



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

THALES LÚCIO SANTOS DA SILVA

**PALEOGEOGRAFIA DO CRETÁCEO NO NORDESTE DO BRASIL: abordagem
geoquímica e geocronológica estratégica das Bacias do Araripe, São Luís e
Grajaú**

Recife

2022

THALES LÚCIO SANTOS DA SILVA

**PALEOGEOGRAFIA DO CRETÁCEO NO NORDESTE DO BRASIL: abordagem
geoquímica e geocronológica estratégica das Bacias do Araripe, São Luís e
Grajáú**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Geociências.

Área de Concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.

Coorientador: Prof. Dr. Mário Ferreira de Lima Filho.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S586p Silva, Thales Lúcio Santos da.
Paleogeografia do cretáceo no nordeste do Brasil: abordagem geoquímica e geocronológica estratégica das Bacias do Araripe, São Luís e Grajaú / Thales Lúcio Santos da Silva. – 2022.
163 f.: il., figs. e tabs.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.
Coorientador: Prof. Dr. Mário Ferreira de Lima Filho.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Recife, 2022.
Inclui referências e apêndices.

1. Geociências. 2. Folhelhos negros. 3. Formação codó. 4. Formação Ipubi. 5. Geocronologia. 6. Paleoambiente. 7. Paleogeografia. I. Souza Neto, João Adauto de (Orientador). II. Lima Filho, Mário Ferreira de (Coorientador). III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-423

THALES LÚCIO SANTOS DA SILVA

**PALEOGEOGRAFIA DO CRETÁCEO NO NORDESTE DO BRASIL: abordagem
geoquímica e geocronológica estratégica das Bacias do Araripe, São Luís e
Grajáú**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Geociências. Área de Concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Aprovada: em 31/08/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Claus Fallgatter (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Juliana Charão Marques (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. René Rodrigues (Examinador Externo)
Universidade Estadual do Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Thales Lúcio de ontem, de hoje e de amanhã por ter tirado motivações para poder continuar nessa caminhada, apesar de todas as configurações externas estarem em fluxo contrário.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geociências por todo auxílio que foi me dado durante esses anos como discente.

Agradeço aos meus orientadores João Aduino de Souza Neto e Mário Ferreira de Lima Filho pelo apoio nessa jornada. Em especial, agradeço a Aduino pelos 10 anos de parceria, companheirismo e amizade nesse meio acadêmico – que sabemos não ser fácil ou comum de se criar vínculos saudáveis. Aduino me acompanha desde a minha graduação em Geologia e hoje sou um geólogo, um pesquisador e uma pessoa melhor por enxergar nele uma inspiração para caráter e índole a serem seguidos e compartilhados.

Agradeço também a Marcos Vasconcelos da Gesso Integral (em torno do município de Grajaú-MA) por ter disponibilizado o acesso à área da mina de gipsita para coleta das amostras aqui analisadas e por ter doado ao LAGESE o testemunho de sondagem aqui descrito e amostrado, além de toda a atenção durante o trabalho de campo.

Agradeço à CAPES pelas bolsas – tanto para esse doutorado (processo nº 88882.379699/2019-01), quanto para o meu período sanduíche (processo nº 88881.624601/2021-01) na Universidade de Alberta (Edmonton, Alberta, Canadá).

Agradeço à UFPE, em especial à PROAP, pelos auxílios financeiros aprovados a mim e aos meus orientadores. Em tempos como os atuais, sem os poucos auxílios eu não teria a oportunidade de realizar meu trabalho de campo e nem ter acesso às análises que precisei para realização dessa tese.

“O que sabemos é uma gota. O que ignoramos é um oceano.” (NEWTON, 1960, p. 331).

RESUMO

As formações Codó (bacias de São Luís e Grajaú) e Ipubi (Bacia do Araripe), que constituem sequências de folhelhos negros e evaporitos, vêm sendo correlacionadas devido a sua sequência litológica e conteúdo fossilífero. Entretanto, estudos geoquímicos relacionando ambas as formações não tinham sido realizadas, até o momento, de forma a elucidar questionamentos sobre o ambiente deposicional, idade de deposição e conseqüente contexto paleogeográfico. Com o uso de parâmetros geoquímicos (orgânicos, inorgânicos e isotópicos), apresentam-se aqui condições paleoambientais, geocronológicas e paleogeográficas dos folhelhos negros de ambas as formações. Essas rochas se depositaram em condições óxicas-subóxicas ($V/Cr < 2$; $COT/NT > 5$; $\delta^{15}N_{total} = 3,7-6,9 \text{ ‰}$), em um paleoclima quente-úmido ($Rb/Sr < 1$; $Sr/Cu < 5$; Fe/Mn elevados; valores de $\delta^{13}C_{org}$ negativos) e com variações de paleossalinidade ($Sr/Ba < 0,2$) provavelmente devido ao corpo d'água ser estratificado. Além disso, os folhelhos negros possuem matéria orgânica de origem marinha com influência de não-marinha (razão COT/NT baixa) nas bacias de São Luís e Grajaú, enquanto possuem origem não-marinha (razão COT/NT baixa) na região N da Bacia do Araripe e origem marinha com influência de não-marinha na região SW da Bacia do Araripe (razão COT/NT elevada). A partir da geocronologia Re-Os (em rocha total), estabeleceu-se que os folhelhos negros da Formação Codó (Bacia do Grajaú) se depositaram em $119,52 \pm 2,51$ Ma (Barremiano Superior-Aptiano Inferior), anteriormente ao Evento Oceânico Anóxico 1a. Associado a isso, sugere-se que a Formação Codó se depositou cerca de 3 Ma depois da Formação Ipubi, uma vez que esta última se depositou em $122,61 \pm 3,5$ Ma (Barremiano Superior-Aptiano Inferior). Baseando-se nos estudos geoquímicos aqui realizados, infere-se que durante o intervalo Barremiano Superior- Aptiano Inferior: (i) a entrada do Mar de Tethys nos folhelhos negros da Formação Codó teria ocorrido pela Bacia de São Luís, mas se restringindo à região dessa bacia – uma vez que ela é limitada a sul pelo Arco Ferrer-Urbano Santos – impedindo a ingressão marinha durante a deposição dos folhelhos negro na Bacia do Grajaú; e (ii) a entrada do Mar de Tethys que afetou os folhelhos negros da Formação Ipubi teria ocorrido pela Bacia do Potiguar; entretanto, essa ingressão teria se limitado à região SW da Bacia do Araripe – uma vez que a região N-NE dessa bacia provavelmente estava topograficamente mais elevada, por efeito de *horsts* gerados pela reativação de zonas de cisalhamen-

to (de direção E-W e NE-SW), enquanto a região SW encontrava-se em uma plataforma topograficamente mais rebaixada.

Palavras-chave: folhelhos negros; formação codó; formação ipubi; geocronologia; paleoambiente; paleogeografia.

ABSTRACT

The Codó (São Luís and Grajaú basins) and Ipubi (Araripe Basin) formations, which have black shale and evaporites sequences, have been correlated in terms of their fossil and lithology contents. However, geochemistry research has not been used to correlate them in terms of paleoenvironment, age of deposition and paleogeographic setting. Using geochemistry (organic, inorganic and isotope), herein is presented those geologic topics of the black shale from Codó and Ipubi formations. These rocks deposited in suboxic-oxic conditions ($V/Cr < 2$; $COT/NT > 5$; $\delta^{15}N_{total} = 3,7-6,9 \text{ ‰}$), hot and humid climate ($Rb/Sr < 1$; $Sr/Cu < 5$; high Fe/Mn ; negative $\delta^{13}C_{org}$) and stratified body because of the paleosalinity conditions ($Sr/Ba < 0,2$). Besides that, the black shales from São Luís and Grajaú basins have both the non-marine and marine organic matter, while the black shales from Ipubi Formation have non-marine organic matter (N of Araripe Basin) and both marine and non-marine organic matter in the SW of the basin. From Re-Os geochronology, herein is presented an age of $119,52 \pm 2,51 \text{ Ma}$ (Upper Barremian-Lower Aptian) to black shales of the Codó Formation (in Grajaú Basin), prior to the Oceanic Anoxic Event 1a. Furthermore, those rocks were deposited after to Ipubi Formation black shales, which have an age of $122,61 \pm 3,5 \text{ Ma}$ (Upper Barremian-Lower Aptian). Mixing all data herein, in terms of paleogeography setting, it could infer that: (i) the marine ingression from the Tethys Sea was through by the São Luís Basin, but that ingression does not cross to the Grajaú Basin because of the Ferrer-Urbano Santos Arc; (ii) the Araripe Basin was affected by the marine ingression from Potiguar Basin, however that ingression only have place in the SW part of the basin because, in that time, there was a topographically lowered platform in that area and in the N-NE part of the basin there were horst and lineaments (E-W and NE-SW), which blocked the marine ingression.

Keywords: black shale; codó formation; ipubi formation; geochronology; paleoenvironment; paleogeography.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	MOTIVAÇÃO.....	12
1.2	OBJETIVOS.....	16
2	CONTEXTO GEOLÓGICO.....	17
2.1	BACIA DO ARARIPE.....	17
2.1.1	A Formação Ipubi.....	22
2.2	BACIA DE SÃO LUÍS-GRAJÁU.....	29
2.2.1	A Formação Codó.....	32
3	CONTEXTO GEOQUÍMICO.....	36
3.1	GEOCRONOLOGIA Re-Os EM FOLHELHO NEGRO.....	36
3.1.1	O Sistema Isotópico Re-Os.....	36
3.1.2	Comportamento do Re-Os no Interior da Terra.....	39
3.1.3	Fonte Crustal de Re e Os.....	40
3.1.4	Composição Isotópica do Os nos Oceanos.....	41
3.1.5	Re e Os em Rochas Ricas em Matéria Orgânica.....	42
3.1.6	Aplicação em Folhelhos Negros.....	43
3.2	ISÓTOPOS ESTÁVEIS EM FOLHELHO NEGRO.....	45
3.2.1	Isótopos Estáveis de Carbono Orgânico.....	45
3.2.2	Isótopos Estáveis de Nitrogênio Total.....	46
3.3	GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAR EM FOLHELHO NEGRO.....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1	MATERIAIS.....	50
4.1.1	Amostragem.....	50
4.1.2	Preparação Das Amostras.....	57
4.1.2.1	Descontaminação.....	57
4.1.2.2	Seleção Litológica.....	57
4.1.2.3	Pulverização.....	58
4.1.2.4	Descrição Das Amostras.....	58
4.2	MÉTODOS.....	61
4.2.1	Fluorescência de Raios-X Portátil (FRXp).....	62
4.2.2	Espectrômetro De Massas De Razão Isotópica (IRMS).....	64

4.2.3	Processo Analítico Para Re-Os.....	65
4.2.3.1	Dissolução Da Amostra.....	66
4.2.3.2	Extração Do Ósmio.....	67
4.2.3.3	Extração Do Rênio.....	67
4.2.3.4	Secagem Do Ósmio.....	68
4.2.3.5	Micro Destilação Do Ósmio.....	68
4.2.3.6	Cromatografia Do Rênio.....	66
4.2.3.7	Análises Isotópicas Para Rênio e Ósmio.....	69
4.2.3.7.1	<i>Espectrometria De Massas Por Ionização Térmica E O Sistema Re-Os.....</i>	69
4.2.4	Difratometria De Raios-X (DRX).....	70
5	RESULTADOS.....	72
5.1	DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X.....	72
5.1.1	Formação Ipubi (N da Bacia do Araripe).....	72
5.1.2	Formação Codó (Bacia de São Luís).....	74
5.2	GEOQUÍMICA.....	76
5.2.1	Geoquímica Orgânica.....	76
5.2.1.1	Formação Ipubi (Furo PB-F08 - N da Bacia do Araripe).....	76
5.2.1.2	Formação Codó (Furo 2-ANP-5-MA - Bacia de São Luís).....	77
5.2.1.3	Formação Codó (afloramento Grajaú-MA - Bacia do Grajaú).....	78
5.2.2	Geoquímica Inorgânica.....	79
5.2.2.1	Formação Ipubi (Furo PB-F08 - N da Bacia do Araripe).....	79
5.2.2.2	Formação Codó (Furo 2-ANP-5-MA - Bacia de São Luís).....	82
5.2.2.3	Formação Codó (afloramento Grajaú-MA - Bacia do Grajaú).....	84
5.2.3	Geoquímica de Isótopos Estáveis.....	86
5.2.3.1	Formação Ipubi (Furo PB-F08 - N da Bacia do Araripe).....	86
5.2.3.2	Formação Codó (Furo 2-ANP-5-MA - Bacia de São Luís).....	86
5.2.3.3	Formação Codó (afloramento Grajaú-MA - Bacia do Grajaú).....	86
5.2.4	Geoquímica Isotópica Radiogênica.....	86
5.2.4.1	Formação Codó (Bacia do Grajaú).....	87
6	DISCUSSÕES.....	89
6.1	COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS.....	89
6.1.1	Formação Codó.....	90
6.1.2	Formação Ipubi.....	98

6.1.3	Correlação entre as Formações Codó e Ipubi.....	101
6.2	PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL.....	104
6.2.1	Condições Paleorredox.....	104
6.2.1.1	Formação Codó.....	105
6.2.1.2	Formação Ipubi.....	108
6.2.2	Paleoclima.....	109
6.2.2.1	Formação Codó.....	110
6.2.2.2	Formação Ipubi.....	111
6.2.3	Paleossalidade.....	112
6.2.3.1	Formação Codó.....	113
6.2.3.2	Formação Ipubi.....	115
6.3	ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	116
6.3.1	Formação Codó.....	117
6.3.2	Formação Ipubi.....	119
6.4	SISTEMA Re-Os NOS FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO CODÓ (BACIA DE GRAJAÚ).....	120
6.4.1	Considerações Sobre a Idade de Deposição.....	121
6.4.2	Considerações sobre o Paleoambiente Depositional.....	123
6.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE A PALEOGEOGRAFIA DAS BACIAS DE SÃO LUÍS-GRAJAÚ E DO ARARIPE.....	124
7	CONCLUSÕES.....	131
	REFERÊNCIAS.....	133
	APÊNDICE A – FRENTE DE LAVRA EM GRAJAÚ-MA.....	161
	APÊNDICE B – FOTOMICROGRAFIAS.....	162
	APÊNDICE C – AMOSTRAS DO POÇO FSS08-GJ.....	163

