesou-se 1 g de amostra em béquer de vidro, e acidificou-se com 25 mL de ácido clorídrico (HCl – 6 mol/L). A mistura foi, então, aquecida, por aproximadamente 1 h, ou até total secagem. Após a secura, as amostras foram pesadas em folhas de estanho, aproximadamente 35 mg, sendo embrulhadas, formando-se cápsulas para análise por combustão via-seca, no analisador elementar (Vario El III).

6.1.3.3 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E NITROGÊNIO

A análises dos isótopos foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – UFPR. As amostras descarbonatas, conforme disposto acima, foram analisadas em relação ao conteúdo de isótopos de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) presente. Assim, uma quantia entre 20 - 30 mg de cada amostra foi pesada e analisada em um espectrômetro de massa Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific). Os resultados são expressos em razões isotópicas relatadas em parte por mil (‰) como segue a equação:

$$\delta = \left(\frac{\delta_{\text{amostra}} - \delta_{\text{padrão}}}{\delta_{\text{padrão}}} - 1 \right) * 1000$$

Onde $\delta(\text{‰}) = \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} (\text{‰})$ ou $\delta^{15}\text{N} (\text{‰})$, δ_{amostra} = as razões isotópicas da amostra, $\delta_{\text{padrão}}$ = as razões isotópicas do padrão. Para carbono, o padrão é VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) e para nitrogênio, é N_2 presente na composição do ar.

6.1.4 RESULTADOS

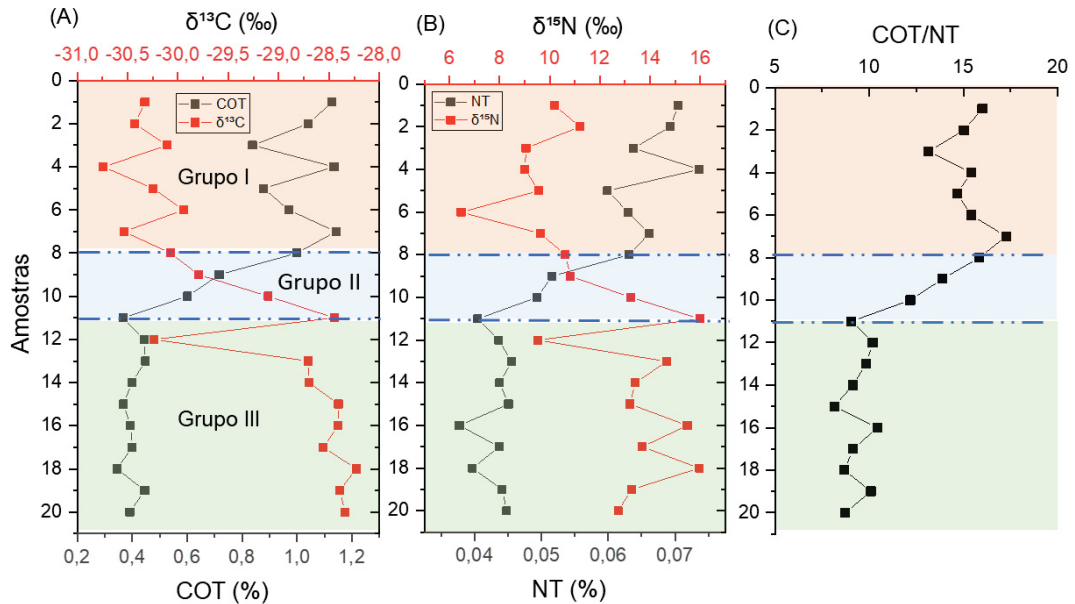
Os resultados obtidos nas análises de isótopo de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), variaram de -30,74 a -28,23 ‰ e os valores de COT variaram de 0,34 até 1,14 % em peso (FIGURA 6.3A). Assim, visualiza-se uma mudança no comportamento dos resultados a partir da amostra 08 para ambas os parâmetros; os resultados, mostram que os níveis podem ser divididos em três grupos: um primeiro grupo com amostras de 01 a 08; um segundo grupo, configurando um período de transição com amostras

de 08 até 11, e o terceiro grupo com amostras de 11 a 20. A evidência de menor valor para COT e maiores resultados na análise de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ sugerem a degradação da matéria orgânica que incorpora ^{12}C , e que no processo de degradação libera para o meio hídrico tal fração isotópica, aumentando os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. As demais amostras, com altos valores de COT podem conter uma proporção maior de ^{12}C na matéria orgânica depositada, e que pode ter sofrido menor degradação (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; RODRIGUES et al., 2019).

Na análise de $\delta^{15}\text{N}$ os valores foram de 9,01 a 15,99 ‰, e na análise do Nitrogênio Total – NT os valores variaram de 0,038 até 0,074 % em peso (FIGURA 6.3 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**B). Os valores do $\delta^{15}\text{N}$ tem c omportamento semelhante aos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, com menores valores nas amostras de 01 até 09, mas com um decaimento abrupto na amostra 06, e seguindo para um enriquecimento nas demais amostras, com exceção da amostra 12, que demonstra depleção. Aos valores de NT, seu comportamento é similar ao COT, com maiores valores nas amostras de 01 até 08, e menores valores nas amostras restantes (09 até 20). Desta forma, a comparação de tais resultados é similar com a comparação de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e COT.

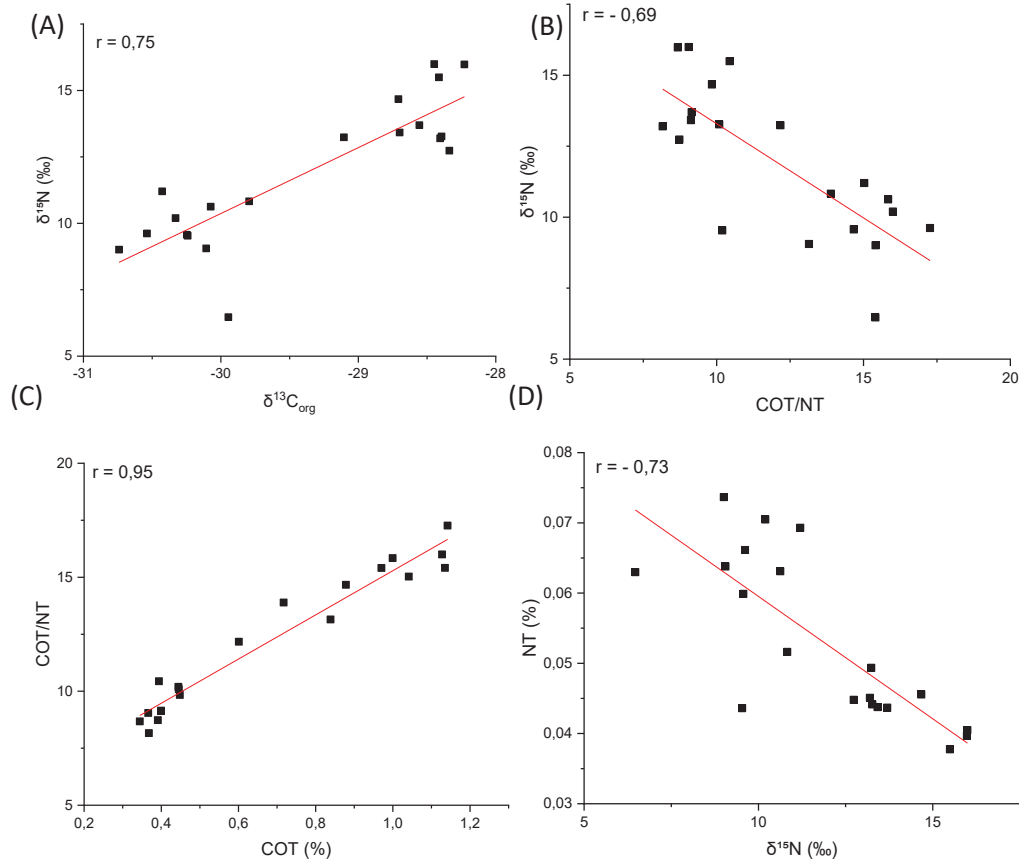
Na análise de COT/NT os valores variaram 8,16 até 17,27 (FIGURA 6.3C) sendo verificado que as amostras apresentam maiores valores nas amostras de 01 a 08, e um decréscimo dos valores nas demais amostras a partir de 09 a até 20, indo no sentido oposto dos resultados dos isótopos.

FIGURA 6.3 - GRÁFICO DE PROFUNDIDADE VERSUS OS VALORES DE $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) E COT (%) (A); $\delta^{15}\text{N}$ E NT (B); E COT/NT (C).



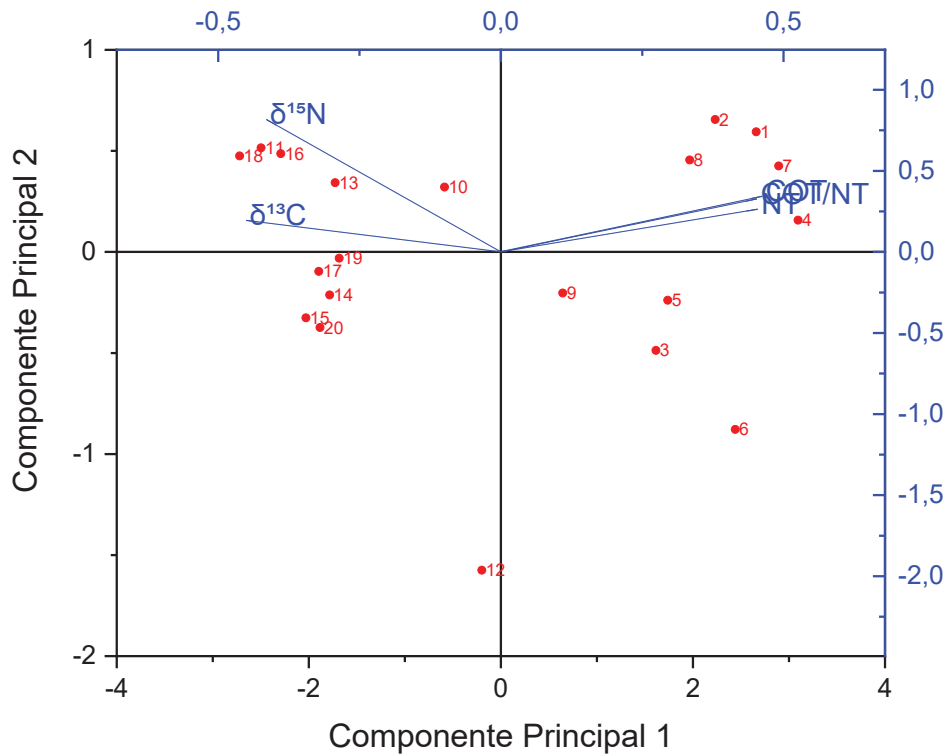
A partir das análises das correlações de COT e NT, com os $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}$, é possível analisar a intensidade dos processos diagenéticos nas composições isotópicas originais (FIGURA 6.4). Nas análises correlacionando os valores de $\delta^{15}\text{N}$ com os teores de NT, é verificado uma correlação moderada com $r = -0,73$, em sentido negativo, e significância estatística dos dados ($p < 0,01$), afirmando que a disposição dos resultados situa-se em sentidos contrários. A correlação de COT/NT com teores de COT, resulta em uma correlação positiva de $r = 0,95$ com $p < 0,01$, o que demonstra a convergência dos resultados. Na análise da correlação de $\delta^{15}\text{N}$ e COT/N, verificou-se uma tendência negativa de pouca correlação com $r = -0,69$ e $p < 0,01$, o dispõem os resultados. A correlação positiva moderada foi evidenciada entre os valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, com $r = 0,75$ e $p < 0,01$, demonstrando uma disposição na mesma direção, mas não igual.

FIGURA 6.4 - GRÁFICO DAS CORRELAÇÕES DOS VALORES DE $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ VS $\delta^{15}\text{N}$ (A); COT/NT vs $\delta^{15}\text{N}$ (B); COT vs COT/NT (C); $\delta^{15}\text{N}$ vs NT (D); COT vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (E)



A partir da análise de componentes principais entre COT e NT, e os isótopos $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, verificou-se os grupos que mais se assemelham (FIGURA 6.5). Assim, os resultados analisados se dispuseram em três grupos: um grupo orientado na direção dos valores de COT e NT; um segundo grupo, em sentido oposto, na direção dos valores dos $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$; e um terceiro grupo orientado disperso entre esses grupos. Com essa disposição evidencia-se a melhor interrelação das amostras a partir dos valores dos parâmetros analisados.

FIGURA 6.5 - ANÁLISE DAS COMPENENTES PRINCIPAIS ENTRE $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $\delta^{15}\text{N}$, COT, NT E COT/NT



6.1.4.1 COMPORTAMENTO DO $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, E $\delta^{15}\text{N}$

Com ambos os valores dos isótopos, é possível verificar uma similaridade no perfil amostrado. Inicialmente, há um comportamento decrescente nas dez primeiras amostras, demonstrando valores menores, e para as demais amostras, os valores aumentam e assim permanecem. Com base nesse comportamento, pode-se inferir que amostras onde se apresentou os menores valores para ambas as análises (amostra 1 até 10), foi de um período geológico onde a produtividade primária era mais reduzida, ocasionado pelo menor aporte de nutrientes, em virtude de um menor intemperismo terrestre, assim, ocorria uma menor fixação de nitrogênio, adjunto de um aumento do processo de desnitrificação, ocorrido em condições de anoxia ou subóxico da coluna d'água com nitrato-redução e também na oxidação anaerobia da amônia (NH_4^+) (LIU et al., 2016).

Nas amostras seguintes, (amostras 11 até 20) é possível que tenha ocorrido um enfraquecimento da desnitrificação, com posterior aumento da produtividade primária, juntamente com a diminuição do soterramento de carbono orgânico. Tais

mudanças, são também um resultado da ressurgência de nitrato (NO_3) enriquecido com $\delta^{15}\text{N}$, em virtude da desnitrificação.

6.1.5 DISCUSSÃO

6.1.5.1 FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA POR MEIO DA RAZÃO COT/N

Os resultados obtidos pela análise de COT/NT (FIGURA 6.3C), demonstram que as amostras de 01 a 09, há uma indicação de maior influência de matéria orgânica de fonte terrestre, em razão de seus valores serem maiores, assim como se prediz na literatura onde, $\text{C/N} > 20$, é indicativo de matéria orgânica terrestre (MEYERS, 1994), e para as demais amostras de 10 até 20, com menores valores, há uma indicação de aumento da proporção de matéria orgânica fitoplanctônica, pois para essa origem de matéria orgânica, espera-se resultados de $\text{C/N} \sim 4-10$. Contudo, devido aos processos diagenéticos ocorridos, as proporções de COT/NT podem ser alterados, devido a perdas ocorridas por parte do nitrogênio, o que contribui para o aumento dos valores da razão COT/NT. Os valores de COT mais altos nas amostras 01 a 09, demonstram um período de maior anoxia/euxínia, o que contribuiu para preservação da matéria orgânica e maiores teores do mesmo (TULIPANI et al., 2015).

Em conjunto a essa análise, fica evidente que os valores mais altos do isótopo de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ induzem para a ocorrência de uma mudança na fonte de matéria orgânica, e nas amostras superiores, com menores valores, fica claro a presença de uma mistura entre matéria orgânica marinha e terrestre, tal fenômeno pode ser explicado por um aumento no aporte de matéria orgânica de origem terrestre proveniente do escoamento pluvial o qual contribuiu com nutrientes como o fosfato e ferro, estimulando a produtividade de algas, e conseqüentemente o aumento pela demanda por oxigênio, o que tornou o ambiente mais anóxico (MEYERS, 1994; SEPHTON et al., 2005; XIE et al., 2007). Aliado a isso, os valores mais positivos para $\delta^{15}\text{N}$, podem também ser um reflexo de maior aporte de fitoplâncton, o qual são consumidores de nitrato que é enriquecido em ^{15}N (ALTABET et al., 1999; KIENAST, CALVERT e PEDERSEN, 2002)

Assim, os dados são divididos em três grupos: um grupo com maiores valores de COT/NT com amostras de 01 até 08, um segundo grupo de transição com as amostras 09 e 10, e um terceiro grupo com amostras de 11 a 20.

6.1.5.2 ISÓTOPO DE CARBONO ORGÂNICO ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)

O estudo de ambientes deposicionais pretéritos por meio da análise de isótopos, tem grande valia considerando a sua inequívoca indicação da fonte que o material orgânico teve origem. Também é possível prever questões como a ecologia microbiana, a forma de como o carbono se fixa nos organismos, além das concentrações presentes de $p\text{CO}_2$ e de toda as perturbações do ciclo global de carbono (FREEMAN e HAYES, 1992; HOLLANDER e MCKENZIE, 1991; HOUSE, SCHOPF e STETTER, 2003; HÜGLER e SIEVERT, 2011).

A disposição do carbono no ambiente aquático ocorre na forma de carbono inorgânico dissolvido, concentrações de CO_2 aquoso, e também presente na matéria orgânica de organismos. Tais formas apresentam diferentes composições de valor isotópico. No que se refere para a matéria orgânica de organismos que realizam a fotossíntese, há o fracionamento do carbono, absorvendo preferencialmente o ^{12}C , por ser esta uma forma isotópica mais leve do carbono, com menor custo energético para sua absorção, o qual também pode retornar para o ambiente após a decomposição e oxidação dos organismos mortos, sem alterar o resultado de $\delta^{13}\text{C}$. Contudo, havendo a preservação da matéria orgânica em ambientes sem oxidação, os valores referentes de ^{12}C são preservados nos sedimentos, o que contribui para ter baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$, condicionado por um ambiente rico em ^{12}C (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; HEATH et al., 2021).

Assim, por meio da análise dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (FIGURA 6.3A), pode-se verificar que os menores valores (amostras de 01 a 09), são indicativos de um período de anoxia. Para a amostra 12, devido a um abrupto decréscimo nos valores em comparação às amostras adjacentes, caracteriza-se por ser uma período de crise biótica, assim como verificado nos estudos de Uveges et al., (2019). Outra característica notável, é a inversão nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e COT em sentidos contrários, mostrando que o enriquecimento de TOC, conduz para uma diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ em sua grande maioria, e é um representativo das crises bióticas ocorridas nos locais de deposição, com mudanças de comunidades microbianas, juntamente com eventos anóxicos oceânicos (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021; UVEGES et al., 2019). Ademais, baixos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ representativos dessas zonas anóxicas em camadas inferiores, são resultados dos processos da

rem mineralização da matéria orgânica com baixos teores de ^{13}C , juntamente das diversas formas de fixação do carbono em conjunto com a espécie microbianas (HAVIG et al., 2018; VELINSKY e FOGEL, 1999).

Contudo, a variação de $\sim 2,5$ ‰ nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ para as amostras apresentadas aqui, se comportam conforme outro estudo para amostras do período Devoniano, com conteúdo de matéria orgânica betuminosa da Bacia de Illinois e Apalaches, EUA (UVEGES et al., 2019). Além disso, as variações apresentadas podem ser dependentes conforme a tipologia de matéria orgânica depositada nos sedimentos, pois um valor com deslocamento negativo em $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, dá como apontamento de maior aporte de lipídios, devido a sua maior preservação, ao contrário dos carboidratos e proteínas que são enriquecidos em ^{13}C , mas são mais propícios à degradação microbiana, e também oriunda de comunidades microbianas que fixam carbono inorgânico dissolvido, o qual é empobrecido em ^{13}C (DEGENS, 1969; DEINES, 1980; HARVEY, TUTTLE e BELL, 1995; HEDGES, CLARK e COME, 1988).

A ausência de valores positivos para a análise de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, indica que não houve uma zona de produção metanogênica na interface sedimento-água, causando a fermentação da matéria orgânica (ABRAM, PORTO e HOLZ, 2021). A presença do metano quando liberado, resulta no aumento dos valores do isótopo, devido a uma grande quantidade contendo ^{13}C na faixa de 10 a 30‰ (WAN et al., 2019).

As variações nos valores de isótopos de carbono também podem informar as condições ambientais, pois as plantas que estão em ambientes mais áridos, precisam estocar em seu interior um nível maior de água, limitando sua perda por meio dos seus estômatos, e conseqüentemente há uma menor absorção de CO_2 , o que conduz para um maior valor de $\delta^{13}\text{C}$, devido a menor discriminação de isótopos de carbono. No caso de ambientes mais úmidos, o mecanismo ocorre de forma inversa, com maior liberação de água pelos estômatos, o qual também absorve mais CO_2 , e há neste caso maior discriminação de isótopos de carbono, e menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ pelo aumento de ^{12}C . Com bases nesse contexto, pode-se dizer que os resultados apresentados informam que as amostras iniciais eram de uma região ou período mais úmido (amostras 01 a 09), devido aos menores valores encontrados, e às demais, os valores em crescente, implica em condições ambientais mais áridas. Desta forma, pode-se dizer que há uma correlação negativa das plantas terrestres C_3 com a precipitação, onde o aumento da precipitação induz para a diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, na faixa de 4 a 5 ‰ (WAN et al., 2019).

6.1.5.3 ISÓTOPO DE NITROGÊNIO ($\delta^{15}\text{N}$)

O nitrogênio apresenta diferenças no seu fracionamento isotópico, os quais são refletidos posteriormente nos dados de $\delta^{15}\text{N}$, conforme os processos ocorridos no seu ciclo no ambiente marinho, tendo a coluna d'água como reservatório. Assim, apresenta como fontes, o aporte advindo de solos que são entregues por meio das descargas pluviais, a deposição atmosférica, a ressurgência de águas profundas contendo nutrientes, ou ainda sua presença em procariontes diazotróficos. De forma oposta, as perdas da coluna d'água são dadas a partir do soterramento nos sedimentos ou perdas para a atmosfera na forma de N_2 (HADDAD et al., 2016). Tais processos de entrada ocorrem com a fixação de N_2 atmosférico por bactérias diazotróficas apresentando valores $\sim -1\text{‰}$, a absorção de nitrato e amônio, com valores $\sim +5\text{‰}$ e de $\sim +5$ até $+25\text{‰}$, respectivamente, a desnitrificação (redução de nitrato) da coluna de água e sedimentar, com $\sim +20\text{‰}$ e $\sim 0\text{‰}$, respectivamente, e o processo anammox (oxidação anaeróbia de amônio em coluna d'água e sedimento em condições anóxicas) com valores de $\sim +23,5$ até $+29,1\text{‰}$ (BRUNNER et al., 2013; CANFIELD, GLAZER e FALKOWSKI, 2010; GALBRAITH et al., 2008).

Assim, têm-se que os fluxos de entrada e saída de nitrogênio nos oceanos como forma de reservatório, ocorre por meio da fixação de N_2 e a desnitrificação que gera N_2 , juntamente com a ocorrência de processos de oxidação anaeróbica de amônio (anammox) (ZHANG et al., 2014). Contudo, a fração isotópica originária da matéria orgânica pode sofrer influência devido aos processos diagenéticos ou ainda por razão das fontes de nitrogênio alóctones (HADDAD et al., 2016; TUIE e MACKO, 2013). Ademais, sobre condições óxidas tendendo a redutoras na coluna de água e na interface sedimento-água, o nitrogênio orgânico pode sofrer processo de degradação e assim alterar o grau de enriquecimento de ^{15}N nos sedimentos, o qual também pode ser influenciado pelo tempo de residência na camada sedimento (ROBINSON et al., 2012; TEDDAL, GALBRAITH e KIENAST, 2013). Em condições subóxicas pode haver um enriquecimento oriundo dos aminoácidos lábeis, em razão da degradação por bactérias desnitrificantes, e assim direcionar para valores negativos os $\delta^{15}\text{N}$ nos sedimentos (GAYE-HAAKE et al., 2005; VAN MOOY, KEIL e DEVOL, 2002). Para condições tendendo a anoxia as consequências encontradas na coluna de água estão relacionadas a uma inibição no processo de nitrificação, o qual

enriquece em $\delta^{15}\text{N}$. Assim, o sedimento traz o reflexo do ambiente encontrado (HADDAD et al., 2016).

O ^{15}N nos sedimentos, concorre a um enriquecimento devido a decomposição da matéria orgânica que libera o grupo amina ou amônio. O amônio, contudo, pode ser absorvido pelos minerais argilosos, causando pouca mudança na caracterização geral do ^{15}N dos sedimentos, para os que são empobrecido nessa fração isotópica (UVEGES et al., 2019).

A partir da análise estratigráfica para $\delta^{15}\text{N}$ (FIGURA 6.3B), é possível verificar por meio das mudanças na direção dos valores, que o ambiente deposicional sofreu com condições redox, assim como apontado no estudo de Adeboye et al., (2020), onde verificou-se alterações nas concentrações de oxigênio nas amostras das Bacias Anadarko e Arkoma de Oklahoma, EUA.

Assim, as amostras 01 até 09 com menores valores de $\delta^{15}\text{N}$, são indicativos para condições de uma coluna d'água anóxica, e também para períodos onde havia uma maior fixação de nitrogênio ou nitrificação. Para os valores mais altos de $\delta^{15}\text{N}$, nas amostras de 10 a 20, há uma caracterização de ambiente com condições de maior oxigenação. A exceção estende-se para a amostra 12, onde é verificado que há depleção no valor, sendo esse um reflexo de mudança nas condições ambientais, alterando a concentração de oxigênio (QUAN, WRIGHT e FALKOWSKI, 2013; UVEGES et al., 2019). A diminuição de tal valor de $\delta^{15}\text{N}$, durante os eventos de anoxia oceânica, pode estar relacionado com um consumo completo do nitrato presente por meio da desnitrificação, e que ocasiona em um menor fracionamento isotópico, contribuindo para que não houvesse aumento dos valores dos isótopos de nitrogênio (ZHANG et al., 2014).