1 INTRODUÇÃO

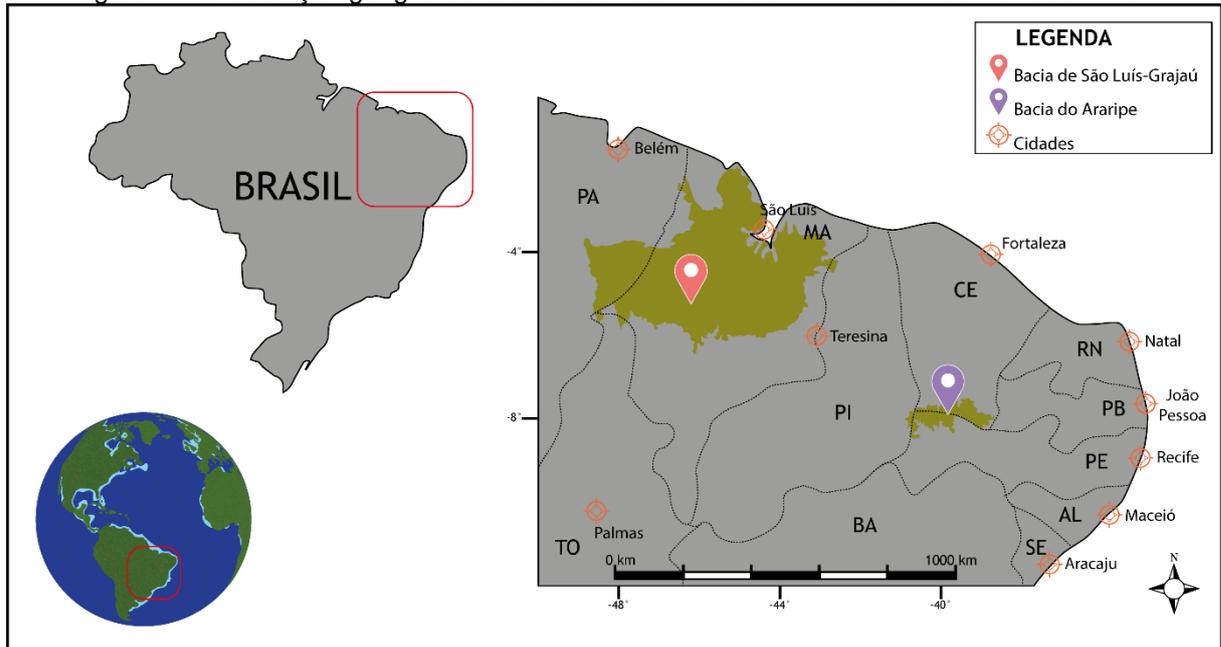
Neste capítulo serão abordados os principais motivos para a realização dessa tese de doutorado, além da explanação da hipótese e dos objetivos a serem alcançados.

1.1 MOTIVAÇÃO

A Bacia do Araripe é a maior das bacias interiores do Nordeste do Brasil e está situada em parte dos estados de Pernambuco, Ceará e Piauí (Figura 01). Sua formação está associada à separação do Gondwana e à abertura do Atlântico Sul, apresentando sedimentação paleozoica, nas fases pré-rifte, rifte e pós-rifte (ASSINE, 2007; NEUMANN & ASSINE, 2015).

A Bacia de São Luís-Grajaú está localizada na margem equatorial do litoral brasileiro e situa-se entre os estados de Pará e Maranhão (Figura 01). Sua origem está relacionada à separação do Gondwana, e consequente abertura do Atlântico Sul (AZEVEDO, 1991; CERQUEIRA & MARQUES, 1985; ROSSETI et al., 2013) e origem da margem equatorial brasileira (AZEVEDO, 1991; PEDRÃO, 1995) durante o Aptiano-Albiano (CERQUEIRA & MARQUES, 1985), apresentando sedimentação paleozoica, pré-rifte, rifte e drifte (AZEVEDO, 1991; GÓES & ROSSETI, 2001; ROSSETI, 2001; ZALÁN, 2007).

Figura 1 – Localização geográfica das bacias sedimentares alvos dessa tese de doutorado.



Fonte: O Autor (2022).

Nas bacias supracitadas, o foco dessa tese de doutorado será nas formações Ipubi (Bacia do Araripe) e Codó (Bacia de São Luís-Grajaú). Na sucessão sedimentar pós-rifte da Bacia do Araripe, a Formação Ipubi é caracterizada pela ocorrência de um intervalo evaporítico formado por camadas de gipsita e, subordinadamente anidrita, que ocorre sobreposto a folhelhos negros ricos em matéria orgânica (ASSINE, 2007; BOBCO *et al.*, 2017; FABIN *et al.*, 2017; GOLDBERG *et al.*, 2019; LÚCIO *et al.*, 2020; NEUMANN & ASSINE, 2015; SILVA, 1986). Na fase pré-rifte da Bacia de São Luís-Grajaú, a Formação Codó é composta por folhelhos negros, anidrita/gipsita, margas, siltitos, intercalados por arenitos (BAHNIUK *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 1994; PAZ & ROSSETI, 2005, 2006; REIS & CAPUTO, 2007; ROSSETI *et al.*, 2004). O ambiente deposicional em que os sedimentos das formações Ipubi e Codó se depositaram ainda não é bem definido. Essas unidades sedimentares podem ter sido formadas em um ambiente lacustre (ASSINE *et al.*, 2014; BAHNIUK *et al.*, 2014; NEUMANN & ASSINE, 2015; PAZ & ROSSETI, 2006; REIS & CAPUTO, 2007; ROSSETI *et al.*, 2004) ou em um ambiente marinho (ARAI & COIMBRA, 1990; ARAI, 2012; GOLDBERG *et al.*, 2019; LIMA, 1978; LIMA *et al.*, 1994; ZALÁN, 2007). Entretanto, Lúcio *et al.* (2020) propõem que a Formação Ipubi se depositou em um contexto marinho restrito e Gonzalez *et al.* (2020) sugerem que a Formação Codó foi depositada em um lago com água estratificada e com influência marinha.

A idade da Formação Ipubi foi estabelecida com base do estudo de microfósseis, que a colocam como Aptiano-Albiano (ARAI & COIMBRA, 1990; BEURLLEN, 1963, 1971; BRAUN, 1966; COIMBRA *et al.*, 2002; LIMA & PERINOTTO, 1984; MABESOONE & TINOCO, 1973; SILVA, 1975; SILVA TELLES & VIANA, 1990; NEUMANN, 1999) e por cronocorrelação dos seus evaporitos com os das bacias marginais (Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo) de idade neoaptiana (REGALI, 1989). Recentemente, nova idade absoluta (pelo sistema Re-Os) indica que os folhelhos negros dessa unidade sedimentar se depositaram durante o Barremiano Superior-Aptiano Inferior ($122,61 \pm 3,5$ Ma; LÚCIO *et al.*, 2020). A idade da Formação Codó foi estabelecida levando em consideração estudos bioestratigráficos, fossilíferos e sedimentológicos, que a posicionam no intervalo Aptiano-Albiano (LIMA, 1982; ROSSETI *et al.*, 2001). Entretanto, uma idade NeoAptiano é sugerida baseada na presença de palinomorfos (LIMA *et al.*, 1994).

Nesta tese de doutorado se advoga a correlação temporal entre a Formação Ipubi e a Formação Codó, uma vez que ambas apresentam uma sequência sedimentar litológica (folhelho negro sobreposto a evaporito sulfático), bioestratigráfica (*e.g.*, presença de *Sergipea variverrucata*) e estratigraficamente (limitada por discordâncias) semelhante. Além disso, as bacias do Araripe e de São Luís-Grajaú encontram-se na problemática sobre a incursão marinha no Nordeste brasileiro, que vem sendo discutida há décadas. Dois modelos desse processo encontram-se em debate: (i) o progressivo avanço do mar ocorreu de Sudeste para Noroeste durante a abertura de Gondwana (ASSINE, 1994; ASSINE *et al.*, 2014, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2020; SCHERER *et al.*, 2015; VAREJÃO *et al.*, 2016); ou (ii) a incursão marinha foi resultado de águas oceânicas oriundas do hemisfério norte a partir do Mar de Tethys, com sentido de incursão de Noroeste para Sudeste (ARAI, 2005, 2007, 2011, 2014, 2016; PEREIRA *et al.*, 2017).

Existem três vias possíveis para a incursão do Mar de Tethys pelo Nordeste brasileiro (Figura 02): (i) pela Bacias do Parnaíba-São Luís-Grajaú (BEURLLEN, 1963, 1964, 1966; ARAI *et al.*, 1994); (ii) pela Bacia de Sergipe-Alagoas (TINOCO & MABESOONE, 1975; SILVA-SANTOS, 1991); e (iii) pela Bacia de Potiguar (LIMA, 1978; VIANA, 1998). De acordo com Valença *et al.* (2003), a Bacia do Araripe estaria no meio do encontro entre três possíveis entradas oceânicas: pelas bacias de Sergipe-Alagoas, Parnaíba-São Luís-Grajaú e Potiguar. Além disso, Arai (2005, 2007,

2011) reconheceu dinoflagelados típicos do *Tethys* na Bacia de Santos, o que representa o registro desse mar mais à sul do Atlântico Sul.

Figura 2 – Mapa paleogeográfico do Aptiano (~120 Ma) com localizações das bacias de São Luís-Grajaú (símbolo em rosa) e do Araripe (símbolo em lilás), do Alto de São Paulo (símbolo em amarelo) e paleocirculação (setas em vermelho) do Mar de Tethys (I: Bacia do Parnaíba, II: Bacia de Sergipe-Alagoas, III: Bacia do Potiguar).



Fonte: Modificado e adaptado de Arai (2011) e Scotese's (2001).

Tendo isso em vista, a presente tese de doutorado visa contribuir a elucidar esses questionamentos com a configuração paleogeográfica e paleoambiental em que se encontravam as bacias do Araripe e de São Luís. Para tal objetivo, esta tese particulariza o uso de dados geoquímicos e isotópicos a serem realizados tanto nos folhelhos negros, quanto nos evaporitos. Além disso, propõe esclarecer, a partir de dados geocronológicos (pelo sistema Re-Os), quando, em idade absoluta, as primei-

ras incursões marinhas foram registradas nessas bacias e, conseqüente, idade de deposição dos folhelhos negros das formações Ipubi e Codó.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral dessa tese de doutorado é trazer argumentos e dados que auxiliem no esclarecimento sobre a configuração paleogeográfica das bacias do Araripe e de São Luís-Grajaú durante a deposição dos folhelhos negros das formações Ipubi e Codó, respectivamente, e, conseqüentemente, o paleoambiente em que essas rochas se depositaram.

Para isso, executou-se as seguintes etapas:

- Levantamento geológico de áreas representativas da ocorrência dos folhelhos negros da Formação Ipubi e Formação Codó – levantamento de afloramentos nas bacias do Araripe e São Luís-Grajaú, respectivamente;
- Construção de seções geológicas – organização dos dados coletados em seções representativas;
- Obtenção de testemunhos de furo de sondagem das minas de gipsita no Polo Gesseiro Pernambucano-Cearense e no Maranhão – de forma a fazer uma amostragem sistemática e contínua ao longo dos testemunhos;
- Geoquímica inorgânica em rocha total focada nos elementos químicos (maiores, menores, traço) – fundamental para entendimento das condições de formação dos folhelhos negros, além de auxiliar para a interpretação de paleoambiente;
- Determinação do Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) nos folhelhos negros;
- Geoquímica isotópica $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, nos folhelhos negros;
- Geocronologia pelo sistema Re-Os (isócrona $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$) nos folhelhos negros da Formação Codó que, apesar de possuir um trabalho bem detalhado da micropaleontologia e bioestratigrafia, carece de datações absolutas de forma a acurar o posicionamento cronoestratigráfico dessa unidade sedimentar.

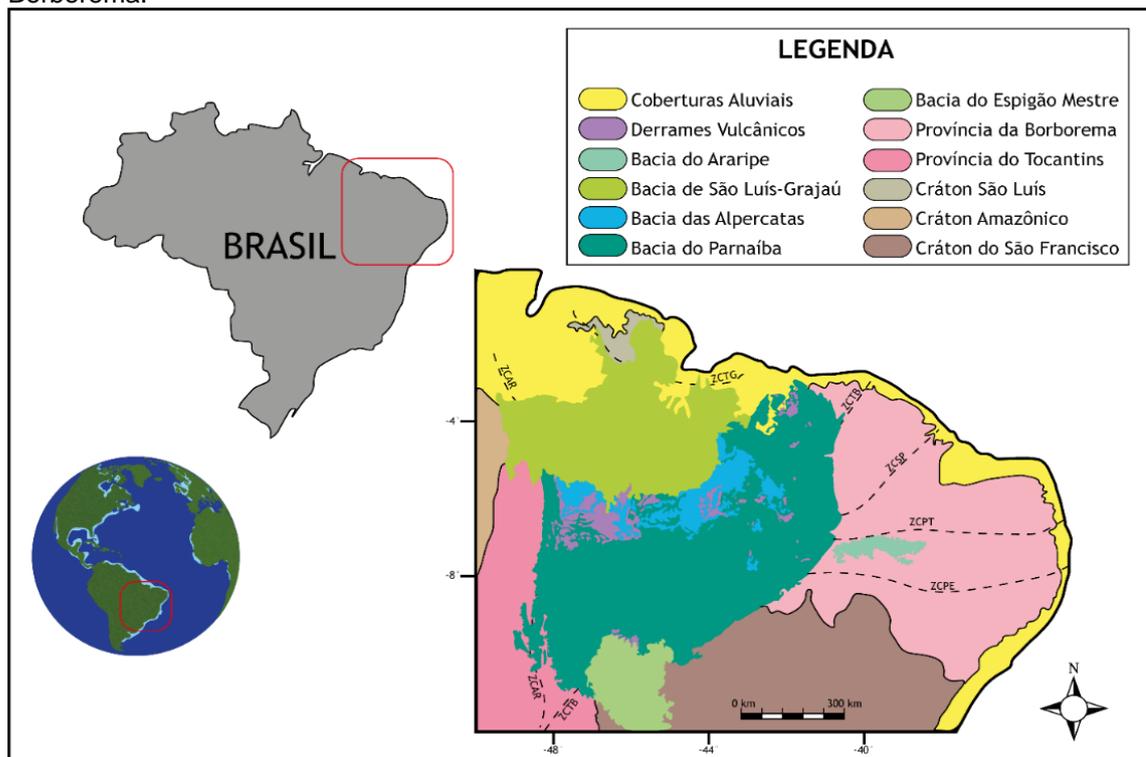
2 CONTEXTO GEOLÓGICO

Neste capítulo encontra-se a revisão bibliográfica referente às bacias do Araripe e São Luís-Grajaú, com foco em seu contexto geotectônico e litoestratigráfico. Neste, destacam-se as formações Ipubi e Codó referentes à exposição de folhelhos negros das bacias supracitadas, respectivamente, foco desta tese de doutorado.

2.1 BACIA DO ARARIPE

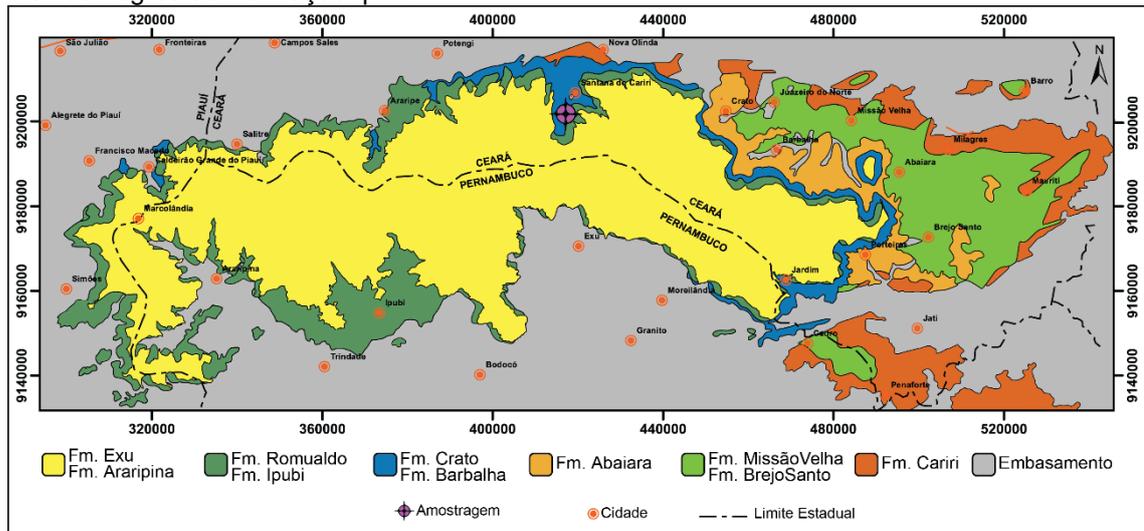
A Bacia do Araripe está localizada na Subprovíncia Transversal (BRITO NEVES *et al.*, 2000; SANTOS *et al.*, 2000), que faz parte da Província Borborema (Figura 03). Esta bacia possui uma área de aproximadamente 9.000 km² e recobre partes dos estados de Pernambuco, Ceará e Piauí. Destaca-se dentre as demais bacias interiores do Nordeste por sua extensão em área e amplitude cronoestratigráfica. O seu registro sedimentar é o mais completo dentre estas bacias interiores do Nordeste brasileiro, compreendendo as sequências Pré-rifte, Rifte e Pós-rifte relacionadas à evolução do Oceano Atlântico Sul (Figura 04; ASSINE, 2007; MATOS, 1999; NEUMANN, 1999; PONTE & PONTE-FILHO, 1996).

Figura 3 – Localização geotectônica das bacias do Araripe e de São Luís-Grajaú na Província Borborema.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 4 – Mapa geológico da Bacia do Araripe com a localização do ponto de amostragem dos folhelhos negros da Formação Ipubi.



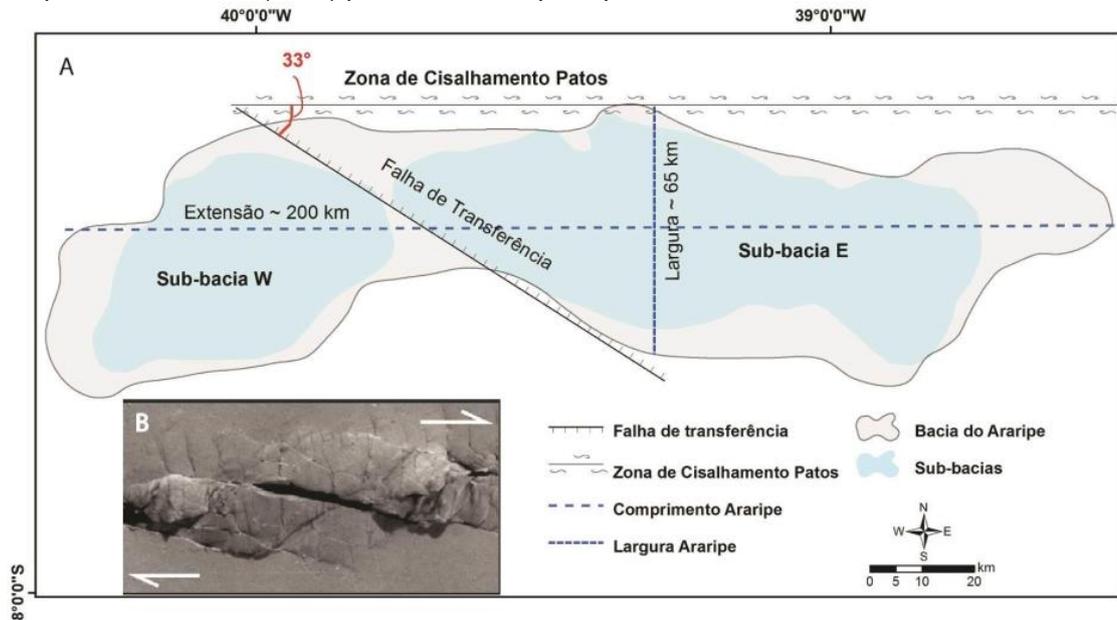
Fonte: modificado de Assine (2007).

A geometria e a evolução dessa bacia foram fortemente impulsionadas por estruturas do embasamento, as quais se instalaram durante a Orogênese Ediacarana/Cambriana (Brasiliano–Pan-Africano). Essas estruturas estariam relacionadas com as tensões acumuladas devido às faixas de dobramentos da Província Borborema que criaram esforços distensionais de direção WNW-ESE. Tais esforços foram suficientes para implantar as bacias interiores do Nordeste (ASSINE, 1992; MATOS, 1992, 1999; PONTE & PONTE FILHO, 1996).

Em trabalho recente, Miranda (2015) propôs que a evolução tectônica da Bacia do Araripe ocorreu em duas fases tectônicas distintas: (i) rift *pull-apart* - formada em um ambiente de transtensão dextral; e (ii) rift puramente extensional. A partir de análises por meio de modelo digital do terreno e de anomalias gravimétricas residuais foi demonstrado que os principais *trends* dos lineamentos no interior da bacia sugerem uma trama que se comporta de forma semelhante à da deformação rúptil. Essa trama teria sido formada uma vez que a Bacia do Araripe se encontra delimitada pelas zonas de cisalhamento Patos e Pernambuco. No modelo proposto por Miranda (2015), a Zona de Cisalhamento Patos foi considerada como a principal estrutura responsável pela formação da Bacia do Araripe, uma vez que essa zona de cisalhamento é transcorrente dextral (Figura 05). Consequentemente, a Zona de Cisalhamento Patos também teria originado os depocentros caracterizados como romboédricos (sub-bacias W e E) por Miranda *et al.* (2014a). Além disso, essa zona de cisalhamento forma um ângulo de 33° com a falha de transferência NW-SE no interi-

or da bacia (Miranda, 2015). Tal valor é comumente observado em outras bacias *pull-apart* conhecidas pelo planeta (GURBUZ, 2010).

Figura 5 – A) Disposição geométrica e cinemática da Bacia do Araripe que sugerem que a mesma evoluiu tectonicamente como uma bacia *pull-apart*. B) modelo clássico proposto por Atmaoui et al. (2006) para uma bacia *pull-apart*.



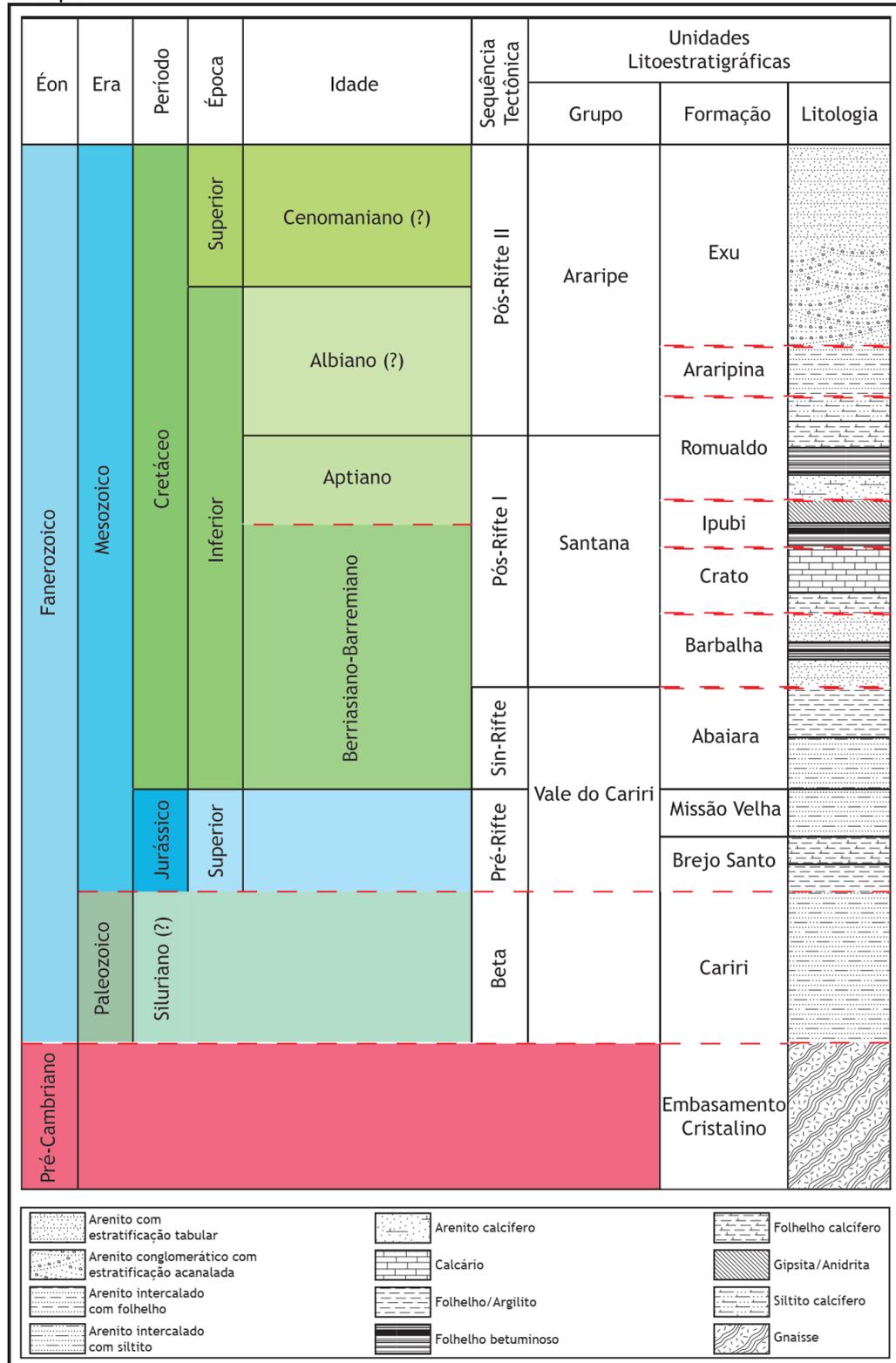
Fonte: Miranda (2015).

Baseando-se no poço AP-1-CE e em análise de campo/mapeamento foram propostas cinco fases tectono-sedimentares para a Bacia do Araripe (ASSINE *et al.*, 2014; NEUMANN, 1999; NEUMANN & ASSINE, 2015; PONTE & PONTE FILHO, 1996) em conjunto com estudos bioestratigráficos (ARAI & ASSINE, 2020) e geocronológicos (LÚCIO *et al.*, 2020), conforme descrito abaixo e representado na Figura 06:

- Tectono-sequência beta (Siluro-Devoniana): Se desenvolveu em região cratônica de grande estabilidade tectônica, composta pela Formação Cariri (arenitos médios a grossos, granodécrescentes - resultado de um sistema fluvial entrelaçado);
- Tectono-sequência pré-rifte (Tithoniano): Fase de subsidência regional em decorrência do adelgaçamento crustal, composta pelas Formações Brejo Santo (predominantemente pelitos – depositados em um sistema lacustre) e Missão Velha (arenitos grossos a finos e arenitos conglomeráticos - produto de um sistema fluvial);

- Tectono-sequência rifte (Berriasiano-Valanginiano): Formação de sistemas de grabens e semi-grabens típicos de rifte intracontinental, constituída pela Formação Abaiara (sucessão lacustre de arenitos descontínuos lateralmente intercalados em folhelhos calcíferos de coloração variegada);
- Tectono-sequência pós-rifte I (Barremiano-Aptiano): dominada por subsidência termal simples, associada a eventos erosivos e formada por: Grupo Santana: resultado de um sistema fluvio-lacustre composto por arenitos e folhelhos da Formação Barbalha; um sistema lacustre caracterizado por calcários laminados e margas da Formação Crato; um sistema marinho restrito composto por folhelhos negros e evaporitos sulfáticos da Formação Ipubi; arenitos, siltitos e pelitos verdes e avermelhados calcíferos da Formação Romualdo, inclusos em sequências marinhas rasas;
- Tectono-sequência pós-rifte II (Albiano(?)-Cenomaniano(?)): fase sag da bacia, composta pelas formações Araripina (ritmito, envolvendo siltito alaranjado e argilito arroxeadado) e Exu (arenito fluvial, médio a conglomerático).