A região de menor oxigenação possui uma maior concentração de amônio, o qual é usado como fonte de nitrogênio preferencialmente pelos fitoplânctons, por já se encontrar num estágio de maior oxidação para uso biológico, em comparação ao nitrato. Por conseguinte, a biomassa resultante pelo uso de amônio, conduz para uma depleção de ^{15}N nas amostras, devido ao fracionamento isotópico ocorrer de forma muito mais forte com o amônio em comparação ao nitrato, e assim a deposição do conteúdo proporcionar um menor nível isotópico para $\delta^{15}\text{N}$ (FULTON, ARTHUR e FREEMAN, 2012; VELINSKY e FOGEL, 1999; WASER et al., 1998).

As variações dos valores dos $\delta^{15}\text{N}$ pode ser devido a diminuição do percentual total de matéria orgânica marinha, ocasionando em maiores níveis de nitrogênio

inorgânico dissolvido, os quais podem ser derivados de amônio de origem terrestre, contida nos argilominerais, e que são trazidos pelos rios, sendo importantes fontes de nutrientes. Além de diferenças na fixação de N_2 pelas bactérias diazotróficas que são influenciadas pelo maior aporte de fósforo como nutriente, e redução de nitrato nas bacias distintas (UVEGES et al., 2019).

Contudo, os altos valores de $\delta^{15}N$ observados nas amostras de 11 a 20, com exceção da amostra 12, são indicativos de ressurgência do nitrato contendo ^{15}N enriquecido, sendo este conteúdo residual do processo de desnitrificação que converte o nitrato em N_2 , além do maior aporte de nitrogênio de origem terrestre. Em contrapartida, nas amostras de menores valores há a fração de nitrogênio oriundo por fixação microbiana, ocorrido pelas bactérias diazotróficas, as quais produzem nitrogênio na coluna d'água na forma de amônio (NH_4^+), caracterizando a presença de baixos valores de $\delta^{15}N$. A mudança negativa observada na análise das amostras indicam uma mudança brusca no ciclo do nitrogênio marinho (LIU et al., 2016).

Em condições gerais, partindo do entendimento de um ambiente com níveis de oxigênio reduzido, tendendo a disóxico a até situações euxínicas, o N dominante no ambiente provavelmente seria o amônio, o qual fora difundido de forma ascendente, por remineralização, e isso seria devido a inibição dos processos de nitrificação, que ocorrem em condições de maior oxigenação (HADDAD et al., 2016).

6.1.5.4 CORRELAÇÃO ENTRE $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, COT E NT

A análise da correlação entre ambos os valores dos isótopos (FIGURA 6.4A) demonstra que não houve uma grande alteração da composição isotópica original durante o processo de maturação, com a volatilização dos compostos que foram fragmentados das partículas sólidas. Esse fato ocorre devido as correlações entre ambos os isótopos não serem fortes, mesmo tendo havido processos na sua deposição, o qual tenham alterado ligeiramente os valores isotópicos (PINTI et al., 2009).

A alta correlação positiva entre COT/NT e COT (FIGURA 6.4C), informa que o grau de maturação térmica das amostras encontra-se em condições elevadas (BRISTOW et al., 2009), ao contrário do que foi verificado nas amostras do estudo de Mouro et al., (2017), na Formação Campo Mourão, na Bacia do Paraná, onde as amostras eram de pouca maturação. Neste mesmo estudo da Formação Campo

Mourão ficou evidenciado que a baixa correlação de $\delta^{15}\text{N}$ com COT/N significa que não há uma influência da maturação térmica nos resultados de $\delta^{15}\text{N}$, o que não ocorre com as amostras do presente estudo (FIGURA 6.4B), contendo folhelhos da Formação Ponta Grossa, onde verificou-se uma correlação moderada, denotando assim em uma interferência na fração isotópica do $\delta^{15}\text{N}$ (MOURO et al., 2017).

O resultado da correlação de $\delta^{15}\text{N}$ versus NT demonstra que houve uma perda do ^{14}N (FIGURA 6.4D), durante o processo de diagênese e maturação térmica da matéria orgânica, o qual produziu um aumento nos valores dos isótopos nas amostras, e que também pode ser evidenciado pela a correlação negativa entre ambos os valores (MOURO et al., 2017).

A análise de componentes principais (FIGURA 6.5) realizada entres os valores dessas correlações, consegue dar um panorama geral de como o comportamento das amostras ocorre. Assim, através do grupo direcionado para as razões de COT/NT, contendo as amostras iniciais, de 01 a 09, tal grupo contribuiu com a informação de que a fonte de matéria orgânica presente nessas amostras é de uma mistura, entre terrígena e marinha; em sentido oposto o grupo formado a partir da amostra 10 até 20, direcionadas para os resultados dos isótopos, corrobora com as discussões anteriores de que esse foi um período de maior oxigenação o que resultou na menor preservação da matéria orgânica e aumento das razões. Assim, os resultados estão consistentes com ambas as informações discutidas anteriormente, e principalmente a amostra 12, por estar mais distante de todas as outras, demonstra que esse período de formação foi de grande evento climático, causando uma discordância dos valores com as demais amostras.

Assim, fica evidenciado por essas análises, que as amostras tiveram uma variação na contribuição na fonte de matéria orgânica, indicando fontes de origem aquática e terrestres, além de alterações na concentração de oxigênio na coluna d'água, sendo esses, resultados semelhantes a outros estudos conduzidos com amostras do mesmo período Devoniano (ADEBOYE et al., 2020; WARWICK e RUPPERT, 2016).

Contudo, análises adicionais, tais como a avaliação de pirólise Rock-Eval, condicionando assim uma análise do índice de hidrogênio como função do índice de oxigênio, produzem um maior conhecimento relacionado ao tipo do querogênio contido nas amostras. Adicionalmente, abordagens com outros isótopos estáveis, como enxofre, hidrogênio e oxigênio, insurgem com o mesmo propósito. Assim, esses

estudos poderão ser realizados a fim de elucidar com maior profundidade os aspectos que conduziram para a constituição dos folhelhos na rocha sedimentar da formação Ponta Grossa.

6.1.6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos a partir das análises de COT e NT, combinados com $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}$, foi possível entender as condições ambientais ali dispostas no período devoniano, e as fontes de matéria orgânica. Nas amostras 01 a 09, revelou-se a presença de fonte terrestre, por meio da razão COT/NT, e para as demais, uma maior contribuição de fonte de matéria orgânica marinha. Os $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ apresentaram as condições ambientais presentes, informando assim crises bióticas existentes, e também os períodos de maior umidade, para amostras de 01 a 09 e de maior aridez, para as demais amostras. Os valores apresentados pelo $\delta^{15}\text{N}$, foi possível conhecer as condições de oxigenação, onde as amostras iniciais de 01 a 08 são oriundas de ambiente marinho com menor oxigenação, e as demais amostras, com maiores valores, induz para um ambiente de maior oxigenação. Desta forma, os resultados obtidos são válidos para o entendimento do ambiente deposicional para o período devoniano em uma região que se busca cada vez mais conhecimento.

7. CAPÍTULO

7.1 CONCLUSÕES GERAIS E INDICAÇÕES DE PESQUISAS FUTURAS

Este estudo permitiu conhecer o paleoambiente deposicional, a predominância da matéria orgânica e o grau de maturação térmica dos folhelhos contidos na rocha sedimentar da formação Ponta Grossa, por meio dos metais, dos hidrocarbonetos saturados e dos isótopos estáveis (FIGURA 7.1).

A partir dos resultados das concentrações dos metais, verificou-se que o ambiente deposicional em que ocorreu a formação contendo folhelhos do período Devoniano possuía clima quente, e úmido, com temperaturas mais altas, pouca salinidade, com maior tendência para a presença de água doce, flutuações na concentração de oxigênio na água, mas tendendo para a anoxia, como maiores períodos de produtividade marinha, e com a indicação de eventos transgressivos.

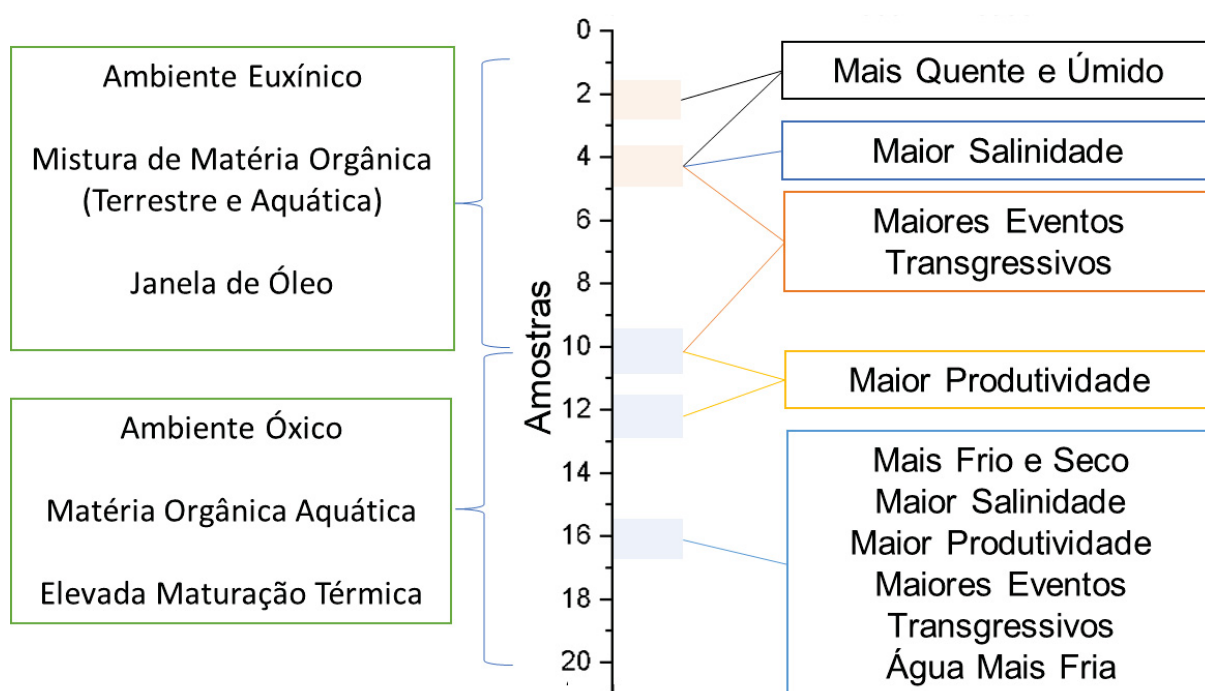
Os resultados dos hidrocarbonetos saturados mostraram que a origem da matéria orgânica dos folhelhos é de uma mistura de fontes, havendo porções de plantas terrestres e outras de origem aquática. Além disso, a análise desses compostos indica que esse material betuminoso está com o nível de maturação em janela de óleo para as amostras iniciais e em nível elevado de maturação térmica para as amostras finais. Os compostos analisados indicam que as condições ambientais presentes, são de um ambiente com baixas concentrações de oxigênio, e variações nas concentrações de salinidade, mas sem a presença de ambiente hipersalino, assim como também analisado nas concentrações de metais.

Com os resultados obtidos a partir das análises de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}$, juntamente com COT e NT, revelou-se nas amostras mais novas a predominância de fonte terrestres, por meio da razão COT/NT, e para as demais, uma maior contribuição de fonte de matéria orgânica marinha. Os $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ apresentaram as condições ambientais presentes, informando assim crises bióticas existentes, e também os períodos de maior umidade, para amostras mais novas, e de maior aridez, para as amostras mais antigas. Os valores apresentados pelo $\delta^{15}\text{N}$, foi possível conhecer as condições de oxigenação, onde as amostras mais novas são oriundas de ambiente marinho com menor oxigenação, e as demais amostras, com maiores valores, induz para um ambiente de maior oxigenação.

Desta forma, os resultados obtidos são válidos para o entendimento do ambiente deposicional que ocorreu a milhões de anos atrás no período devoniano em uma região que se busca cada vez mais conhecimento. Além disso, a análise desses compostos e elementos traz importantes informações a respeito da formação dessas rochas fontes que também tem um viés econômico, contribuindo com o aumento do arquivo de amostras analisadas para a literatura e humanidade.

Em suma, com o intuito de poder aumentar o arcabouço de estudos e informações para essa formação geológica, indica-se para pesquisas futuras, as análises de pirólise Rock-Eval, ao qual produzem um maior conhecimento relacionado ao tipo do querogênio contido nas amostras, e de isótopos de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$), contribuindo com informações referente a temperatura do ambiente hídrico. Assim, cada vez mais informações submergem à luz do conhecimento humano a partir de informações pretéritas.

FIGURA 7.1 - INFOGRÁFICO DE CONCLUSÃO.



REFERÊNCIAS

ABRAM, M. B.; PORTO, C. G.; HOLZ, M. Early and middle devonian phosphogenesis in northern Gondwana (Parnaíba basin, Brazil): Petrographic, geochemical and isotopic evidence for phosphorus cycling. **Journal of South American Earth Sciences**, [s. l.], v. 107, n. September 2020, p. 103137, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.103137>>

ADEBOYE, O. O.; RIEDINGER, N.; WU, T.; GRAMMER, G. M.; QUAN, T. M. Redox conditions on the Anadarko Shelf of Oklahoma during the deposition of the “Mississippian Limestone”. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 116, n. August 2019, 2020.

AI, J.; ZHONG, N.; ZHANG, T.; ZHANG, Y.; WANG, T.; GEORGE, S. C. Oceanic water chemistry evolution and its implications for post-glacial black shale formation: Insights from the Cryogenian Datangpo Formation, South China. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 566, n. January, p. 120083, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120083>>

ALGEO, T. J.; BERNER, R. A.; MAYNARD, J. B.; SCHECKLER, S. E. Late Devonian oceanic anoxic events and biotic crisis: “rooted” in the evolution of vascular land plants?” **GSA Today**, [s. l.], v. 5, n. 3, 1995.

ALGEO, T. J.; INGALL, E. Sedimentary Corg:P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO_2 . **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 256, n. 3–4, p. 130–155, 2007.

ALLÈGRE, C. J. **Isotope Geology**. New York: Cambridge University Press, 2008.

ALTABET, M. A.; PILSKALN, C.; THUNELL, R.; PRIDE, C.; SIGMAN, D.; CHAVEZ, F.; FRANCOIS, R. The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the eastern North Pacific. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 655–679, 1999.

ANDERSON, W. T.; FOURQUREAN, J. W. Intra- and interannual variability in

seagrass carbon and nitrogen stable isotopes from south Florida, a preliminary study. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 185–194, 2003.

ARTUR, P. C.; SOARES, P. C. Paleoestruturas e Petróleo na Bacia do Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 433–448, 2002.

ASSINE, M. L. Fácies, Icnofósseis, Paleocorrentes e Sistemas Depositionais da Formação Furnas no Flanco Sudeste da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 357–370, 1999. a.

ASSINE, M. L. Fácies, icnofósseis, paleocorrentes e sistemas deposicionais da Formação Furnas no flanco sudeste da Bacia do Paraná. **Brazilian Journal of Geology**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 357–370, 1999. b.

BEN-AWUAH, J.; PADMANABHAN, E.; SOKKALINGAM, R. Geochemistry of Miocene sedimentary rocks from offshore West Baram Delta, Sarawak Basin, Malaysia, South China Sea: implications for weathering, provenance, tectonic setting, paleoclimate and paleoenvironment of deposition. **Geosciences Journal**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 167–185, 2017.

BERNER, R. A. The Rise of Plants and Their Effect on Weathering and Atmospheric CO₂. **Science**, [s. l.], v. 276, p. 544–546, 1997.

BERNER, R. A. GEOCARBSULF: A combined model for Phanerozoic atmospheric O₂ and CO₂. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 70, n. 23 SPEC. ISS., p. 5653–5664, 2006.

BERRY, C. M. Palaeobotany: The Rise of the Earth's Early Forests. **Current Biology**, [s. l.], v. 29, n. 16, p. R792–R794, 2019.

BÍCEGO, M. C.; WEBER, R. R.; ITO, R. G. Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 32, n. 7, p. 549–553, 1996.

BOND, D. P. G.; ZATOŃ, M.; WIGNALL, P. B.; MARYNOWSKI, L. Evidence for shallow-water “Upper Kellwasser” anoxia in the Frasnian-Famennian reefs of Alberta, Canada. **Lethaia**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 355–368, 2013.

BOUTTON, T. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: **Mass spectrometry of soils**. [s.l.: s.n.]. p. 47–82.

BOYER, D. L.; MARTINEZ, A. M.; EVANS, S. D.; COHEN, P. A.; HADDAD, E. E.; PIPPENGER, K. H.; LOVE, G. D.; DROSER, M. L. Living on the edge: The impact of protracted oxygen stress on life in the Late Devonian. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 566, n. September 2019, p. 110226, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110226>>

BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R.; PHILP, R. P. **Natural Background of Alkanes in the Aquatic Environment**. [s.l.] : Pergamon Press Ltd, 1978.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 2–15, 1961.

BRISTOW, T. F.; KENNEDY, M. J.; DERKOWSKI, A.; DROSER, M. L.; JIANG, G.; CREASER, R. A. Mineralogical constraints on the paleoenvironments of the Ediacaran Doushantuo Formation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 106, n. 32, p. 13190–13195, 2009.

BRITO, A. da S.; SOARES, J. L.; LIMA, S. G. De; NOGUEIRA, A. C. R.; ROMERO, G. R.; SOUSA, E. da S. Postglacial transgressive shales of Upper Devonian–Lower Carboniferous boundary of the Parnaíba Basin. **Journal of South American Earth Sciences**, [s. l.], v. 101, n. January, 2020.

BROOKS, P. W.; EGLINTON, G.; GASKELL, S. J.; MCHUGH, D. J.; MAXWELL, J. R.; PHILP, R. P. Lipids of Recent sediments, Part I: Straight-chain hydrocarbons and carboxylic acids of some temperate lacustrine and sub-tropical lagoonal/tidal flat

sediments. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 21–38, 1976.

BROWNE, T. N.; HOFMANN, M. H.; MALKOWSKI, M. A.; WEI, J.; SPERLING, E. A. Redox and paleoenvironmental conditions of the Devonian-Carboniferous Sappington Formation, southwestern Montana, and comparison to the Bakken Formation, Williston Basin. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 560, n. September, p. 110025, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.110025>>

BRUGGER, J.; HOFMANN, M.; PETRI, S.; FEULNER, G. On the Sensitivity of the Devonian Climate to Continental Configuration, Vegetation Cover, Orbital Configuration, CO₂ Concentration, and Insolation. **Paleoceanography and Paleoclimatology**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 1375–1398, 2019.

BRUNNER, B.; CONTRERAS, S.; LEHMANN, M. F.; MATANTSEVA, O.; ROLLOG, M.; KALVELAGE, T.; KLOCKGETHER, G.; LAVIK, G.; JETTEN, M. S. M.; KARTAL, B.; KUYPERS, M. M. M. Nitrogen isotope effects induced by anammox bacteria. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 110, n. 47, p. 18994–18999, 2013.

BUGGISCH, W. The global Frasnian-Famennian »Kellwasser Event«. **Geologische Rundschau**, [s. l.], v. 80, n. 1, p. 49–72, 1991.

BUGGISCH, W.; JOACHIMSKI, M. M.; SEVASTOPULO, G.; MORROW, J. R. Mississippian $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and conodont apatite $\delta^{18}\text{O}$ records - Their relation to the Late Palaeozoic Glaciation. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 268, n. 3–4, p. 273–292, 2008.

CALVERT, S. E.; PEDERSEN, T. F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. **Marine Geology**, [s. l.], v. 113, n. 1–2, p. 67–88, 1993.

CANFIELD, D. E.; GLAZER, A. N.; FALKOWSKI, P. G. The evolution and future of earth's nitrogen cycle. **Science**, [s. l.], v. 330, n. 6001, p. 192–196, 2010.

CARMICHAEL, S. K.; WATERS, J. A.; KÖNIGSHOF, P.; SUTTNER, T. J.; KIDO, E. Paleogeography and paleoenvironments of the Late Devonian Kellwasser event: A review of its sedimentological and geochemical expression. **Global and Planetary Change**, [s. l.], v. 183, p. 102984, 2019.

CARO GONZÁLEZ, L. D.; FILHO, J. G. M.; MASTALERZ, M. Depositional environment and maturity of Devonian Pimenteira Formation in the São Luís Basin, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 221, n. December 2019, p. 103429, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103429>>

CHALONER, W. G.; MCELWAIN, J. The fossil plant record and global climatic change. **Review of Palaeobotany and Palynology**, [s. l.], v. 95, n. 1–4, p. 73–82, 1997.

CHEN, B.; JOACHIMSKI, M. M.; WANG, X. D.; SHEN, S. Z.; QI, Y. P.; QIE, W. K. Ice volume and paleoclimate history of the Late Paleozoic Ice Age from conodont apatite oxygen isotopes from Naqing (Guizhou, China). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 448, p. 151–161, 2016.

CHRISTIANSEN, F. G.; OLSEN, H.; PIASECKI, S.; STEMMERIK, L. Organic geochemistry of upper palaeozoic lacustrine shales in the East Greenland basin. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 16, n. 1–3, p. 287–294, 1990.

CLARK, I. D.; FRITZ, P. **Environmental isotopes in hydrogeology**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1997.

CONNAN, J.; BOUROULLEC, J.; DESSORT, D.; ALBRECHT, P. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 10, n. 1–3, p. 29–50, 1986.

COPPER, P. Paleolatitudes in the Devonian of Brazil and the Frasnian-Famennian mass extinction. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 165–207, 1977. a.

COPPER, P. Reef development at the Frasnian/Famennian mass extinction boundary.

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, [s. l.], v. 181, n. 1–3, p. 27–65, 2002.

COPPER, P.; SCOTese, C. R. Megareefs in Middle Devonian supergreenhouse climates. **Special Paper of the Geological Society of America**, [s. l.], v. 370, n. January, p. 209–230, 2003.

CRAIG, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 12, n. 1–2, p. 133–149, 1957.

CRANWELL, P. A. Extractable and bound lipid components in a freshwater sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1523–1532, 1978.

CRIPPS, G. C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic. **Antarctic Science**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 307–312, 1989.

CRIPPS, G. C. Natural and anthropogenic hydrocarbons in the Antarctic marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 25, n. 9–12, p. 266–273, 1992.

DA SILVA, Z. C. C.; CORNFORD, C. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 399–411, 1985.

DAHL, T. W.; HAMMARLUND, E. U.; ANBAR, A. D.; BOND, D. P. G.; GILL, B. C.; GORDON, G. W.; KNOLL, A. H.; NIELSEN, A. T.; SCHOVSBO, N. H.; CANFIELD, D. E. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 107, n. 42, p. 17911–17915, 2010.

DAWSON, T. E.; MAMBELLI, S.; PLAMBOECK, A. H.; TEMPLER, P. H.; TU, K. P. Stable isotopes in plant ecology. **Annual Review of Ecology and Systematics**, [s. l.], v. 33, n. 2002, p. 507–559, 2002.

DE GRANDE, S. M. B.; AQUINO NETO, F. R.; MELLO, M. R. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 20, n. 7, p. 1039–1047, 1993.

DE SOUSA, A. A. C.; SOUSA, E. S.; ROCHA, M. S.; SOUSA JUNIOR, G. R.; DE SOUZA, I. V. A. F.; BRITO, A. S.; SOUZA, A. A.; LOPES, J. A. D.; NOGUEIRA, A. C. R.; DE LIMA, S. G. Aliphatic and aromatic biomarkers of the Devonian source rocks from the Western Parnaíba Basin Brazil: Pimenteiras Formation. **Journal of South American Earth Sciences**, [s. l.], v. 99, n. September 2019, p. 102493, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102493>>

DEGENS, E. T. Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes. In: **Organic Geochemistry**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1969. p. 304–309.

DEINES, P. The Isotopic Composition of Reduced Organic Carbon. In: **The Terrestrial Environment, A**. [s.l.] : Elsevier, 1980. p. 329–406.

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, [s. l.], v. 272, p. 216–222, 1978.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, [s. l.], v. 156, n. 3780, p. 1322–1335, 1967.

EHLERINGER, J. R.; MONSON, R. K. Evolutionary and Ecological Aspects of Photosynthetic Pathway Variation. **Annual Review of Ecology and Systematics**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 411–439, 1993.

EHLERINGER, J. R.; OSMOND, C. B. Stable isotopes. In: **Plant physiological ecology**. Dordrecht: Springer, 2000. v. Part 3p. 281–300.

EKART, D. D.; CERLING, T. E.; MONTAÑEZ, I. P.; TABOR, N. J. A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: Implications for paleoatmospheric

carbon dioxide. **American Journal of Science**, [s. l.], v. 299, p. 805–827, 1999.

FALCON-LANG, H. J. Fire ecology of the Carboniferous tropical zone. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 164, n. 1–4, p. 339–355, 2000.

FANG, R.; LITCKE, R.; ZIEGER, L.; BANIASAD, A.; LI, M.; SCHWARZBAUER, J. Changes of composition and content of tricyclic terpane, hopane, sterane, and aromatic biomarkers throughout the oil window: A detailed study on maturity parameters of Lower Toarcian Posidonia Shale of the Hils Syncline, NW Germany. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 138, 2019.