Figura 6 – Carta cronoestratigráfica simplificada das sequências deposicionais da Bacia do Araripe.



Fonte: O Autor (2022).

2.1.1 A Formação Ipubi

Beurlen (1971) foi o primeiro autor a descrever a Formação Ipubi, colocando-a na categoria de membro devido à descontinuidade das camadas e a dificuldade de estabelecer os limites do pacote quando os evaporitos não estão presentes. Essa formação é representada por fácies evaporíticas no topo e por folhelhos negros na base, ricos em ostracodes não marinhos e fragmentos de vegetais carbonificados. Segundo interpretação de Neumann (1999) e Rojas (2009), um ambiente lacustre mais fechado teria sido a condição para a precipitação dos evaporitos.

A Formação Ipubi encontra-se, estratigraficamente, entre os subjacentes calcários lacustres da Formação Crato e os sobrejacentes arenitos calcíferos e argilitos marinhos da Formação Romualdo (PONTE & APPI, 1990; ASSINE, 1992, 2007; NEUMANN & CABRERA, 1999; ASSINE *et al.*, 2014; NEUMANN & ASSINE, 2015). Neste presente trabalho de qualificação de tese, adota-se a proposta estratigráfica de Neumann e Assine (2015), que alterou o *status* estratigráfico das unidades Ipubi e Santana para “Formação” e “Grupo”, respectivamente, com base na presença de exposições subaéreas regionalmente reconhecidas, que separam as três unidades sedimentares descritas acima. A Formação Ipubi compreende um folhelho negro com até 5 m de espessura associado à sequência evaporítica (gipsita e, subordinadamente, anidrita – 12-30 m de espessura), depositado durante a sequência tectônico-sedimentar pós-rift fase I (Grupo Santana) de Bacia do Araripe (NEUMANN & ASSINE, 2015; FABIN *et al.*, 2018).

Na região nordeste da bacia, a Formação Ipubi recobre os calcários da Formação Crato ou unidades de fases tectônico-sedimentares mais antigas (Cretáceo Inferior) da bacia (NEUMANN & CABRERA, 1999; ASSINE *et al.*, 2014; FABIN *et al.*, 2018). Por outro lado, nos limites mais à sudoeste da bacia, esta formação se sobrepõe às unidades do embasamento pré-cambriano (3,4-2,1 Ga; SILVA *et al.*, 1997; FETTER ET AL., 2000; SATO *et al.*, 2012). Nesta região, os folhelhos negros da Formação Ipubi são caracterizados por folhelhos físseis negros pretos a cinzas, argilitos laminados cinzas, folhelhos negros intercalados com margas de coloração clara, ricos em ostracodes, com veios preenchidos por gipsita primária e, por vezes, piritizados (ASSINE *et al.*, 2014; GOLDBERG *et al.*, 2019; LÚCIO *et al.*, 2020). Regionalmente, no meio da sequência de evaporitos, pode-se observar uma discordância

sub-horizontal (SOUZA NETO *et al.*, 2013), que é preenchida por sucessão (40-60 cm de largura) composta, de baixo para cima, por argilitos esverdeados, margas laminadas, folhelhos negros, com veios de gipsita primária (SOUZA NETO *et al.*, 2013; ASSINE *et al.*, 2014; GOLDBERG *et al.*, 2019). Observações petrográficas detalhadas e análises de XRD indicam que os folhelhos negros são predominantemente compostos de minerais de argila (essencialmente illita-esmectita), calcita, feldspato potássico, quartzo e por minerais acessórios (celestita, apatita e sulfetos; SOUZA NETO *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2016).

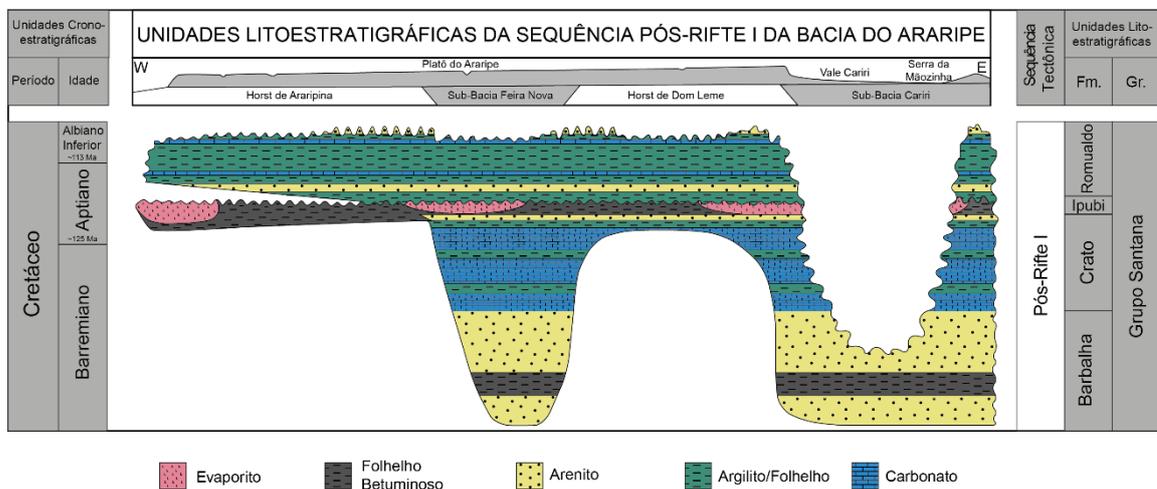
Lima (1978) e Silva (1983) postulam que os evaporitos representam corpos descontínuos lenticulares que gradam lateralmente para folhelhos e estão distribuídos por toda bacia. Silva (1986) indicou a presença de uma discordância, marcada por uma superfície de carstificação que marca a superfície das camadas de evaporitos e por uma brecha estromatolítica, que estão presentes, principalmente, na borda nordeste da bacia. Silva (1988) também sugeriu que a gipsita se apresenta sob a forma laminada primária com cristais colunares, sendo que a gipsita secundária é representada pelas variedades alabastro, rosetas de selenita, nodular e a fibrosa, esta constituindo a última geração, sendo produto de recristalização durante processos de diagênese e comumente preenchendo fraturas nos folhelhos negros.

Silva (1975) observou a presença de *Darwinula* nos argilitos que preenchem fraturas nos evaporitos e, associada ao último nível de *Darwinula*, o mesmo autor evidenciou a presença de um único *girogonito* de *Charophyta*. Baseado na presença destes micro fósseis foi proposta uma associação *Darwinula-Charophyta* para as formações Crato, Ipubi e Romualdo. Essas mesmas espécies de ostracodes e palinóforos foram encontradas por Neumann (1999), Silva (1975) e Silva Telles & Vianna (1990) que sugeriram o intervalo Aptiano-Albiano para a deposição da Formação Ipubi.

Coimbra *et al.* (2002), realizou estudo bioestratigráfico nos depósitos do Cretáceo Inferior da Bacia do Araripe e constatou que há um longo hiato entre as biozonas *Paracypridea obovata obovata* (NRT-005) e *Limnocythere? troelsenii* (NRT-010), que coincide com o intervalo entre os andares locais Rio da Serra e Alagoas (145–112 Ma). No entanto, micro fósseis (ostracodes e palinóforos) que ocorrem no Grupo Santana sugerem que as formações Ipubi e Romualdo se encontram no intervalo Aptiano-Albiano (100,5-121,4 Ma; COHEN *et al.*, 2022).

Percebe-se que as datações relativas obtidas para a Formação Ipubi indicam que a mesma se encontra em um considerável intervalo de tempo (100,5-121,4 Ma). De forma a contribuir com a precisão e acurácia da idade da deposição dessa unidade sedimentar, Lúcio *et al.* (2020) propuseram, a partir do sistema isotópico Re-Os, a primeira datação absoluta dos folhelhos negros da Formação Ipubi. De acordo com esses autores, essas rochas depositaram-se em $122,61 \pm 3,5$ Ma (Barremiano Superior-Aptiano Inferior). Dessa forma, os autores sugerem que todo o Grupo Santana (formações Barbalha, Crato, Ipubi e Romualdo) depositou-se no intervalo Barremiano-Albiano (Figura 07).

Figura 7 – Carta estratigráfica do Grupo Santana (sequência pós-rifte I), Bacia do Araripe.



Fonte: modificado de Lúcio *et al.* (2020).

Com relação ao sistema deposicional em que os folhelhos da Formação Ipubi foram depositados, há uma divergência entre pesquisadores se há ou não influência marinha. A primeira evidência de influência marinha nos folhelhos da Formação Ipubi foi obtida por Lima (1978). Esse autor encontrou foraminíferos da espécie *Rhodonascia Bontei* (com carapaça essencialmente quitinosa) que, segundo Reyre (1966), são exclusivamente marinhos. Posteriormente, Arai (2012) realizou novas análises em amostras provenientes de minas de gipsita do Polo Gesseiro do Araripe, constatando que os folhelhos negros foram depositados em ambiente marinho devido à ocorrência de palinoforaminíferos (testas quitinosas de microforaminíferos) do tipo trocospiral, de parede lisa e uniforme, derivados de espécies pertencentes à Subordem *Rotaliina*, que são exclusivamente marinhas.

Vários estudos já foram realizados sobre os folhelhos negros da Formação Ipubi, quanto as suas características geoquímicas, (e.g. biomarcadores, pirólise

Rock-Eval, Carbono Orgânico Total (COT), termogravimetria, isótopos) por diversos pesquisadores (Tabela 01; e.g. CASTRO, 2015; DELGADO, 2012; LÚCIO *et al.*, 2016, 2020; MOURA *et al.*, 2016a, 2016b; SILVA *et al.*, 2014; SILVA, 2015; SOUZA NETO *et al.*, 2013a, 2013b).

Tabela 1 – Principais trabalhos abordando a geoquímica dos folhelhos negros e evaporitos da Formação Ipubi.

Continua

Autores	Amostra Analisada	Técnica Analítica	Resultados mais relevantes
Delgado (2012)	Rocha Total; Betume; Querogênio	COT ¹ Pirolise <i>Rock Eval</i> DRX ² Cromatografia Líquida em Coluna GC-MS ³	COT= 0,401–25,694 % Querogênio do Tipo I. Amostras imaturas termicamente. Padrão de distribuição de <i>n</i> -alcanos: ambiente lacustre.
Souza Neto <i>et al.</i> (2013a, 2013b)	Rocha Total; Querogênio	COT ¹ DRX ² XRF ⁴	Baixo teor de fósforo orgânico = ambientes anóxicos lacustres. BaO (> 2 %): indicador de elevada paleoprodutividade.
Silva (2015)	Betume	Cromatografia Líquida GC-MS ³	Rocha termicamente imatura. Matéria orgânica originada principalmente de fitoplâncton (lacustre ou marinho) e com contribuição menor de vegetais superiores. Paleoambiente lacustre, anóxico e hipersalino.

Fonte: O Autor (2022).

1: Carbono Orgânico Total; 2: Difractometria de Raio-X; 3: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas; 4: Fluorescência de Raio-X; 5: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; 6: *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*; 7: *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*; 8: EDXRF; 9: Delta XP, 10: TIMS; Pr/Fi: razão pristano/fitano.

Tabela 1 – Principais trabalhos abordando a geoquímica dos folhelhos negros e evaporitos da Formação Ipubi.

Continuação

Autores	Amostra Analisada	Técnica Analítica	Resultados mais relevantes
Lúcio <i>et al.</i> (2016a)	Betume	Cromatografia Líquida em Coluna FTIR ⁵	Presença de hopenos indicando baixo grau de maturação. Matéria orgânica possivelmente ainda em estágio diagenético.
Moura <i>et al.</i> (2016a, 2016b)	Rocha Total	XRF ⁴ ICP-MS ⁶ ICP-OES ⁷	Os sedimentos que constituem esses folhelhos são provenientes de rochas com composição félsica ou ácida à intermediária. ETR _{leves} > ETR _{pesados} , demonstra uma fonte de origem crustal. Origem detrítica para o SiO ₂ e diagenética para CaO. Anomalia negativa de Cério, que pode sugerir um ambiente marinho. Valores de Ce/Ce* (-0,08–0,0) indicam condições anóxicas.
Lúcio <i>et al.</i> (2016b)	Rocha Total	EDXRF ⁸	Geoquímica elementar sugerindo que as amostras são mineralogicamente compostas por argilominerais, carbonatos, K-feldspato e quartzo; deposição entre épocas sazonais (úmidas e áridas) em condições marinhas anóxicas
Bobco <i>et al.</i> (2017)	Rocha Total	Delta XP ⁹	Sequência evaporítica depositada em condições marinhas.

Fonte: O Autor (2022).

1: Carbono Orgânico Total; 2: Difractometria de Raio-X; 3: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas; 4: Fluorescência de Raio-X; 5: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; 6: *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*; 7: *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*; 8: EDXRF; 9: Delta XP, 10: TIMS; Pr/Fi: razão pristano/fitano.

Tabela 1 – Principais trabalhos abordando a geoquímica dos folhelhos negros e evaporitos da Formação Ipubi.