FARQUHAR, G. D. On the nature of carbon isotope discrimination in C₄ species. **Australian Journal of Plant Physiology**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 205–226, 1983.

FARQUHAR, G. D.; EHLERINGER, J. R.; HUBICK, K. T. Carbon Isotope Discrimination and Photosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 503–537, 1989.

FOGEL, M. L.; CIFUENTES, L. A. Isotope fractionation during primary production. In: **Organic geochemistry: principles and applications**. Boston: Springer US, 1993. p. 73–98.

FOSTER, G. L.; ROYER, D. L.; LUNT, D. J. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. **Nature Communications**, [s. l.], v. 8, p. 1–8, 2017.

FRANKS, P. J.; ROYER, D. L.; BEERLING, D. J.; WATER, P. K. Van De; CANTRILL, D. J. New constraints on atmospheric CO₂ concentration for the Phanerozoic. **Geophysical Research Letters**, [s. l.], v. 41, p. 4685–4694, 2015.

FREEMAN, H.; HAYES, J. M. FRACTIONATION OF CARBON ISOTOPES BY PHYTOPLANKTON AND ESTIMATES OF ANCIENT CO₂ LEVELS. **GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLE**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 185–198, 1992.

FULTON, J. M.; ARTHUR, M. A.; FREEMAN, K. H. Black Sea nitrogen cycling and the preservation of phytoplankton $\delta^{15}\text{N}$ signals during the Holocene. **Global Biogeochemical Cycles**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 1–15, 2012.

GALARRAGA, F.; REATEGUI, K.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ, M.; LLAMAS, J. F.; MÁRQUEZ, G. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 9–14, 2008.

GALBRAITH, E. D.; SIGMAN, D. M.; ROBINSON, R. S.; PEDERSEN, T. F. Nitrogen in Past Marine Environments. In: **Nitrogen in the Marine Environment**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2008. p. 1497–1535.

GAYE-HAAKE, B.; LAHAJNAR, N.; EMEIS, K. C.; UNGER, D.; RIXEN, T.; SUTHHOF, A.; RAMASWAMY, V.; SCHULZ, H.; PAROPKARI, A. L.; GUPTHA, M. V. S.; ITTEKKOT, V. Stable nitrogen isotopic ratios of sinking particles and sediments from the northern Indian Ocean. **Marine Chemistry**, [s. l.], v. 96, n. 3–4, p. 243–255, 2005.

GELPI, E.; SCHNEIDER, H.; ORÓ, M.; ORÓ, J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. **Phytochemistry**, [s. l.], v. 9, p. 613–617, 1970.

GLASSPOOL, I. J.; SCOTT, A. C. Phanerozoic concentrations of atmospheric oxygen reconstructed from sedimentary charcoal. **Nature Geoscience**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 627–630, 2010.

GLASSPOOL, I. J.; SCOTT, A. C.; WALTHAM, D.; PRONINA, N.; SHAO, L. The impact of fire on the late Paleozoic Earth System. **Frontiers in Plant Science**, [s. l.], v. 6, p. 1–13, 2015.

GÓES, V. C. M.; COSTA, ALEXANDRE BARRETO ANDRADE, C. L. N. De; CERQUEIRA, J. R.; DA SILVA, A. S.; GARCIA, K. S.; QUEIROZ, A. F.; RIBEIRO, H. J. P. S.; DINO, R. Hydrocarbon source potential and paleodepositional environment of the (Devonian) Barreirinha formation on the south edge of the Amazonas basin border , Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, [s. l.], v. 115, n. January, 2022.

GOODARZI, F. Comparison of the geochemistry of lacustrine oil shales of Mississippian age from Nova Scotia and New Brunswick, Canada. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 220, n. November 2019, p. 103398, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103398>>

GOODARZI, F.; GOODARZI, N. N.; MALACHOWSKA, A. Elemental composition, environment of deposition of the lower Carboniferous Emma Fiord formation oil shale in Arctic Canada. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], n. March, p. 103715, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103715>>

GOOSSENS, H.; DE LEEUW, J. W.; SCHENCK, P. A.; BRASSELL, S. C. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. **Nature**, [s. l.], v. 312, n. 5993, p. 440–442, 1984.

GREEN, G.; SKERRATT, J. H.; LEEMING, R.; NICHOLS, P. Hydrocarbon and Coprostanol Levels in Seawater, Sea-ice Algae and Sediments near Davis Station in Eastern Antarctica: **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 25, p. 293–296, 1992.

HACKLEY, P. C.; RYDER, R. T.; TRIPPI, M. H.; ALIM, H. Thermal maturity of northern Appalachian Basin Devonian shales: Insights from sterane and terpane biomarkers. **Fuel**, [s. l.], v. 106, p. 455–462, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.032>>

HADDAD, E. E.; TUIE, M. L.; MARTINEZ, A. M.; WILLIFORD, K.; BOYER, D. L.; DROSER, M. L.; LOVE, G. D. Lipid biomarker stratigraphic records through the Late Devonian Frasnian/Famennian boundary: Comparison of high- and low-latitude epicontinental marine settings. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 98, p. 38–53, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.05.007>>

HAKIMI, M. H.; AL-MATARY, A. M.; EL-MAHDY, O.; HATEM, B. A.; KAHAL, A. Y.; LASHIN, A. Organic geochemistry characterization of Late Jurassic bituminous shales and their organofacies and oil generation potential in the Shabwah depression, southeast Sabatayn, Yemen. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.],

v. 188, p. 106951, 2020.

HAN, J.; CALVIN, M. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 64, n. 2, p. 436–443, 1969.

HANDLEY, L. L.; RAVEN, J. A. The use of natural abundance of nitrogen isotopes in plant physiology and ecology. **Plant, Cell & Environment**, [s. l.], v. 15, n. 9, p. 965–985, 1992.

HARRIS, N. B.; MNICH, C. A.; SELBY, D.; KORN, D. Minor and trace element and redox chemistry of the upper devonian woodford shale, permian basin, west texas: Insights into metal abundance and basin processes. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 356, p. 76–93, 2013.

HARVEY, H. R.; TUTTLE, J. H.; BELL, J. T. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 59, n. 16, p. 3367–3377, 1995.

HAVEN, H. L. T.; ROHMER, M.; RULLKÖTTER, J.; BISSERET, P. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 11, p. 3073–3079, 1989.

HAVIG, J. R.; HAMILTON, T. L.; MCCORMICK, M.; MCCLURE, B.; SOWERS, T.; WEGTER, B.; KUMP, L. R. Water column and sediment stable carbon isotope biogeochemistry of permanently redox-stratified Fayetteville Green Lake, New York, U.S.A. **Limnology and Oceanography**, [s. l.], v. 63, n. 2, p. 570–587, 2018.

HAYES, J. M. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. **Marine Geology**, [s. l.], v. 113, n. 1–2, p. 111–125, 1993.

HEATH, M. N.; CRAMER, B. D.; STOLFUS, B. M.; BARNES, G. L.; CLARK, R. J.; DAY, J. E.; BARNETT, B. A.; WITZKE, B. J.; HOGANCAMP, N. J.; TASSIER-SURINE,

S. Chemoautotrophy as the driver of decoupled organic and carbonate carbon isotope records at the onset of the Hangenberg (Devonian-Carboniferous Boundary) Oceanic Anoxic Event. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 577, n. February, p. 110540, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110540>>

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; COME, G. L. Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay. **Limnology and Oceanography**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 1137–1152, 1988.

HEIM, N. A.; KNOPE, M. L.; SCHAAL, E. K.; WANG, S. C.; PAYNE, J. L. Cope's rule in the evolution of marine animals. **Science**, [s. l.], v. 347, n. 6224, p. 867–870, 2015.

HOLLANDER, D. J.; MCKENZIE, J. A. CO₂ control on carbon-isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo-pCO₂ barometer. **Geology**, [s. l.], v. 19, n. 9, p. 929–932, 1991.

HOUSE, C. H.; SCHOPF, J. W.; STETTER, K. O. Carbon isotopic fractionation by Archaeans and other thermophilic prokaryotes. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 345–356, 2003.

HUANG, W.; MEINSCHIEW, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 43, p. 739–745, 1979.

HÜGLER, M.; SIEVERT, S. M. Beyond the Calvin cycle: Autotrophic carbon fixation in the ocean. **Annual Review of Marine Science**, [s. l.], v. 3, p. 261–289, 2011.

IBAD, S. M.; PADMANABHAN, E. Methane sorption capacities and geochemical characterization of Paleozoic shale Formations from Western Peninsula Malaysia: Implication of shale gas potential. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 224, n. November 2019, p. 103480, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103480>>

JOACHIMSKI, M. M.; BREISIG, S.; BUGGISCH, W.; TALENT, J. A.; MAWSON, R.;

GEREKE, M.; MORROW, J. R.; DAY, J.; WEDDIGE, K. Devonian climate and reef evolution: Insights from oxygen isotopes in apatite. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 284, n. 3–4, p. 599–609, 2009.

JOACHIMSKI, M. M.; BUGGISCH, W. Conodont apatite $\delta^{18}\text{O}$ signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction: Comment. **Geology**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 711–714, 2002.

JONES, B.; MANNING, D. A. C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 111, n. 1–4, p. 111–129, 1994.

JUNK, G.; SVEC, H. J. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 234–243, 1958.

KABANOV, P.; JIANG, C. Photic-zone euxinia and anoxic events in a Middle-Late Devonian shelfal sea of Panthalassan continental margin, NW Canada: Changing paradigm of Devonian ocean and sea level fluctuations. **Global and Planetary Change**, [s. l.], v. 188, n. December 2019, 2020.

KAISER, S. I.; ARETZ, M.; BECKER, R. T. The global Hangenberg Crisis (Devonian-Carboniferous transition): Review of a first-order mass extinction. **Geological Society Special Publication**, [s. l.], v. 423, n. 1, p. 387–437, 2016.

KARA-GÜLBAY, R.; KORKMAZ, S.; ERDOĞAN, M. S.; KADINKIZ, G. Biomarker Geochemistry of Crude Oils and Neogene Bituminous Shales in the Yeniköy Area, Ereğli-Ulukişla Basin, Central Anatolia, Turkey. **Journal of Petroleum Geology**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 173–191, 2019.

KIENAST, S. S.; CALVERT, S. E.; PEDERSEN, T. F. Nitrogen isotope and productivity variations along the northeast Pacific margin over the last 120 kyr: Surface and subsurface paleoceanography. **Paleoceanography**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 7-1-7–17, 2002.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. United Kingdom: Blackwell Publishing, 2005.

KIM, N. S.; RODCHENKO, A. P. Hopane hydrocarbons in bitumens of Mesozoic deposits of the western Yenisei-Khatanga regional trough. **Russian Geology and Geophysics**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 597–607, 2016.

KRAUSE, A. J.; MILLS, B. J. W.; ZHANG, S.; PLANAVSKY, N. J.; LENTON, T. M.; POULTON, S. W. Stepwise oxygenation of the Paleozoic atmosphere. **Nature Communications**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–10, 2018.

KRAUSKOPF, K. B. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 9, n. 1–2, p. 1–32, 1956.

KVENVOLDEN, K. A.; SIMONEIT, B. R. T. Hydrothermally Derived Petroleum: Examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, Northeast Pacific Ocean. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 223–237, 1990.

LANGE, F. W.; PETRI, S. The devonian of the Paraná Basin. **Boletim Paranaense de Geociências**, [s. l.], n. 21/22, p. 5–55, 1967.

LI, Y.; CHEN, S.; WANG, Y.; SU, K.; HE, Q.; QIU, W.; XIAO, Z. Relationships between hydrocarbon evolution and the geochemistry of solid bitumen in the Guanwushan Formation, NW Sichuan Basin. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 111, n. August 2019, p. 116–134, 2020.

LIU, B.; ZHAO, C.; MA, J.; SUN, Y.; PÜTTMANN, W. The origin of pale and dark layers in Pliocene lignite deposits from Yunnan Province, Southwest China, based on coal petrological and organic geochemical analyses. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 195, p. 172–188, 2018.

LIU, J.; LUO, G.; LU, Z.; LU, W.; QIE, W.; ZHANG, F.; WANG, X.; XIE, S. Intensified

Ocean Deoxygenation During the end Devonian Mass Extinction. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, [s. l.], v. 20, n. 12, p. 6187–6198, 2019.

LIU, J.; QIE, W.; ALGEO, T. J.; YAO, L.; HUANG, J.; LUO, G. Changes in marine nitrogen fixation and denitrification rates during the end-Devonian mass extinction. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 448, p. 195–206, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.10.022>>

LU, M.; LU, Y. H.; IKEJIRI, T.; SUN, D.; CARROLL, R.; BLAIR, E. H.; ALGEO, T. J.; SUN, Y. Periodic oceanic euxinia and terrestrial fluxes linked to astronomical forcing during the Late Devonian Frasnian–Famennian mass extinction. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 562, p. 116839, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.116839>>

LU, W.; RIDGWELL, A.; THOMAS, E.; HARDISTY, D. S.; LUO, G.; ALGEO, T. J.; SALTZMAN, M. R.; GILL, B. C.; SHEN, Y.; LING, H. F.; EDWARDS, C. T.; WHALEN, M. T.; ZHOU, X.; GUTCHESS, K. M.; JIN, L.; RICKABY, R. E. M.; JENKYN, H. C.; LYONS, T. W.; LENTON, T. M.; KUMP, L. R.; LU, Z. Late inception of a resiliently oxygenated upper ocean. **Science**, [s. l.], v. 361, n. 6398, p. 174–177, 2018.