Autores	Amostra Analisada	Técnica Analítica	Resultados mais relevantes
Castro <i>et al.</i> (2017)	Betume; Querogênio	COT ¹ Pirólise <i>Rock Eval</i> Cromatografia Líquida em Coluna GC-MS ³	COT= 17,2–28,6 %. Rocha termicamente imatura. Grande potencial gerador de hidrocarbonetos. Querogênio Tipo I. Matéria orgânica depositada em ambiente lacustre, anóxico e hipersalino. Matéria orgânica originada principalmente de fitoplâncton (lacustre ou marinho) e com contribuição menor de vegetais superiores. Evidências fornecidas pela distribuição de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides, presença do isoprenoide <i>i</i> -C ₂₅ , terpano tetracíclico C ₂₄ e gamacerano, razão metildibenzotiofeno, abundância dos esteranos C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ com predominância do C ₂₇ .
Lúcio <i>et al.</i> (2019)	Rocha Total	EDXRF ⁸	Sucessão de folhelhos negros depositaram em condições redutoras. Elementos traço residem em frações sulfetadas (fácies euxínica) e orgânicas (fácies não-euxínica).
Lúcio <i>et al.</i> (2020)	Rocha Total	TIMS ¹⁰	Datação absoluta Re-Os (122,61 ± 3,5 Ma). Deposição em condições marinhas estritamente restritas com influência de água doce.
Moura <i>et al.</i> (2020)	Rocha Total	Cromatografia Líquida GC-MS ³	Deposição em condições redutoras, hipersalinas e restritas. Matéria orgânica de origem marinha-transicional.
Lúcio <i>et al.</i> (2022)	Rocha Total	EDXRF ⁸	Deposição em condições subóxicas-anóxicas, restrito, salino e quente-úmida.

Fonte: O Autor (2022).

1: Carbono Orgânico Total; 2: Difratometria de Raio-X; 3: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas; 4: Fluorescência de Raio-X; 5: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; 6: *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*; 7: *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*; 8: EDXRF; 9: Delta XP, 10: TIMS; Pr/Fi: razão pristano/fitano.

No entanto, outros autores contestaram a proposta de que a deposição teria sido influenciada por ingressões marinhas e consideraram que o sistema deposicional associado à Formação Ipubi na verdade seria lacustre (ASSINE, 2007; NEUMANN, 1999; ROJAS, 2009). Entretanto, Assine *et al.* (2014) sugere que, devido à associação de fácies e geometria dos corpos evaporíticos dessa unidade, os evaporitos podem ter sido formados em planícies costeiras em ambiente de elevada aridez. Segundo esses autores, uma reconstrução paleogeográfica possível é o de ambientes subaquosos costeiros sem conexão com o mar, uma vez que essa mesma condição paleogeográfica é observada nas salinas existentes no sul da Austrália (WARREN & KENDALL, 1985). Recentemente, Lúcio *et al.* (2020) propuseram que os folhelhos negros da Formação Ipubi teriam se depositado em um ambiente marinho estritamente restrito influenciado por águas doces a partir dos elevados valores encontrados para $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial (1,75–2,05).

Silva (2003) afirmou que entre os três eventos tectônicos que afetaram a baía, o evento de deformação D2 pode ter sido o responsável pela deposição das fácies evaporíticas da Formação Ipubi devido a uma elevada concentração salina ocorrida com a diminuição do volume de água do lago. Almeida (2010) sugeriu a existência de um regime cinemático regional a partir da análise dos veios e fibras presentes no pacote de evaporito, caracterizado por compressão NE-SW e ENE-WS.

Os evaporitos da Formação Ipubi foram estudados por petrografia, difratometria de raios-X (DRX) e por microsonda eletrônica de varredura (MEV) indicando que a ocorrência de sulfatos (gipsita, anidrita e celestita), dolomita, calcita, pirita, jarosita e calcedônia são os minerais constituintes desses evaporitos, além de esmectita compondo a matriz (BOBCO *et al.*, 2017; FABIN *et al.*, 2018). De acordo com Fabin *et al.* (2018), a sucessão evaporítica é composta por três principais fácies: (i) gipsita bandada milimetricamente, amarroçada a acinzentada, com cristais de gipsita branca; (ii) gipsita homogênea, microcristalina/micronodular, marrom e cinza clara; (iii) gipsita com lâminas milimétricas de cristais de gipsita prismática, cinza, branca, amarela ou amarronzada. Além da ocorrência de gipsita, lentes maciças e nódulos de anidrita ocorrem cortando as camadas de gipsitas.

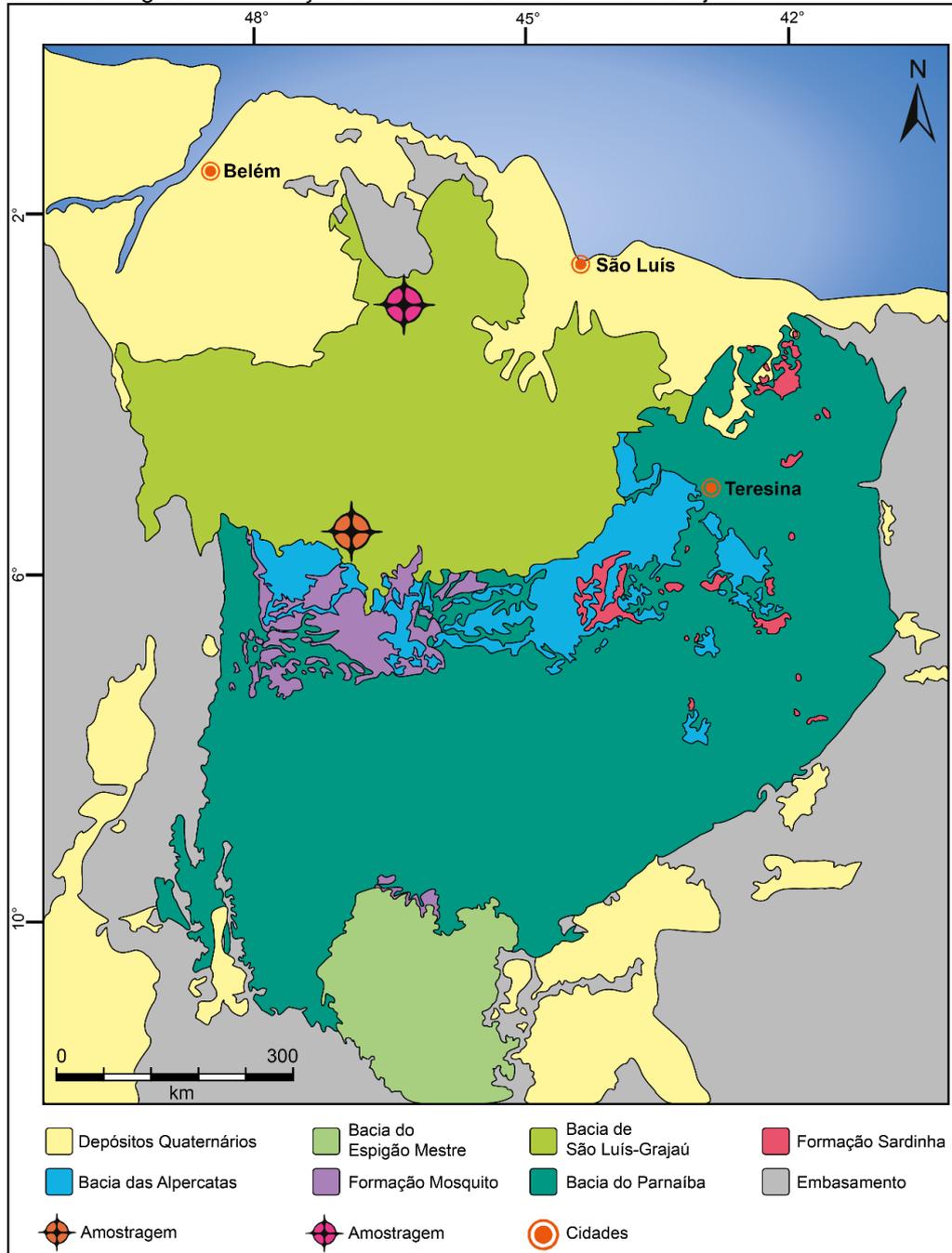
Bobco *et al.* (2017) realizou análise isotópica por meio de O e S sugerindo que as assinaturas isotópicas positivas de $\delta^{34}\text{S}$ (10,27–17,99 ‰) e de $\delta^{18}\text{O}$ (7,72–

13,30 ‰) indicam composição marinha para a salmoura que gerou os depósitos e que a precipitação ocorreu a partir de salmouras com elevada salinidade, evaporação e temperatura, respectivamente. Além disso, os valores citados acima também sugerem que os evaporitos da Formação Ipubi precipitaram e evaporaram-se de um único corpo d'água, uma vez que os autores não relataram feições de bordas de bacia nem em afloramento, nem em lâmina petrográfica. A partir de relações de campo e do uso de estratigrafia de sequências, Fabin *et al.* (2018) propõem que a sequência evaporítica teria iniciado a sua precipitação devido à estagnação do nível do lago (trato de lago alto) e ao aumento das condições áridas, que influenciaram a formação de *sabkhas* costeiros/salinas em corpos isolados culminando na deposição de camadas descontínuas de gipsita e anidrita.

2.2 BACIA DE SÃO LUÍS-GRAJAÚ

A Província do Parnaíba localiza-se sobre a Formação Riachão e o Grupo Jaibaras (VAZ *et al.*, 2007) e ocupa uma área de aproximadamente 600.000 km² recobrando parte dos estados de Pará, Maranhão, Tocantins, Bahia e Piauí (PEDREIRA DA SILVA *et al.*, 2003). Esta província abrange quatro bacias sedimentares com gêneses distintas: Grajaú, Espigão Mestre, Alpercatas e do Parnaíba (GÓES, 1995). Entretanto, a Bacia do Grajaú é considerada uma continuidade ao sul da Bacia de São Luís, por esse motivo tem sido renomeada como Bacia de São Luís-Grajaú (GÓES & ROSSETTI, 2001), a qual compreende uma área de 150.000 km² (PAZ & ROSSETTI, 2006) e localiza-se em grande parte no estado do Maranhão e em uma pequena porção no estado do Pará (Figura 08).

Figura 8 – Mapa geológico da Província Parnaíba com a localização da amostragem dos folhelhos negros da Formação Codó na Bacia de São Luís-Grajaú.



Fonte: modificado de Góes (1995), Pedreira da Silva *et al.* (2003).

Durante a abertura do Oceano Atlântico Sul, a tectônica da Província da Parnaíba sofreu modificações intensas devido à falhamentos, que causaram o soerguimento e subsidência de uma extensa área dando origem à Bacia de São Luís-Grajaú (SOARES JUNIOR *et al.*, 2008). A principal feição soerguida é denominada de Arco Ferrer-Urbano Santos, que, até o Albiano, era a barreira que separava as sub-bacias de São Luís e Grajaú (GÓES & ROSSETTI, 2001).

Sua sequência sedimentar encontra-se disposta em três fases: Pré-rifte, Rifte e Drifte (Figura 09); que estão associadas à abertura do Oceano Atlântico Sul e na formação de um rifte intracontinental – alongado no sentido WNW-ESE –, que se desenvolveu ao longo da Margem Equatorial Brasileira, e encontra-se depositada sobre o embasamento Paleozoico e Mesozoico da Província do Parnaíba, assim como rochas pré-cambrianas do Cráton São Luís/Cinturão Orogênico Gurupui (GÓES & ROSSETTI, 2001; ROSSETTI E GÓES, 2003; PAZ *et al.*, 2005; SOARES JUNIOR *et al.*, 2008):

- Pré-rifte (Neoalbio-Eoalbio): representado por um adelgaçamento crustal e consequente depressão em lenta subsidência; composto pelas formações Grajaú e Codó, que representam a Sequência S1 – arenitos, folhelhos e, subordinadamente, calcários e evaporitos, depositados em ambientes marinho raso, lacustre e flúvio/deltaico;
- Rifte (Eoalbio-Mesoalbio): caracterizado pela formação de uma zona de descolamento basal, que causou um intenso processo de falhamento; representado pelos depósitos da Sequência S2, incluindo a parte da basal da Unidade Indiferenciada – sedimentos arenosos e argilosos depositados em ambientes marinho raso e flúvio/deltaico;
- Drift (Mesoalbio-Neocretáceo): associado à deriva continental e pela consequente ampliação do fundo oceânico; representado pela porção superior da Unidade Indiferenciada e pelas formações Alcântara e Cajupe – compostos por argilitos e arenitos depositados em vales estuarinos incisos –, caracterizando a Sequência S3.

Figura 9 – Carta cronoestratigráfica simplificada da Bacia de São Luís-Grajaú.

Éon	Era	Período	Época	Idade	Sequência Tectônica	Unidades Litoestratigráficas					
						Grupo	Formação	Litologia			
Fanerozoico	Cenozoico	Qt			Margem Passiva		Pós-Barreiras				
		Neógeno	Mioceno	Superior			Barreiras Sup.				
				Inferior			Barreiras Inf.				
									Pirabas		
	Mesozoico	Paleógeno (?)				Drifte (S3)	Itapecuru	Cujupe			
								Alcântara			
		Cretáceo	Superior				Rifte (S2)		Indiferenciada		
									Cenomaniano		
			Inferior				Pré-Rifte (S1)			Codó	
										Aptiano	
Proterozoico							Grajaú				
							Embasamento Cristalino				

	Arenito		Calcário		Gipsita/Anidrita
	Arenito conglomerático		Folhelho/Argilito		Siltito
	Arenito calcífero		Folhelho intercalado com siltito calcífero		Rocha Ígnea
	Arenito intercalado com Argilito		Folhelho Betuminoso		

Fonte: O Autor (2022).

2.2.1 A Formação Codó

Na Bacia de São Luís-Grajaú, a Formação Codó – composta por folhelhos negros, anidrita e margas intercaladas com arenitos (LIMA *et al.*, 1994; REIS & CAPUTO, 2007) – representa a Sequência S1 e encontra-se sobreposta à Formação Grajaú e sotoposta à Formação Itapecuru. O sistema deposicional das litologias das Formação Codó, na Bacia de São Luís-Grajaú ainda está em debate. Entretanto, Paz & Rosseti (2001) dividiram a formação em três associações de fácies: (i) a associação de fácies 1 – caracterizada por um depósito de lago central com ciclos de

raseamento; (ii) a associação de fácies 2 – representada por um depósito de um lago transicional com pouca influência da ação de ondas; e (iii) a associação de fácies 3 – interpretada como depósito de lago marginal com exposição subaérea e retrabalhamento por onda. Por outro lado, outros pesquisadores interpretam que os depósitos tenham se formado em um lago de água doce rasa (ROSSETTI *et al.*, 2004; PAZ & ROSSETTI, 2006; GONÇALVES *et al.*, 2006; BAHNIUK *et al.*, 2014), ou em um ambiente marinho anóxico epicontinental, que possibilitou a precipitação de evaporitos (anidrita e halita; ZALÁN, 2007).

Cunha *et al.* (2019) realizaram interpretações estratigráficas 1D e 2D de diversos poços na Bacia de São Luís-Grajaú que os levaram a individualizar o intervalo estudado em duas sequências deposicionais: sequência A (formações Grajaú e Codó) e sequência B (Formação Itapecuru). No que concerne à Formação Codó, os autores a identificaram como sendo parte do Trato de Sistema Transgressivo (TST), o qual é caracterizado por parassequências de raseamento ascendente e litologicamente composto por folhelhos negros e microlaminados, apresentando agregados de pirita, além de calcilutitos, calcarenitos e evaporitos (anidrita).

Paz & Rossetti (2006) detalharam petrograficamente os evaporitos da Formação Codó, separando-os em sete fácies: (i) gipsita *chevron*, (ii) gipsita/anidrita nodular/lenticular, (iii) gipsita fibrosa a acicular, (iv) gipsita mosaico, (v) brecha de gipsita/gipsarenito, (vi) gipsita/anidrita pseudo-nodular, e (vii) gipsita roseta. As fácies (i), (ii) e (iii) são primárias, a fácies (iv) foi formada substituindo as fases primárias, a fácies (v) foi formada por exposição subaéreas, a fácies (vi) foi originada a partir da mobilização de fluidos sulfatados sin- ou pós-soterramento e a fácies (vii) caracteriza a última fase dos evaporitos por ser resultado de fluidos intraestratais ou de fluidos meteóricos que agiram durante o intemperismo. A associação de fácies descrita acima é sugestiva de um ambiente deposicional característico de *sabkha*, uma vez que os evaporitos precipitaram em um lago raso que foi sofreu interrupções à medida que era submetido a exposições subaéreas periódicas (PAZ & ROSSETTI, 2005). Vale destacar que a precipitação dos evaporitos da Formação Codó na Bacia de São Luís-Grajaú ocorreu de forma diferenciada em duas regiões: (i) nos arredores da cidade de Codó-MA, os evaporitos (e litologias associadas – folhelhos negros e carbonatos) precipitaram em um sistema lacustre raso em condições redutoras e hipersalinas; (ii) em torno da cidade de Grajaú-MA, a precipitação aconteceu em um

ambiente lacustre marginal salino, com influência marinha, em condições óxicas (ROSSETTI *et al.*, 2004).

Dentre os estudos abordando a geoquímica dos folhelhos negros da Formação Codó (Tabela 02), destacam-se aqueles que utilizam biomarcadores, pirólise Rock-Eval e isótopos estáveis (*e.g.*, SOUSA *et al.*, 2019; GONZALEZ *et al.*, 2020; BASTOS *et al.*, 2020). Nesses trabalhos, os folhelhos negros são caracterizados como termicamente imaturos, depositados sob condições anóxicas (porção inferior) a óxicas (porção superior), hipersalinas e em sistema lacustre restrito com influência marinha periódica.

Tabela 2 – Principais trabalhos abordando a geoquímica dos folhelhos negros da Formação Codó, Bacia de São Luís-Grajaú.

Autores	Amostra Analisada	Técnica Analítica	Resultados mais relevantes
Bastos <i>et al.</i> (2014)	Betume Rocha Total	COT, ST, CGMS, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, Pirólise <i>Rock Eval</i>	Influência marinha Hipersalinidade
Bastos <i>et al.</i> (2020)	Betume Rocha Total	COT, CGMS, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$, Pirólise <i>Rock Eval</i>	Corpo d'água estratificado Hipersalinidade Influência marinha Influência não-marinha
Gonzalez <i>et al.</i> (2020)	Betume Rocha Total	CGMS, COT, ST	Hipersalinidade Influência não-marinha Influência marinha Condições anóxicas-óxicas
Bastos <i>et al.</i> (2022)	Betume Rocha Total	CGMS, Pirólise <i>Rock Eval</i> , $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$	Hipersalinidade Influência não-marinha Influência marinha

Fonte: O Autor (2022).

A Formação Codó vem sendo bem descrita a partir de estudos realizados na Província do Parnaíba. Rodrigues (1995) dividiu a formação em três sequências: (i) sequência evaporítica basal – composta por folhelhos negros e calcilitos na base, com folhelhos verdes e avermelhados com veios de calcita no topo; (ii) sequência média – caracterizada por calcilitos e folhelhos com gipsita intercalada na parte basal; e (iii) sequência superior – formada por folhelhoossilífero, marga acinzentada e arenitos quartzosos, com estratificação cruzada de baixo ângulo. Zalan (2007) di-

vidiu os depósitos dessa formação em três intervalos: Inferior – sendo predominantemente arenoso; Médio – caracterizado por folhelhos, carbonatos e evaporitos interdigitados; e Superior – composto por folhelhos, arenitos, evaporitos e carbonatos. Os dois primeiros intervalos representam o primeiro ciclo evaporítico da bacia, enquanto o intervalo Superior representa o segundo ciclo. Mendes (2007) separou a formação em duas sequências deposicionais: Inferior – sugestiva de condições redutoras, e Superior – indicativa de condições óxicas.

Condições *redox* (reduzidor-oxidante) foram sugeridas por estudo de biomarcadores realizado por Rodrigues (1995), que dividiu a formação em cinco unidades quimioestratigráficas: unidades 1 e 5 – intervalos siliciclásticos com baixo COT depositados em condições marinhas óxicas; unidade 2 – composta por margas, calcários e folhelhos intercalados depositados em condições hipersalinas redutoras com elevado COT; unidade 3 – folhelhos com elevado COT e Índice de Hidrogênio (IH), que indicam ambiente anóxico; e unidade 4 – caracterizada por calcários, margas e anidritas precipitadas em um ambiente óxico com baixo COT e matéria orgânica predominantemente terrestre (Tipo III). Essas mesmas unidades quimioestratigráficas foram identificadas por Bastos *et al.* (2014) a partir da análise de biomarcadores em poços que englobavam os folhelhos negros da Formação Codó. Entretanto, esses autores sugerem que a presença de *proxies* geoquímicos indicativos de ambiente marinho associado à hipersalinidade são factíveis com um modelo de golfo para a deposição dessa unidade sedimentar.

A presença da ecozona *Subtilisphaera* nos depósitos da Formação Codó é indicativa que os sedimentos se depositaram no intervalo Aptiano-Albiano, uma vez que a palinozona *Sergipea variverrucata* (P270) sugere deposição no Aptiano Superior e a palinozona *Complicatisaccus cearenses* (P280), deposição no Albiano Inferior (ANTONIOLLI, 2001; ANTONIOLLI & ARAI, 2002).

3 CONTEXTO GEOQUÍMICO

Neste capítulo é abordado um estado da arte sobre os métodos geoquímicos utilizados nesta tese de doutorado: isótopos radiogênicos Re-Os, isótopos estáveis de δC^{13} e δN^{15} , geoquímica orgânica e inorgânica.

3.1 GEOCRONOLOGIA Re-Os EM FOLHELHO NEGRO

A aplicação do sistema isotópico Re-Os tem permitido a acurada e precisa determinação da idade de deposição para folhelhos negros depositados em diversos ambientes deposicionais (*e.g.*, lacustre, flúvio-deltaico, marinho) devido a sua afinidade com a matéria-orgânica.

3.1.1 O Sistema Isotópico Re-Os

O sistema isotópico Re-Os é baseado no decaimento β de um dos isótopos de Re (^{187}Re), originando, em seu lugar, um isótopo de Os (^{187}Os), com meia vida de cerca de 42,3 Ga e constante de desintegração de $1,64 \times 10^{-11}$ anos $^{-1}$ (LINDNER *et al.*, 1989).

Ambos os elementos possuem afinidades calcófilas, siderófilas e organófilas, o que faz do sistema Re-Os uma ferramenta geocronológica e isotópica distinta dos sistemas isotópicos que usam elementos litófilos (*e.g.*, Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb) potencialmente fornecendo informações que são complementares àquelas reveladas por esses sistemas (ALLÈGRE & LUCK, 1980; CARLSON, 2005; DICKIN, 2005). O comportamento organofílico, ou seja, a afinidade por compostos orgânicos é uma característica bastante peculiar, uma vez que os outros métodos geocronológicos (*e.g.*, Sm-Nd, Rb-Sr, Lu-Hf) são realizados por elementos litófilos que possuem afinidade inorgânica (SELBY *et al.*, 2006; SELBY & CREASER, 2005a, 2005b).

O Rênio possui dois isótopos naturais, ^{185}Re (37,4 %) e ^{187}Re (62,6 %), sendo o primeiro estável e o segundo decai por emissão β para ^{187}Os . O elemento Ósmio possui sete isótopos naturais sendo que ^{186}Os e ^{187}Os são derivados do decaimento de ^{190}Pt e ^{187}Re respectivamente (DICKIN, 2005).

Esses elementos foram concentrados quase que exclusivamente no núcleo durante a diferenciação geoquímica do planeta, com menor acumulação no manto e na crosta (DICKIN, 2005). Pelo fato de o Ósmio ser um elemento compatível durante a diferenciação do manto, ele ficou retido no manto residual, enquanto o Rênio, elemento incompatível, foi removido na fusão do manto. Devido a essas características, o Os é geralmente empobrecido na crosta e o Re é ligeiramente enriquecido, apresentando altas razões Re/Os (DICKIN, 2005). O fracionamento, tanto do isótopo pai (^{187}Re) quanto do filho (radiogênico: ^{187}Os) durante a fusão do manto e o subsequente crescimento radiogênico do ^{187}Os permitem a utilização do sistema Re-Os como uma ferramenta geocronológica capaz de determinar idades de fenômenos/eventos extremamente antigos e jovens (poucos milhões de anos) devido à longa meia-vida do Re (42,3 Ga; DICKIN, 2005).

Nos sistemas isotópicos, a composição isotópica mensurada é geralmente comparada com o reservatório mantélico através do tempo geológico, a semelhança do que ocorre nos sistemas Sm-Nd e Rb-Sr. O ósmio radiogênico (^{187}Os) é normalizado para ^{188}Os e a composição radiogênica isotópica apresenta razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (SHIREY & WALKER, 1995).

Os reservatórios do manto e crosta possuem composições isotópicas distintas e podem ser determinadas pelo parâmetro petrogenético de Os (γOs ; HIRT *et al.*, 1963 *apud* DICKIN, 2005). Este é determinado pela expressão:

$$\gamma\text{Os} = \left\{ \left[\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{amostra}(i)} \div \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{manto}(i)} \right] - 1 \right\} \times 100$$

onde $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{amostra}(i)}$ representa a razão corrigida a partir da idade da amostra. Dessa forma, a composição isotópica das amostras é comparada com a composição do manto de mesma idade.

A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do manto para qualquer idade pode ser calculada pela equação:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(t)} = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(i)} + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}} (e^{\lambda(4.588\text{E}9)} - e^{\lambda t})$$

o qual define a evolução do manto (*Chondritic Uniform Reservoir* - CHUR) da Terra em termos de Re-Os (HIRT *et al.*, 1963 *apud* DICKIN, 2005).

Para calcular o γ Os e a idade modelo é necessário determinar a inclinação da reta que define o crescimento do ^{187}Os no manto como resultado do decaimento do Re. Dessa forma devem-se seguir três parâmetros:

1. A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial do manto ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(i)}$);
2. A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do manto hoje ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(t=0)}$);
3. A razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ do manto.

A razão inicial do manto foi obtida através de várias análises de siderólitos (meteoritos compostos por uma liga de ferro-níquel) datadas em 4,56 Ga e intervalo de 0,09524 a 0,09604 (CHEN *et al.*, 1998). Em geral, é utilizado com maior frequência o valor de 0,09531, determinado pelos siderólitos identificados como IIIA (SHIREY & WALKER, 1998).

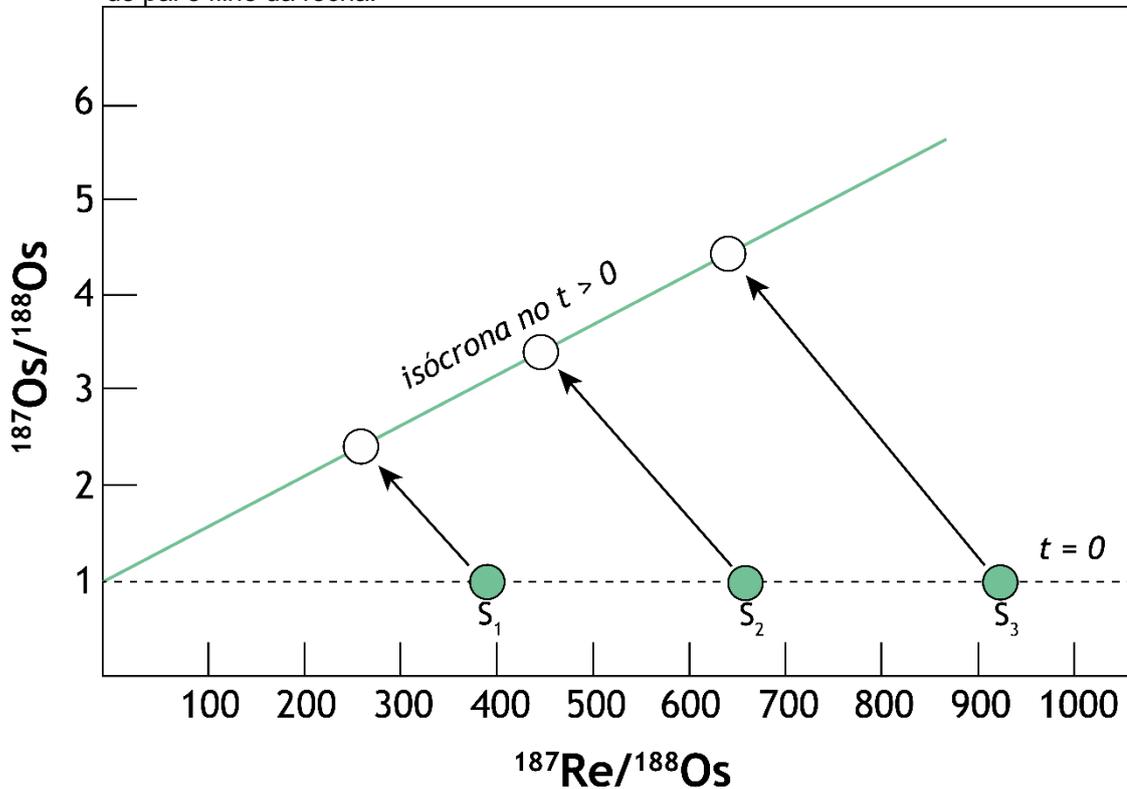
As estimativas para $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(t=0)}$ foram determinadas através das razões de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ obtidas em meteoritos condríticos com valores de 0,1262–0,1286 (WALKER *et al.*, 2002). Com a utilização dos dados citados, as razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ são calculadas resultando nos valores 0,40186 (SHIREY & WALKER, 1998) e 0,4353 (MEISEL *et al.*, 2001).