MAKLED, W. A.; GENTZIS, T.; HOSNY, A. M.; MOUSA, D. A.; LOTFY, M. M.; ABD EL GHANY, A. A.; EL SAWY, M. Z.; ORABI, A. A.; ABDELRAZAK, H. A.; SHAHAT, W. I. Depositional dynamics of the Devonian rocks and their influence on the distribution patterns of liptinite in the Sifa-1X well, Western Desert, Egypt: Implications for hydrocarbon generation. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 126, n. November 2020, p. 104935, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.104935>>

MARTINELLI, L. A.; DEVOL, A. H.; VICTORIA, R. L.; RICHEY, J. E. Stable carbon isotope variation in C3 and C4 plants along the Amazon River. **Nature**, [s. l.], v. 354, n. 6339, p. 57–59, 1991.

MARTINS, L. L.; SCHULZ, H. M.; SEVERIANO RIBEIRO, H. J. P.; NASCIMENTO, C. A. Do; DE SOUZA, E. S.; DA CRUZ, G. F. Organic geochemical signals of freshwater

dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 140, p. 103958, 2020.

MARYSOL, A.; CAVALCANTE, S.; NONATO, R. DETERMINATION OF HEAVY METALS (Fe , Mn , Cd , Cu , Co , Cr , Ni , Zn AND Pb), ORGANIC MATTER AND ORGANIC CARBON IN THE SEDIMENT OF MANGROVE AREAS IN VIGIA DE NAZARÉ CITY , NE – PA. **Holos Environment**, [s. l.], v. 21, n. 2021, p. 105–123, 2020.

MCKIRDY, D. M.; ALRIDGE, A. K.; YPMA, P. J. M. A geochemical comparison of some crude oils from pre-Ordovician carbonate rocks. **Advances in Organic Geochemistry**, [s. l.], p. 99–107, 1983.

MCMANUS, J.; BERELSON, W. M.; KLINKHAMMER, G. P.; HAMMOND, D. E.; HOLM, C. Authigenic uranium: Relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 69, n. 1, p. 95–108, 2005.

MELLO, M. R.; GAGLIANONE, P. C.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 205–223, 1988.

MELO, J. H. G. **A província Malvinocáfrica no Devoniano do Brasil - estado atual dos conhecimentos**. 1985. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 1985.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 114, n. 3–4, p. 289–302, 1994.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 1997.

MILANI, E. J. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; DE BRITO-NEVES, B. B. (Eds.). **Geologia do continente sul-americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. [s.l.] : BECA, 2004. p. 613.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências - Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265–287, 2007.

MORA, C.; DRIESE, S. G.; COLARUSSO, L. A. Middle to Late Paleozoic Atmospheric CO₂ Levels from Soil Carbonate and Organic Matter. **Science**, [s. l.], v. 271, p. 1105–1107, 1996.

MORFORD, J. L.; EMERSON, S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 63, n. 11–12, p. 1735–1750, 1999.

MOURO, L. D.; RAKOCIŃSKI, M.; MARYNOWSKI, L.; PISARZOWSKA, A.; MUSABELLIU, S.; ZATOŃ, M.; CARVALHO, M. A.; FERNANDES, A. C. S.; WAICHEL, B. L. Benthic anoxia, intermittent photic zone euxinia and elevated productivity during deposition of the Lower Permian, post-glacial fossiliferous black shales of the Paraná Basin, Brazil. **Global and Planetary Change**, [s. l.], v. 158, n. September, p. 155–172, 2017.

O'LEARY, M. H. Carbon isotope fractionation in plants. **Phytochemistry**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 553–567, 1981.

O'LEARY, M. H. Biochemical Basis of Carbon Isotope Fractionation. In: **Stable Isotopes and Plant Carbon-water Relations**. [s.l.] : ACADEMIC PRESS, INC., 1993. p. 19–28.

PARK, M. H.; KIL, Y.; CHOI, J.; SEOL, J.; KIM, J. H. Biodegradation characteristics of bitumen from the Upper Devonian carbonates (Grosmont and Nisku formations) in Alberta, Canada. **Geosciences Journal**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 751–763, 2018.

PATTAN, J. N.; PEARCE, N. J. G.; MISLANKAR, P. G. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 221, n. 3–4, p. 260–278, 2005.

PETERS, K. E.; ROHRBACK, B. G.; KAPLAN, I. R. Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments - I. Protokerogen. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, [s. l.], v. 65, n. 4, p. 688–705, 1981.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide**. 2. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 2005. v. 1

PETRI, S.; FÚLFARO, V. J. **Geologia do Brasil: Fanerozóico**. [s.l.] : TA Queiroz, 1983.

PHILP, R. P.; DEGARMO, C. D. Geochemical characterization of the Devonian-Mississippian Woodford Shale from the McAlister Cemetery Quarry, Criner Hills Uplift, Ardmore Basin, Oklahoma. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 112, n. May 2019, p. 104078, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104078>>

PINTI, D. L.; HASHIZUME, K.; SUGIHARA, A.; MASSAULT, M.; PHILIPPOT, P. Isotopic fractionation of nitrogen and carbon in Paleoproterozoic cherts from Pilbara craton, Western Australia: Origin of ^{15}N -depleted nitrogen. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 73, n. 13, p. 3819–3848, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.03.014>>

PISARZOWSKA, A.; RAKOCIŃSKI, M.; MARYNOWSKI, L.; SZCZERBA, M.; THOBY, M.; PASZKOWSKI, M.; PERRI, M. C.; SPALLETTA, C.; SCHÖNLAUB, H. P.; KOWALIK, N.; GEREKE, M. Large environmental disturbances caused by magmatic activity during the Late Devonian Hangenberg Crisis. **Global and Planetary Change**, [s. l.], v. 190, n. February, p. 103155, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103155>>

QADROUH, A. N.; ALAJMI, M. S.; ALOTAIBI, A. M.; BAILOUMY, H.; ALMALKI, M. A.; ALYOUSIF, M. M.; AHMED SALIM, A. M.; BIN ROGAIB, A. M. Mineralogical and geochemical imprints to determine the provenance, depositional environment, and tectonic setting of the Early Silurian source rock of the Qusaiba shale, Saudi Arabia. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 130, n. November 2020, p. 105131, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105131>>

QIE, W.; ALGEO, T. J.; LUO, G.; HERRMANN, A. Global events of the Late Paleozoic (Early Devonian to Middle Permian): A review. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 531, n. July, 2019. a.

QIE, W.; ALGEO, T. J.; LUO, G.; HERRMANN, A. Global events of the Late Paleozoic (Early Devonian to Middle Permian): A review. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 531, n. July, p. 109259, 2019. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109259>>

QUAN, T. M.; WRIGHT, J. D.; FALKOWSKI, P. G. Co-variation of nitrogen isotopes and redox states through glacial-interglacial cycles in the Black Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 112, p. 305–320, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.029>>

RAU, G. H.; TAKAHASHI, T.; DES MARAIS, D. J.; SULLIVAN, C. W. Particulate organic matter $\delta^{13}\text{C}$ variations across the Drake Passage. **Journal of Geophysical Research**, [s. l.], v. 96, n. C8, 1991.

REESE, A.; ZIMMERMANN, T.; PRÖFROCK, D.; IRRGEHER, J. Extreme spatial variation of Sr, Nd and Pb isotopic signatures and 48 element mass fractions in surface sediment of the Elbe River Estuary - Suitable tracers for processes in dynamic environments? **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 668, p. 512–523, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.401>>

REHEIS, M. C. Influence of climate and eolian dust on the major-element chemistry and clay mineralogy of soils in the northern Bighorn basin, U.S.A. **Catena**, [s. l.], v. 17,

n. 3, p. 219–248, 1990.

REQUEJO, A. G. Maturation of petroleum source rocks-II. Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 91–105, 1994.

RIMMER, S. M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). **Chemical Geology**, [s. l.], v. 206, n. 3–4, p. 373–391, 2004.

ROBINSON, R. S.; KIENAST, M.; LUIZA ALBUQUERQUE, A.; ALTABET, M.; CONTRERAS, S.; DE POL HOLZ, R.; DUBOIS, N.; FRANCOIS, R.; GALBRAITH, E.; HSU, T. C.; IVANOCHKO, T.; JACCARD, S.; KAO, S. J.; KIEFER, T.; KIENAST, S.; LEHMANN, M.; MARTINEZ, P.; MCCARTHY, M.; MÖBIUS, J.; PEDERSEN, T.; QUAN, T. M.; RYABENKO, E.; SCHMITTNER, A.; SCHNEIDER, R.; SCHNEIDER-MOR, A.; SHIGEMITSU, M.; SINCLAIR, D.; SOMES, C.; STUDER, A.; THUNELL, R.; YANG, J. Y. A review of nitrogen isotopic alteration in marine sediments. **Paleoceanography**, [s. l.], v. 27, n. 4, 2012.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; BERGAMASCHI, S.; BASTOS, L. P. H. Stable isotopes as a tool for stratigraphic studies: Insights from the Brazilian sedimentary record. In: **Stratigraphy & Timescales**. [s.l: s.n.]. v. 4p. 133–164.

RODRIGUES, R.; QUADROS, L. De. Mineralogia de argilas e teor de Boro das formações paleozóicas da Bacia do Paraná. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Geologia**., [s. l.], v. 29, p. 351–379, 1976.

ROMERO-SARMIENTO, M. F.; RIBOULLEAU, A.; VECOLI, M.; VERSTEEGH, G. J. M. Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 605–617, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.04.005>>

ROYER, D. L.; BERNER, R. A.; BEERLING, D. J. Phanerozoic atmospheric CO₂

change: Evaluating geochemical and paleobiological approaches. **Earth-Science Reviews**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 349–392, 2001.

ROYER, D. L.; BERNER, R. A.; MONTAÑEZ, I. P.; TABOR, N. J.; BEERLING, D. J. CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate. **Geological Society of America Today**, [s. l.], v. 14, n. 8, p. 4–10, 2004.

RULLKÖTTER, J.; PEAKMAN, T. M.; LO TEN HAVEN, H. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 21, n. 3–4, p. 215–233, 1994.

SALEHI, M. A.; BAHRAMI, A.; MOHARRAMI, S.; VAZIRI-MOGHADDAM, H.; PAKZAD, H. R.; SHAKERI, B. Palaeoenvironmental and sequence-stratigraphic analysis of the Middle–Late Devonian carbonates (Bahram Formation) of Anarak, western Central Iran. **Journal of African Earth Sciences**, [s. l.], v. 171, n. November 2019, p. 103938, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103938>>

SÁNEZ, J.; FROEHNER, S.; FALCÃO, F. Use of biomarkers indices in a sediment core to evaluate potential pollution sources in a subtropical reservoir in Brazil. **Chemie der Erde**, [s. l.], v. 73, n. 4, p. 555–563, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2013.07.005>>

SARKI YANDOKA, B. M.; ABDULLAH, W. H.; ABUBAKAR, M. B.; HAKIMI, M. H.; ADEGOKE, A. K. Geochemical characterisation of Early Cretaceous lacustrine sediments of Bima Formation, Yola Sub-basin, Northern Benue Trough, NE Nigeria: Organic matter input, preservation, paleoenvironment and palaeoclimatic conditions. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 61, p. 82–94, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.12.010>>

SCOTT, A. C.; GLASSPOOL, I. J. The diversification of Paleozoic fire systems and fluctuations in atmospheric oxygen concentration. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 103, n. 29, p. 10861–10865, 2006.

SEIFERT, W. K.; MICHAEL MOLDOWAN, J. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 77–95, 1978.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. **Physics and Chemistry of the Earth**, [s. l.], v. 12, p. 229–237, 1980.

SEPHTON, M. A.; LOOY, C. V.; BRINKHUIS, H.; WIGNALL, P. B.; DE LEEUW, J. W.; VISSCHER, H. Catastrophic soil erosion during the end-Permian biotic crisis. **Geology**, [s. l.], v. 33, n. 12, p. 941–944, 2005.

SILVA, C. G. A. **Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2007.

ŚLIWIŃSKI, M. G.; WHALEN, M. T.; NEWBERRY, R. J.; PAYNE, J. H.; DAY, J. E. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and org, $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$) and trace element anomalies during the Late Devonian ‘punctata Event’ in the Western Canada Sedimentary Basin. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 307, p. 245–271, 2011.