A partir de análises de Re-Os junto à aplicação da técnica da isócrona mineral ou rocha total, pode-se obter a idade, bem como o Os inicial, utilizando-se a fórmula:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{medido}} = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{(i)} + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} \times (e^{\lambda t} - 1)$$

O método da isócrona para folhelhos negros requer selecionar um grupo de amostras que sejam (i) cogenéticas; (ii) homogêneas em sua composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{(i)}$; (iii) isotopicamente fechadas – em relação às perdas/ganhos dos isótopos pais/filhos -, onde tenha ocorrido o decaimento de ^{187}Re para ^{187}Os ; e (iv) heterogêneas em relação à razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$. Uma vez satisfeitas os pré-requisitos acima, uma relação linear entre $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ é obtida (Figura 10). As medidas de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de cada amostra (S1, S2, S3 etc.) forma uma linha reta, que possui uma inclinação referente à idade de disposição da rocha rica em matéria orgânica (RAVIZZA & TUREKIAN, 1989).

Figura 10 – Arquétipo da isócrona do método Re-Os. Em $t = 0$ os pontos de amostra (S_1 , S_2 , S_3) têm a mesma razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_i$, representada pela linha tracejada que intersecta o eixo Y no ponto 1, e diferentes razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$. Em $t > 0$ os pontos alinham-se para formar uma reta definida como uma isócrona, que tem uma inclinação $(e^{\lambda t}-1)$ e uma intercepção Y ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_i$) no ponto 1. Os pontos em $t > 0$ são medidos num Espectrómetro de Massa de Ionização Térmica Negativa (NTIMS) e representam os isótopos atuais de pai e filho da rocha.



Fonte: modificado de Toma (2018)

3.1.2 Comportamento do Re-Os no Interior da Terra

Devido às características siderófilas, calcófilas e organófilas, Re e Os estão presentes em ppt na crosta continental superior (Re = 207 ppt, Os = 31 ppt), enquanto podem chegar a concentrações em ppb em fases metálicas e sulfetadas devido aos reservatórios núcleo-manto (DUBIN & PEUCKER-EHRENBRINK, 2015; SHIREY & WALKER, 1998). O enriquecimento de Re em relação ao Os no reservatório crustal está relacionado à diferença entre o comportamento de particionamento durante a fusão parcial do manto. Re é moderadamente incompatível com o manto, enquanto o Os é compatível (CARLSON, 2005). Durante a fusão parcial do manto, Re estará enriquecido na fase fundida e o Os na fase residual (CARLSON, 2005; SHIREY & WALKER, 1998).

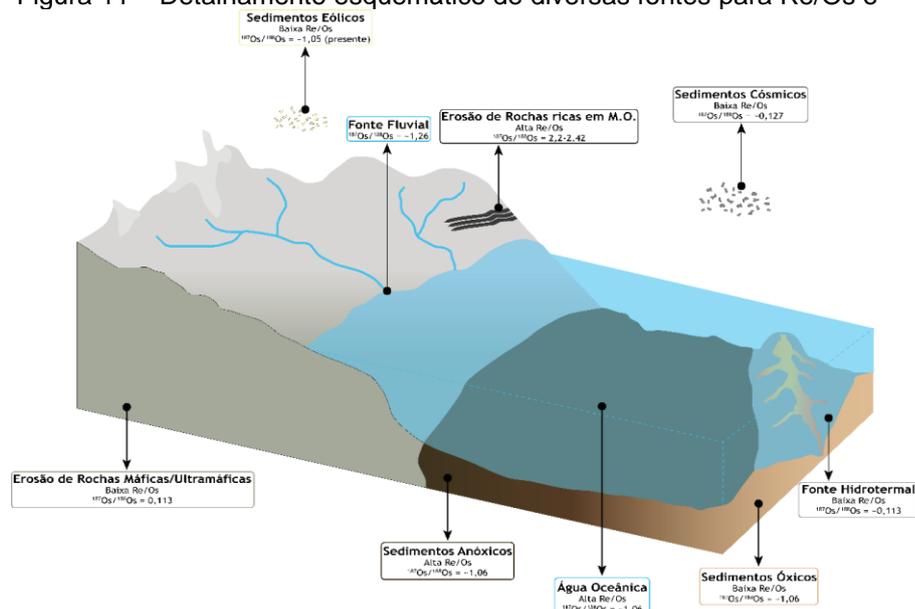
O fator de enriquecimento ($(\text{Re/Os})_{\text{amostra}} \div (\text{Re/Os})_{\text{manto}}$) para o fracionamento de Re/Os entre fases silicáticas foi calculado em torno de 300 para rochas toleíticas

e 100 para rochas graníticas – quando normalizadas ao manto peridotítico (ALLEGRE & LUCK, 1980). Entretanto, valores de 50, para crosta continental, e 0,4 para manto foram encontradas por Esser & Turekian (1993) e Shirey & Walker (1998). A junção do fracionamento com o decaimento de Re para Os resultou em um reservatório crustal radiogênico ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{(i)} = 1,26$), que é isotopicamente distinto daquele reservatório não-radiogênico mantélico ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{(i)}$ manto-empobrecido = 0,113; $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{(i)}$ manto-primitivo = 0,1296) (CARLSON, 2005; ESSER & TUREKIAN, 1993, SHIREY & WALKER, 1998).

3.1.3 Fonte Crustal de Re e Os

As principais fontes crustais (Figura 11) alóctones de Re e Os são provenientes crosta continental erodida ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1,26$), erosão de rochas ricas em matéria orgânica ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 2,2-2,42$), sedimentos eólicos ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1,05$), hidrotermalismo ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,113$), poeira cósmica ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,127$) e rochas máficas/ultramáficas erodidas ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,113$) (DUBIN & PEUCKER-EHRENBRINK, 2015; MEISEL *et al.*, 1996). Enquanto as fontes autóctones incluem depósitos de sulfetos ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,113$; HANNAH & STEIN, 2002), sedimentos ricos em matéria orgânica – sejam eles formados em ambiente redutor ou óxico – e reservatório oceânico. Sendo estes três últimos com composição semelhantes ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1,06$; COHEN, 2004; DUBIN & PEUCKER-EHRENBRINK, 2015; SHARMA *et al.*, 2000, PEUCKER-EHRENBRINK RAVIZZA, 2000).

Figura 11 – Detalhamento esquemático de diversas fontes para Re/Os e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$.



Fonte: modificado de Cohen (2004); Peucker-Ehrenbrink & Ravizza (2000); Strauss *et al.* (2013).

3.1.4 Composição Isotópica do Os nos Oceanos

A composição isotópica marinha do Os é controlada pelos vários influxos de Os para o ambiente marinho, que inclui fonte fluvial ([Os] = 295 kg/ano), fonte mantélica/cósmica ([Os] = 126 kg/ano), e fonte eólica ([Os] = 28 kg/ano) (LEVASSEUR *et al.*, 1999; PEUCKER-EHRENBRINK & RAVIZZA, 2000). Uma fonte predominantemente fluvial é observada a partir da composição isotópica moderna de Os (1,06). Espera-se, contudo, que a concentração de Os no oceano varie em escalas de tempo geológico que excedam o seu tempo de permanência no oceano (10-40 Ka), que será observável quando há apenas uma única fonte ou não. No caso de um evento geológico – rápida erosão continental, impacto de meteoritos ou erupção da Grande Província Ígnea –, poderá ter controle suficiente sobre a concentração de Os marinho, que ocasionará no registro isotópico nas rochas marinho (COHEN, 2004).

Contudo, é importante salientar que nem toda perturbação observável no sistema isotópico de Os é ocasionada por algum evento geológico. Isso pode ser percebido em rochas depositadas em ambientes anóxicos que controlam uma fração considerável de Re (70 %) e Os (10 %) na crosta continental superior que, quando erodida, irá afetar o sistema isotópico (DUBIN & PEUCKER-EHRENBRINK, 2015). Da mesma forma, as bacias sedimentares marinhas restritas podem registrar perturbações isotópicas de Os mesmo quando as entradas de Os para o oceano aberto se encontram numa homeostase (MCARTHUR *et al.*, 2008; POIRIER & HILLAIRE-MARCEL, 2011). Isto ocorre quando a adsorção de Re e Os da coluna d'água para os sedimentos perturba a composição isotópica de Os em bacias restritas, fazendo com que o registro dessa perturbação isotópica seja concentrado nas fácies ricas em matéria orgânica (MCARTHUR *et al.*, 2008).

Dessa forma, a fim de reconstruir um registo significativo de isótopos marinhos de Os, é necessário correlacionar diversos perfis quimioestratigráficos ao redor do globo para descartar a possibilidade de serem identificados excursões isotópicas de Os como eventos globais. Além disso, bacias restritas precisam de maior atenção pois podem comprometer a eficácia da datação Re-Os em rochas ricas em matéria orgânica devido às composições isotópicas de Os na coluna d'água estarem registradas no depósito sedimentar (MCARTHUR *et al.*, 2008; TURGEON *et al.*, 2007).

3.1.5 Re e Os em Rochas Ricas em Matéria Orgânica

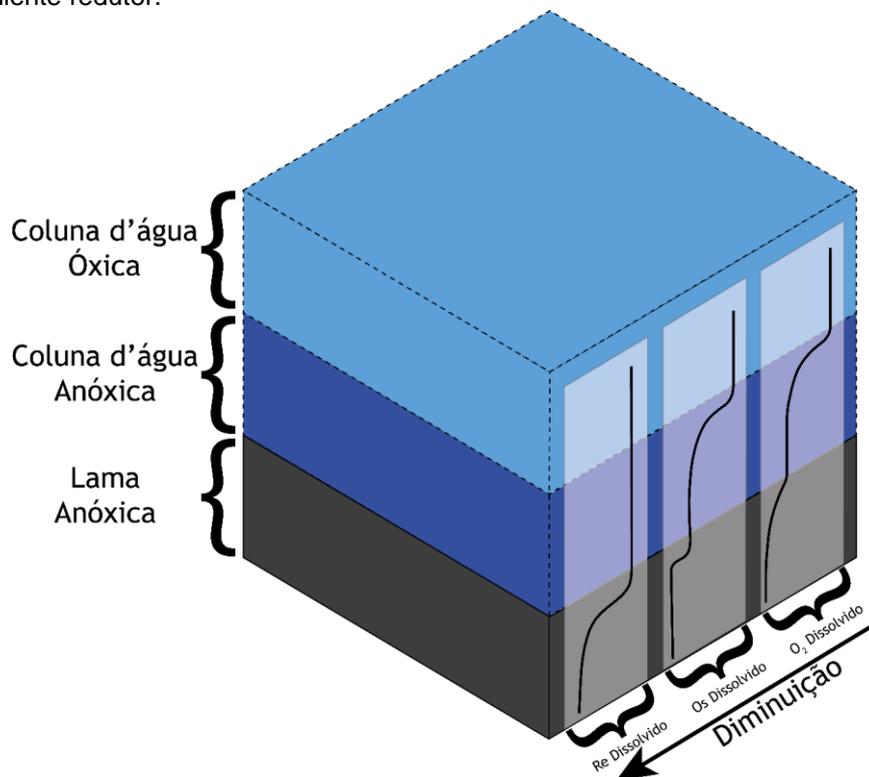
O Rênio em águas oceânicas consiste em uma mistura das fases particuladas e dissolvidas. Esta é a fração não reativa, o que faz com que decante no piso oceânico para formar o componente detrítico do Re ($Re_{det.} = 0,05-0,5$ ppb), enquanto aquela encontra-se na água do mar na forma de ReO_4^- e, portanto, é adsorvida pela matéria orgânica como Re(IV) para formar compostos hidrogenados (KOIDE *et al.*, 1986; MORFORD & EMERSON, 1999). Correlações positivas entre Re e Carbono Orgânico Total evidenciam a MO como a primeira fase a adsorver o Re hidrogenado (RAVIZZA & TUREKIAN, 1989; SELBY & CREASER, 2003). Entretanto, Re hidrogenado também pode ser adsorvido por pirita (WRIGHT, 2015).

Percebe-se que o Re está desigualmente distribuído nos sedimentos marinhos. As concentrações mais baixas de Re hidrogenado encontram-se nos sedimentos óxicos, tais como folhelhos, nódulos ou óxidos de Fe-Mn, e sedimentos pelágicos (KOIDE *et al.*, 1986; MORFORD & EMERSON, 1999). A concentração de Re em sedimentos óxicos é relatada como sendo $< 0,01$ ppb (quando comparado à concentração do Re da crosta continental superior), e, portanto, de fonte não-marinha. Contrariamente, as concentrações mais elevadas de Re hidrogenado encontram-se em sedimentos anóxicos – como rochas ricas em matéria orgânica (*e.g. black shale*), que são classificadas a partir de COT > 1 wt.% (KOIDE *et al.*, 1986). Consequentemente, para os sedimentos marinhos, as condições redox do ambiente é um fator discriminante para enriquecimento autigênico do Re.