SŁOWAKIEWICZ, M.; TUCKER, M. E.; HINDENBERG, K.; MAWSON, M.; IDIZ, E. F.; PANCOST, R. D. Nearshore euxinia in the photic zone of an ancient sea: Part II – The bigger picture and implications for understanding ocean anoxia. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 461, p. 432–448, 2016.

SONG, D.; SIMONEIT, B. R. T.; HE, D. Abundant tetracyclic terpenoids in a Middle Devonian foliated cuticular liptobiolite coal from northwestern China. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 107, p. 9–20, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.02.010>>

SPAACK, G.; EDWARDS, D. S.; ALLEN, H. J.; GROTHEER, H.; SUMMONS, R. E.;

COOLEN, M. J. L.; GRICE, K. Extent and persistence of photic zone euxinia in Middle–Late Devonian seas – Insights from the Canning Basin and implications for petroleum source rock formation. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 93, n. February, p. 33–56, 2018.

SPAACK, G.; EDWARDS, D. S.; FOSTER, C. B.; MURRAY, A.; SHERWOOD, N.; GRICE, K. Geochemical characteristics of early Carboniferous petroleum systems in Western Australia. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 113, n. October 2019, 2020.

STEIN, W. E.; BERRY, C. M.; MORRIS, J. L.; HERNICK, L. V. A.; MANNOLINI, F.; VER STRAETEN, C.; LANDING, E.; MARSHALL, J. E. A.; WELLMAN, C. H.; BEERLING, D. J.; LEAKE, J. R. Mid-Devonian Archaeopteris Roots Signal Revolutionary Change in Earliest Fossil Forests. **Current Biology**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 421- 431.e2, 2020.

SWEERE, T.; VAN DEN BOORN, S.; DICKSON, A. J.; REICHART, G. J. Definition of new trace-metal proxies for the controls on organic matter enrichment in marine sediments based on Mn, Co, Mo and Cd concentrations. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 441, p. 235–245, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.028>>

TEN HAVEN, H. L.; DE LEEUW, J. W.; SCHENCK, P. A. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 49, n. 10, p. 2181–2191, 1985.

TENG, J.; MASTALERZ, M.; LIU, B. Petrographic and chemical structure characteristics of amorphous organic matter in marine black shales: Insights from Pennsylvanian and Devonian black shales in the Illinois Basin. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 235, n. September 2020, p. 103676, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103676>>

TESDAL, J. E.; GALBRAITH, E. D.; KIENAST, M. Nitrogen isotopes in bulk marine

sediment: Linking seafloor observations with subseafloor records. **Biogeosciences**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 101–118, 2013.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T. J.; BAUDIN, F.; RIBOULLEAU, A. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 324–325, p. 46–58, 2012.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T. J.; LYONS, T.; RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 232, n. 1–2, p. 12–32, 2006.

TUITE, M. L.; MACKO, S. A. Basinward nitrogen limitation demonstrates role of terrestrial nitrogen and redox control of $\delta^{15}\text{N}$ in a Late Devonian black shale. **Geology**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 1079–1082, 2013.

TULIPANI, S.; GRICE, K.; GREENWOOD, P. F.; HAINES, P. W.; SAUER, P. E.; SCHIMMELMANN, A.; SUMMONS, R. E.; FOSTER, C. B.; BÖTTCHER, M. E.; PLAYTON, T.; SCHWARK, L. Changes of palaeoenvironmental conditions recorded in Late Devonian reef systems from the Canning Basin, Western Australia: A biomarker and stable isotope approach. **Gondwana Research**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 1500–1515, 2015.

USEPA. METHOD 3052 - MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES. [s. l.], p. 1–20, 1996.

UVEGES, B. T.; JUNIUM, C. K.; BOYER, D. L.; COHEN, P. A.; DAY, J. E. Biogeochemical controls on black shale deposition during the Frasnian-Famennian biotic crisis in the Illinois and Appalachian Basins, USA, inferred from stable isotopes of nitrogen and carbon. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 531, n. May, p. 1–14, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.05.031>>

VAN GRAAS, G. W. Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 16, n. 4–6, p. 1025–1032, 1990.

VAN MOOY, B. A. S.; KEIL, R. G.; DEVOL, A. H. Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: Enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 66, n. 3, p. 457–465, 2002.

VELINSKY, D. J.; FOGEL, M. L. Cycling of dissolved and particulate nitrogen and carbon in the Framvaren Fjord, Norway: Stable isotopic variations. **Marine Chemistry**, [s. l.], v. 67, n. 3–4, p. 161–180, 1999.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 83–99, 1986.

WAN, Z.; ALGEO, T. J.; GENSEL, P. G.; SCHECKLER, S. E.; STEIN, W. E.; CRESSLER, W. L.; BERRY, C. M.; XU, H.; ROWE, H. D.; SAUER, P. E. Environmental influences on the stable carbon isotopic composition of Devonian and Early Carboniferous land plants. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 531, n. February, p. 109100, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.02.025>>

WANG, R.; SUN, R.; LIU, G.; YOUSAF, B.; WU, D.; CHEN, J.; ZHANG, H. A review of the biogeochemical controls on the occurrence and distribution of polycyclic aromatic compounds (PACs) in coals. **Earth-Science Reviews**, [s. l.], v. 171, p. 400–418, 2017.

WANG, X.; JIANG, G.; SHI, X.; PENG, Y.; MORALES, D. C. Nitrogen isotope constraints on the early Ediacaran ocean redox structure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 240, p. 220–235, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.034>>

WANG, X.; QIE, W.; SHENG, Q.; QI, Y.; WANG, Y.; LIAO, Z.; SHEN, S.; UENO, K.

Carboniferous and lower permian sedimentological cycles and biotic events of south china. **Geological Society Special Publication**, [s. l.], v. 376, n. 1, p. 33–46, 2013.

WANG, Y.; XU, S.; HAO, F.; POULTON, S. W.; ZHANG, Y.; GUO, T.; LU, Y.; BAI, N. Arid climate disturbance and the development of salinized lacustrine oil shale in the Middle Jurassic Dameigou Formation, Qaidam Basin, northwestern China. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s. l.], v. 577, n. October 2020, p. 110533, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110533>>

WANG, Z.; YANG, C.; YANG, Z.; BROWN, C. E.; HOLLEBONE, B. P.; STOUT, S. A. Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. In: **Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics**. 2. ed. [s.l.] : Elsevier Inc., 2016. p. 131–254.

WAPLES, D. W. **Geochemistry in Petroleum Exploration**. [s.l.] : D. Reidel Publishing Company, 1985. v. 1999

WAPLES, D. W.; MACHIYARA, T. Biomarkers for geologists: a practical guide to the applications of steranes and triterpanes in petroleum geology. **Biomarkers for geologists: a practical guide to the applications of steranes and triterpanes in petroleum geology**, [s. l.], n. 9, 1991.

WARWICK, P. D.; RUPPERT, L. F. Carbon and oxygen isotopic composition of coal and carbon dioxide derived from laboratory coal combustion: A preliminary study. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 166, p. 128–135, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2016.06.009>>

WASER, N. A. D.; HARRISON, P. J.; NIELSEN, B.; CALVERT, S. E.; TURPIN, D. H. Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, ammonium, and urea by a marine diatom. **Limnology and Oceanography**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 215–224, 1998.

WEBER, J.; KARCZEWSKA, A.; DROZD, J.; LICZMAR, M.; LICZMAR, S.; JAMROZ,

E.; KOCOWICZ, A. Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 1294–1302, 2007.

WEDEPOHL, K. H. Chemical composition and fractionation of the continental crust. **Geologische Rundschau**, [s. l.], v. 80, n. 2, p. 207–223, 1991.

WEI, W.; ALGEO, T. J. Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 287, p. 341–366, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.034>>

WESTERHAUSEN, L.; POYNTER, J.; EGLINTON, G.; ERLLENKEUSER, H.; SARNTHEIN, M. Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the equatorial East Atlantic: the $\sigma^{13}\text{C}$ and molecular record. **Deep-Sea Research Part I**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 1087–1121, 1993.

WHITE, C. D. Some problems of the formation of coal. **Economic Geology**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 292–318, 1908.

WHITE, D. A.; ELRICK, M.; ROMANIELLO, S.; ZHANG, F. Global seawater redox trends during the Late Devonian mass extinction detected using U isotopes of marine limestones. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 503, p. 68–77, 2018.

XI, Z.; TANG, S.; LASH, G. G.; YE, Y.; LIN, D.; ZHANG, B. Depositional controlling factors on pore distribution and structure in the lower Silurian Longmaxi shales: Insight from geochemistry and petrology. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 130, n. January, p. 105114, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105114>>

XIE, S.; PANCOST, R. D.; HUANG, J.; WIGNALL, P. B.; YU, J.; TANG, X.; CHEN, L.; HUANG, X.; LAI, X. Changes in the global carbon cycle occurred as two episodes during the Permian-Triassic crisis. **Geology**, [s. l.], v. 35, n. 12, p. 1083–1086, 2007.

XU, J.; LIU, Z.; BECHTEL, A.; MENG, Q.; SUN, P.; JIA, J.; CHENG, L.; YU, S. **Basin**

evolution and oil shale deposition during Upper Cretaceous in the Songliao Basin (NE China): Implications from sequence stratigraphy and geochemistry, 2015.

XU, S. C.; HU, H. Bin; ZHANG, P.; WANG, Q. C.; KANG, J.; MIAO, Q. Major and trace elements in mid-Eocene lacustrine oil shales of the Fushun Basin, NE China: Concentration features and paleolimnological implications. **Marine and Petroleum Geology**, [s. l.], v. 121, n. July 2019, p. 104610, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104610>>

YE, L.; XUANLONG, S.; GUOLI, H.; MAKEEN, Y. M.; ABDULLAH, W. H.; AYINLA, H. A.; LIHUA, T.; RONGSHENG, Z.; XIANLI, D. Petrological and organic geochemical characteristics of oil sands from the Middle Jurassic Yan'an Formation in the southern Ordos Basin, China. **Arabian Journal of Geosciences**, [s. l.], v. 12, n. 20, 2019.

YONEYAMA, T.; MATSUMARU, T.; USUI, K.; ENGELAAR, W. M. H. G. Discrimination of nitrogen isotopes, during absorption of ammonium and nitrate at different nitrogen concentrations by rice (*Oryza sativa* L.) plants. **Plant, Cell and Environment**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 133–139, 2001.

YUAN, K.; HUANG, W. hui; FANG, X. xin; LI, S. zhen; WANG, T.; LIN, T.; LIU, G. heng. Geochemical characteristics and sedimentary environment of the Middle Devonian organic-rich shales in the Northwest of Guizhong Depression, Southwest China. **China Geology**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 567–574, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.31035/cg2020062>>

YUAN, Y.; ZHANG, C.; ZENG, G.; LIANG, J.; GUO, S.; HUANG, L.; WU, H.; HUA, S. Quantitative assessment of the contribution of climate variability and human activity to streamflow alteration in Dongting Lake, China. **Hydrological Processes**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 1929–1939, 2016.

ZALAN, P. V.; APPI, V. T.; ASTOLFI, M. A. M.; CERQUEIRA, J. R. The Parana Basin , Brazil. In: LEIGHTON, M. W.; KOLATA, D. R.; OLTZ, D. F.; EIDEL, J. (Eds.). **Selected Analog Interior Cratonic Basins: Analog Basins**. [s.l.] : American

Association of Petroleum Geologists, 1990. p. 32.

ZHANG, F.; DAHL, T. W.; LENTON, T. M.; LUO, G.; SHEN, S.; ALGEO, T. J.; PLANAVSKY, N.; LIU, J.; CUI, Y.; QIE, W.; ROMANIELLO, S. J.; ANBAR, A. D. Extensive marine anoxia associated with the Late Devonian Hangenberg Crisis. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 533, p. 115976, 2020. a.

ZHANG, F.; DAHL, T. W.; LENTON, T. M.; LUO, G.; SHEN, S. zhong; ALGEO, T. J.; PLANAVSKY, N.; LIU, J.; CUI, Y.; QIE, W.; ROMANIELLO, S. J.; ANBAR, A. D. Extensive marine anoxia associated with the Late Devonian Hangenberg Crisis. **Earth and Planetary Science Letters**, [s. l.], v. 533, p. 115976, 2020. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115976>>

ZHANG, P.; MENG, Q.; MISCH, D.; SACHSENHOFER, R. F.; LIU, Z.; HU, F.; SHEN, L. Oil shale potential of the lower cretaceous Jiufotang Formation, Beipiao Basin, Northeast China. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 236, n. November 2020, p. 103640, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103640>>

ZHANG, X.; SIGMAN, D. M.; MOREL, F. M. M.; KRAEPIEL, A. M. L. Nitrogen isotope fractionation by alternative nitrogenases and past ocean anoxia. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 111, n. 13, p. 4782–4787, 2014.

ZHU, G.; ZHAO, K.; LI, T.; ZHANG, Z.; TANG, S.; WANG, P. Anomalously high enrichment of mercury in early Cambrian black shales in South China. **Journal of Asian Earth Sciences**, [s. l.], v. 216, n. April, p. 104794, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2021.104794>>

ANEXO 1 – CONCENTRAÇÕES DE COT DE NT E VALORES DA RAZÃO COT/NT

Amostra	COT (%)	NT (%)	COT/NT
1	1,13	0,070	16,00
2	1,04	0,069	15,03
3	0,84	0,064	13,15
4	1,14	0,074	15,41
5	0,88	0,060	14,67
6	0,97	0,063	15,41
7	1,14	0,066	17,27
8	1,00	0,063	15,84
9	0,72	0,052	13,89
10	0,60	0,049	12,17
11	0,37	0,040	9,05
12	0,44	0,044	10,19
13	0,45	0,046	9,84
14	0,40	0,044	9,12
15	0,37	0,045	8,16
16	0,39	0,038	10,44
17	0,40	0,044	9,15
18	0,34	0,040	8,68
19	0,45	0,044	10,09
20	0,39	0,045	8,73

ANEXO 2 – CONCENTRAÇÃO DOS METAIS ANALISADOS

Amostra	Concentração (ppm)								
	Fe	Al	P	V	Cr	U	Mn		
1	9.110,88	6.079,75	521,83	156,90	78,94	34,05	9,81		
2	14.601,55	7.264,45	315,07	152,66	77,23	56,45	10,92		
3	16.746,62	6.746,71	509,53	177,15	79,29	62,23	20,59		
4	25.902,29	6.128,25	484,54	183,63	83,08	119,03	11,57		
5	19.395,41	7.184,85	523,89	150,93	84,93	79,07	26,54		
6	19.577,92	7.176,30	393,85	150,91	81,67	75,79	19,75		
7	19.166,70	7.806,45	419,36	163,63	85,50	73,13	19,35		
8	17.237,55	7.532,66	446,39	156,35	85,33	68,39	29,87		
9	14.635,08	6.342,92	357,32	152,64	77,16	56,62	26,54		
10	22.102,53	7.169,21	810,60	150,30	71,95	92,56	39,03		
11	18.393,66	6.559,25	634,51	144,85	68,84	77,54	37,76		
12	18.259,06	5.407,88	563,26	175,40	72,11	76,71	30,21		
13	18.995,11	7.050,82	645,30	166,87	71,19	77,95	31,44		
14	17.289,96	6.812,59	631,75	169,06	74,55	71,19	30,18		
15	16.555,66	6.543,46	517,65	184,52	75,66	67,71	44,07		
16	28.452,09	6.804,54	748,97	210,88	71,43	142,94	504,80		
17	18.362,81	6.191,04	472,90	155,89	69,86	73,26	31,21		
18	16.353,36	6.831,75	438,71	166,41	72,76	67,20	45,60		
19	17.094,80	7.307,09	497,98	160,93	74,20	69,12	31,41		
20	13.902,07	6.453,26	443,97	145,72	72,36	58,17	33,91		

ANEXO 2 – CONCENTRAÇÃO DOS METAIS ANALISADOS (Continuação)

Amostra	Concentração (ppm)									
	Zn	Ba	Ca	Ni	Cu	Th	Sr	Mo		
1	13,26	42,24	17,84	12,13	5,36	8,08	1,39	2,97		
2	15,25	29,26	15,69	13,64	5,57	14,19	2,08	3,05		
3	38,60	35,31	22,98	16,39	18,64	16,41	2,50	0,47		
4	50,04	35,93	23,08	17,31	31,37	28,67	4,41	0,84		
5	48,47	35,18	31,92	19,13	24,13	19,20	2,81	0,39		
6	37,90	38,34	39,76	17,66	21,84	19,14	2,61	0,13		
7	32,04	42,81	24,65	17,48	22,69	18,54	2,63	1,24		
8	56,24	40,55	37,14	31,06	31,23	16,86	2,46	0,59		
9	58,04	38,95	42,86	30,27	31,28	14,37	1,92	0,53		
10	49,79	58,79	46,61	15,47	17,00	21,97	3,97	1,53		
11	60,12	47,47	46,43	17,26	17,07	18,25	3,14	0,00		
12	48,47	45,78	30,59	18,06	16,87	18,60	2,77	0,00		
13	52,93	44,91	28,16	17,19	15,41	19,58	2,79	0,32		
14	39,92	39,39	32,58	17,87	14,76	16,74	2,83	0,00		
15	42,08	37,43	26,60	25,17	19,35	15,95	2,20	0,00		
16	107,85	51,42	27,88	36,86	22,35	32,22	5,10	0,00		
17	38,36	35,70	26,30	17,97	13,37	18,35	2,66	0,00		
18	37,68	44,49	17,33	21,42	14,55	16,58	2,28	0,10		
19	31,93	44,67	22,05	16,11	13,14	17,35	2,65	0,16		
20	27,21	39,86	20,00	19,06	11,73	13,08	1,92	0,00		

ANEXO 3 – VALORES DAS RAZÕES EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO CAPÍTULO 4

Amostra	Fe/Mn	Sr/Cu	Th/U	Sr/Ba	Ca/(Ca+Fe)	FE Mo	Fe U
1	928,83	0,26	0,24	0,03	0,0020	41,05	516,94
2	1.336,75	0,37	0,25	0,07	0,0011	35,23	717,24
3	813,17	0,13	0,26	0,07	0,0014	5,90	851,37
4	2.238,57	0,14	0,24	0,12	0,0009	11,55	1.792,89
5	730,71	0,12	0,24	0,08	0,0016	4,60	1.015,91
6	991,37	0,12	0,25	0,07	0,0020	1,51	974,81
7	990,63	0,12	0,25	0,06	0,0013	13,40	864,67
8	577,05	0,08	0,25	0,06	0,0022	6,63	838,05
9	551,49	0,06	0,25	0,05	0,0029	6,97	823,97
10	566,27	0,23	0,24	0,07	0,0021	17,90	1.191,78
11	487,10	0,18	0,24	0,07	0,0025	nd	1.091,14
12	604,34	0,16	0,24	0,06	0,0017	nd	1.309,31
13	604,09	0,18	0,25	0,06	0,0015	3,82	1.020,46
14	572,95	0,19	0,24	0,07	0,0019	nd	964,60
15	375,69	0,11	0,24	0,06	0,0016	nd	955,11
16	56,36	0,23	0,23	0,10	0,0010	nd	1.939,10
17	588,45	0,20	0,25	0,07	0,0014	nd	1.092,22
18	358,59	0,16	0,25	0,05	0,0011	1,22	907,99
19	544,22	0,20	0,25	0,06	0,0013	1,84	873,13
20	410,00	0,16	0,22	0,05	0,0014	nd	832,09

nd - não determinado

ANEXO 3 – VALORES DAS RAZÕES EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO CAPÍTULO 4 (Continuação)

Amostra	V/Cr	V/Ni	Ba _{bio} (ppm)	Mo/COT	Cu/COT	Ni/COT	Sr/Ca	Mn/Ca
1	1,99	12,97	0,00	2,64	4,76	10,76	776,93	5.499,54
2	1,98	11,22	0,00	2,93	5,35	13,10	1.322,69	6.960,40
3	2,23	10,83	0,00	0,56	22,23	19,55	1.087,32	8.960,02
4	2,21	10,63	0,00	0,74	27,63	15,25	1.912,16	5.013,06
5	1,78	7,91	0,00	0,45	27,47	21,78	880,64	8.316,20
6	1,85	8,57	0,00	0,13	22,50	18,20	656,94	4.967,00
7	1,91	9,39	0,00	1,09	19,87	15,31	1.068,73	7.847,52
8	1,83	5,05	0,00	0,59	31,24	31,08	662,95	8.042,12
9	1,98	5,06	0,00	0,73	43,62	42,21	448,37	6.191,54
10	2,09	9,74	1.191,09	2,54	28,28	25,74	851,12	8.374,46
11	2,10	8,42	0,00	nd	46,61	47,13	676,23	8.132,26
12	2,43	9,74	1.308,73	nd	37,96	40,63	905,33	9.876,34
13	2,34	9,73	0,00	0,71	34,40	38,37	989,79	11.167,31
14	2,27	9,48	0,00	nd	36,96	44,76	868,62	9.263,30
15	2,44	7,35	0,00	nd	52,57	68,41	827,24	16.565,91
16	2,95	5,73	1.938,02	nd	56,73	93,55	1.830,29	181.050,14
17	2,23	8,70	0,00	nd	33,46	44,97	1.012,32	11.863,43
18	2,29	7,79	0,00	0,29	42,26	62,22	1.315,47	26.316,39
19	2,17	10,01	0,00	0,36	29,50	36,18	1.200,68	14.245,68
20	2,01	7,67	0,00	nd	29,97	48,72	958,92	16.952,05

nd – não determinado

**ANEXO 4 – VALORES DOS ÍNDICES, RAZÕES E ESTERANO EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO
CAPÍTULO 5**

Amostra	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	OEP	TAR	Esteranos (%)		
					C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉
1	0,59	0,28	1,06	0,36	5,88	16,39	77,73
2	0,52	0,25	1,04	0,33	4,78	14,83	80,39
3	0,47	0,25	1,00	0,46	6,05	5,51	88,44
4	0,59	0,27	1,03	0,39	7,56	3,96	88,48
5	0,51	0,26	1,04	0,49	5,37	4,61	90,02
6	0,49	0,26	0,94	1,41	5,62	3,65	90,73
7	0,57	0,23	1,01	0,22	15,02	3,84	81,15
8	0,43	0,18	1,01	0,16	4,11	2,03	93,86
9	0,00	0,35	1,08	3,52	0,00	10,50	89,50
10	0,35	0,14	0,95	0,25	0,00	23,96	76,04
11	0,00	0,35	1,10	4,88	12,82	4,25	82,94
12	0,37	0,19	0,90	0,42	nd	nd	nd
13	0,43	0,21	0,96	0,46	nd	nd	nd
14	0,38	0,22	0,89	0,43	nd	nd	nd
15	0,26	0,12	0,97	0,63	30,82	12,98	56,20
16	0,29	0,18	0,98	0,19	nd	nd	nd
17	0,33	0,20	1,00	0,51	7,08	0,00	92,92
18	0,26	0,14	0,99	0,20	nd	nd	nd
19	0,00	0,16	1,04	0,30	nd	nd	nd
20	0,35	0,16	1,03	0,39	nd	nd	nd

nd – não determinado

**ANEXO 4 – VALORES DOS ÍNDICES, RAZÕES E ESTERANO EM CADA AMOSTRA UTILIZADAS NO ESTUDO DO
CAPÍTULO 5 (Continuação)**

Amostra	CPI	Ts/Ts+Tm	Mor/Hop (C ₃₀)	C ₃₁ 22R Hop/C ₃₀ Hop	Tri/Hop	Pr/Ph	IG
1	1,03	0,53	0,24	0,32	0,64	2,35	3,17
2	1,00	0,59	0,21	0,32	0,64	2,50	2,01
3	1,05	0,50	0,26	0,38	0,52	2,21	2,25
4	1,01	0,49	0,24	0,37	0,54	2,64	2,09
5	1,04	0,45	0,28	0,34	0,54	2,41	2,09
6	1,02	0,43	0,14	0,27	0,51	2,06	2,09
7	1,03	0,35	0,24	0,29	0,59	2,90	2,10
8	1,06	0,53	0,23	0,28	0,61	2,95	2,44
9	1,07	nd	nd	nd	nd	nd	nd
10	1,00	nd	0,12	nd	1,27	3,08	nd
11	1,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12	1,03	0,21	0,23	nd	0,85	1,98	nd
13	1,01	nd	nd	0,22	0,69	1,84	3,46
14	0,96	nd	nd	0,03	1,83	1,25	0,83
15	0,98	0,48	0,28	0,18	0,76	2,35	0,89
16	0,97	0,23	0,15	nd	1,23	1,70	2,92
17	1,07	0,55	0,38	0,43	0,52	1,32	3,07
18	1,08	0,28	nd	0,20	1,12	1,89	1,96
19	1,08	0,30	0,50	0,47	0,54	nd	3,64
20	1,10	0,49	0,27	0,09	0,68	1,91	2,40

nd - não determinado

ANEXO 5 - VALORES DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO

Amostra	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ (‰ VPDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ N_2 de ar)
1	-30,33	10,20
2	-30,43	11,20
3	-30,11	9,05
4	-30,74	9,01
5	-30,25	9,57
6	-29,95	6,47
7	-30,54	9,62
8	-30,07	10,63
9	-29,79	10,83
10	-29,10	13,24
11	-28,45	15,99
12	-30,24	9,53
13	-28,71	14,67
14	-28,70	13,42
15	-28,40	13,20
16	-28,41	15,49
17	-28,56	13,69
18	-28,23	15,98
19	-28,39	13,27
20	-28,34	12,73