O enriquecimento do sedimento anóxico em Re hidrogenado, no entanto, não é diretamente controlado pelas condições *redox* da coluna de água (Figura 12). A constatação de que o Re dissolvido está conservado na água do mar óxica e anóxica eliminou a hipótese de que a matéria orgânica em suspensão e/ou sedimentação sequestra quantidades consideráveis de Re hidrogenado da coluna de água antes da deposição do sedimento/matéria orgânica (ANBAR *et al.*, 1991; COLODNER *et al.*, 1993; RAVIZZA *et al.*, 1991). Em vez disso, o enriquecimento do Re ocorre provavelmente por difusão na interface água/sedimento ou abaixo dela, uma vez que o Re dissolvido nos poros é reduzido a um complexo orgânico insolúvel (CRUSIUS & THOMSON, 1999). O grau de redução de Re, contudo, é proporcional ao teor de O_2 dissolvido da água do poro e à taxa de oxidação do carbono orgânico (CALVERT & PEDERSON, 1993; COLODNER *et al.*, 1993; CRUSIUS *et al.*, 1996; MORFORD *et*

al., 2011). A presença de H₂S dissolvido exerce pouca influência sobre remoção de Re dissolvido das águas dos poros e a sua posterior adsorção por fases sulfetadas (CALVERT & PEDERSON, 1993; SUNDBY *et al.*, 2004). A remoção de Re dos poros em conjunto com a sua incorporação redutora em sedimentos ricos em matéria orgânica é provavelmente de forma lenta (SUNDBY *et al.*, 2004; YAMASHITA *et al.*, 2007). Isto, por sua vez, irá restringir a taxa de fluxo de Re em sedimentos ricos em matéria orgânica, que se estima variar entre 1,2-2,4 x 10⁻⁶ μmol/cm²/yr a 0,88 pmol/cm²/y (MORFORD *et al.*, 2011; SUNDBY *et al.*, 2004).

Figura 12 – Modelo conceitual da remoção de Re e Os dissolvidos pela água do mar ao longo do gradiente redutor.



Fonte: modificado de Toma (2018).

3.1.6 Aplicação em Folhelhos Negros

Devido às características geoquímicas do Rênio e do Ósmio, o sistema isotópico Re-Os difere dos outros sistemas isotópicos comumente utilizados (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Lu-Hf) pela característica de serem elementos calcófilos e siderófilos – fracionados em metais ou fases sulfetadas – enquanto os demais sistemas utilizam elementos litófilos e controlados por minerais silicáticos. Esses elementos (Re e Os) também formam compostos organometálicos e possuem alta afinidade com matéria

orgânica presente em folhelhos negros (SELBY *et al.*, 2007). Dessa forma, essas características permitem uma significativa aplicação do sistema isotópico Re-Os em uma larga escala de problemas geológicos, desde aqueles relacionados à petrogênese ígnea e geoquímica do manto-núcleo até intemperismo continental e isótopos de Os em água do mar. Além disso, ele também vem sendo utilizado para estudos geocronológicos de sulfetos, óxidos, folhelhos negros e óleos (COHEN *et al.*, 2000; FINLAY *et al.*, 2010; MCARTHUR *et al.*, 2008; ROONEY *et al.*, 2010; SELBY & CREASER, 2003; TURGEON *et al.*, 2007).

A aplicação do sistema Re-Os para datar rochas ricas em matéria orgânica foi pioneiramente realizada por Ravizza & Turekian (1989). Em seguida a técnica foi reavaliada pelos trabalhos de Creaser *et al.* (1991), Völkening *et al.* (1991), Cohen *et al.* (2000) e Creaser *et al.* (2002) utilizando melhorias analíticas e espectrometria de massas. Esses autores utilizaram o Tubo de Carius (SHEN *et al.*, 1996 e SHIREY & WALKER, 1995) ao invés da Fusão Alcalina (MORGAN & WALKER, 1989) para a digestão das amostras, uma vez que esta possui problemas com a alta reprodutibilidade dos *blanks* (material utilizado em laboratório para determinar se houve ou não contaminação durante os processos analíticos) de Re e Os, enquanto que o Tubo de Carius não necessita do uso de *blanks* devido sua vedação com maçarico (fazendo com que não haja volatilização do Os). Creaser *et al.* (1991) e Völkening *et al.* (1991) foram os pioneiros em utilizar o TIMS para analisar Re e Os ao invés dos já conhecidos Espectrômetro de Massa por Íons Secundários (*Secondary Ion Mass Spectrometry* - SIMS), Espectrômetro de Massa por Ionização por Ressonância (*Resonance Ionisation Mass Spectrometry* - RIMS) e Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* - ICP-MS).

Nos últimos anos, o uso do sistema isotópico Re-Os tem sido bastante frequente devido à sua característica de não apenas fornecer datação absoluta de rochas ricas em matéria orgânica, mas também indicar quando ocorreu a migração do óleo e as condições de oxidação-redução em que rochas geradoras se depositaram (FINLAY *et al.*, 2012; GEORGIEV *et al.*, 2011; MARQUES, 2012; ROONEY *et al.*, 2010, 2011; SELBY *et al.*, 2005, 2007, 2009; ZHU *et al.*, 2013).

3.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS EM FOLHELHO NEGRO

Rochas ricas em matéria orgânica podem ser investigadas a partir de análises isotópicas estáveis de δC^{13} e δN^{15} para auxiliar a identificar a origem da matéria orgânica e seu ambiente deposicional (MEYERS, 1994).

3.2.1 Isótopos Estáveis de Carbono Orgânico

Carbono, em condições marinhas, é geralmente adquirido a partir de bicarbonato dissolvido (HCO_3^-) e, em menor frequência, a partir de dióxido de carbono dissolvido (CO_2), enquanto as plantas terrestres obtêm o seu carbono principalmente do CO_2 atmosférico (CLARK, 2009). A matéria orgânica dos sedimentos marinhos é biosintetizada na zona fótica da coluna d'água ou transportada a partir de fontes não-marinhas (MEYERS, 1997; MEYERS et al., 2006). Em ambos os casos, fotossíntese irá, preferencialmente, incorporar ^{12}C ao invés de ^{13}C resultando em uma fonte de Carbono fracionado em torno de -20 ‰ (MEYERS, 1994; CLARK, 2009). A distinção isotópica entre fontes não-marinhas e marinhas resulta das diferentes fontes de carbono a partir das quais as plantas terrestres e o plâncton e algas marinhas adquirem Carbono. No caso das plantas terrestres C_3 , o Carbono é adquirido a partir do CO_2 atmosférico ($\delta^{13}C = -7$ ‰) e incorporado através do Caminho de Calvin dando à matéria orgânica produzida pelas plantas terrestres C_3 um valor médio de -27 ‰ (MEYERS, 1994). Por outro lado, plâncton e algas marinhas adquirem carbono a partir do bicarbonato dissolvido que, quando está em equilíbrio com a atmosfera, tem um valor $\delta^{13}C$ de cerca de 0 ‰ dando matéria orgânica produzido por plâncton marinho e algas um valor médio $\delta^{13}C$ de -20 ‰ (MEYERS, 1994). Essa diferença de 7 ‰ (entre fonte marinha e não-marinha) tem sido utilizada com sucesso para rastrear as fontes de matéria orgânica no oceano (MEYERS, 1994; MEYERS, 1997; TWITCHELL & MEYERS, 2002; LAMB et al., 2006; HOEFS, 2004). É importante ressaltar que esses valores podem ser comprometidos em regiões polares onde os valores $\delta^{13}C$ de algas marinhas chegam a -28 ‰ – uma vez que a água mais fria pode conter mais CO_2 dissolvido, que permite uma maior diferenciação isotópica por parte das algas (MEYERS, 1997).

3.2.3 Isótopos Estáveis de Nitrogênio Orgânico

O sistema de isotópico de Nitrogênio pode ser utilizado para determinar a fonte de matéria orgânica nos sedimentos marinhos a partir da identificação dos sinais isotópicos das plantas terrestres e do plâncton e algas marinhas de onde os diferentes organismos adquirem o seu Nitrogênio como nutriente (MEYERS, 1997). Cerca de 99 % do Nitrogênio do planeta Terra existe na atmosfera ou no oceano como gás N_2 ($\delta^{15}N = \sim 0 \text{ ‰}$) (HOEFS, 2004). O N_2 , contudo, é inerte e biologicamente disponível tanto para a vida vegetal, como animal. O processo chamado fixação de Nitrogênio capta N_2 e converte-o em formas de nitrogênio biologicamente utilizáveis, como a amônia (NH_3), que é rapidamente transformada em amônio (NH_4^+). Estes produtos são, por sua vez, utilizados num processo de oxidação em várias etapas chamado nitrificação que é mediado por vários organismos autróficos (MEYERS, 1994; MEYERS, 1997). A primeira etapa envolve a oxidação por nitrossomas (conversão de NH_4^+ a NO_2), enquanto a segunda envolve a oxidação por nitrobactérias (conversão de NO_2 a NO_3^-). A desnitrificação, por outro lado, é capaz de reduzir as moléculas de nitrogênio de volta para a atmosfera (ou oceanos) como N_2 (HOEFS, 2004; LENG, 2006). O plâncton marinho possui o sinal isotópico de nitrato dissolvido ($\delta^{15}N = \sim 4,8 \text{ ‰}$) enquanto as plantas terrestres C_3 , o valor atmosférico de N_2 ($\delta^{15}N = 0$ a 1 ‰) (MEYERS, 2006; SIGMAN *et al.*, 2000; ALTABET & FRANÇOIS, 1994). Contudo, uma variedade de condições pode alterar estes valores isotópicos “normais”. A desnitrificação da matéria orgânica em águas óxicas pode libertar ^{14}N como gás N_2 deixando a coluna d’água enriquecida em ^{15}N e elevando o valor de $\delta^{15}N$ para 7-10 ‰. Da mesma forma, o valor de $\delta^{15}N$ marinho pode ser reduzido para -4-1 ‰ devido à utilização de N_2 dissolvido por cianobactérias fixadoras de nitrogênio (MEYERS, 1994; MEYERS, 1997). Diagênese também pode elevar os valores de $\delta^{15}N$ em 1-3 ‰ através da liberação de NH_4^+ isotopicamente leve. Se isto vier a acontecer no fundo do mar, contudo, o NH_4^+ é frequentemente adsorvido por argilominerais deixando o sinal isotópico “normal” (SIGMAN *et al.*, 2000; FREUDENTHAL *et al.*, 2001; JUNIUM & ARTHUR, 2007).

3.3 GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAR EM FOLHELHO NEGRO

A técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) vem sendo utilizada desde a aplicação por Tung (2004) e Rimmer (2004) em folhelhos negros marinhos em Hong

Kong e no Estado de Kentucky (EUA), respectivamente. Entretanto, com as novas calibrações feitas por Rowe *et al.* (2012), a técnica passou a chamar a atenção de diversos pesquisadores, uma vez que ela fornece dados de modo rápido e não destrói a amostra.

Rowe *et al.* (2012) utilizou o FRX em amostras de folhelhos que já tinham sido analisadas por outras técnicas (*e.g.* ICP-MS, ICP-OES) de forma a avaliar a confiabilidade da calibração no FRX. Dessa forma, os autores obtiveram concentrações dos elementos químicos semelhantes com aquelas determinadas por outras técnicas mostrando resultados concordantes. Sendo assim, a técnica FRX pode ser utilizada na avaliação da composição mineralógica e condições de oxidação-redução, possibilitando a aquisição de dados quanto às mudanças estratigráficas, sedimentológicas e paleoambientais ao longo de testemunhos de sondagens.

Fairbanks & Ruppel (2012) utilizaram a FRX em rochas geradoras da Formação Eagle Ford (Eagle Ford Shale Basin-Texas) para definir litofácies e compará-las com as já definidas regionalmente, além de caracterizar as condições paleoambientais que as rochas foram depositadas. Nance & Rowe (2015) aplicaram a técnica em folhelhos negros da Bacia de Delaware (Texas) para obter dados a respeito da mineralogia, classificar litofácies e comparar concentrações de elementos químicos com dados obtidos por petrofísica (*e.g.* raios gama, resistividade) ambos em testemunhos de sondagem.

A composição mineralógica de rochas geradoras pode ser obtida através das concentrações de determinados elementos químicos, podendo ser influenciada pela composição da rocha fonte, grau de intemperismo e condições sin- e pós-deposicionais (DICKINSON *et al.*, 1983; NESBITT *et al.*, 1996). Como resultado, alguns elementos podem estar enriquecidos ou empobrecidos dependendo, principalmente, das condições pós-deposicionais (*e.g.* diagênese, tectônica). Tipicamente, os principais elementos maiores que compõem folhelhos negros estão associados a silicatos (*e.g.* argilominerais: Si, K, Na, Ti, Al), carbonatos (Ca, Mg, Mn, Fe) e fosfato (P), enquanto alguns elementos traço estão associados a sulfetos e sulfatos (Zn, Ni, Pb, Sr) (MORADI *et al.*, 2016 e ROSS & BUSTIN, 2009). Porém, de acordo com Algeo & Maynard (2004), Tribovillard *et al.* (2006) e Harris *et al.* (2013), elementos como V, Zn, Cu, Ni e Mo podem estar associados a compostos orgânicos constituintes da matéria orgânica presente nesse tipo de rocha.

Diversas pesquisas vêm constatando que o clima pode influenciar a produtividade biológica primária de um lago/laguna e as características geoquímicas dos sedimentos que se depositam nesse tipo de ambiente (BAI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2010; MENG *et al.*, 2012; TANAKA *et al.*, 2007). A distribuição e concentração relativa de determinados elementos químicos podem indicar condições paleoclimáticas durante a deposição (WORASH, 2002). Utilizando a equação $\text{Valor-C} = \frac{\sum(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Co})}{\sum(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{K} + \text{Na})}$ como indicador de paleoclima, Cao *et al.* (2012) deduziram que as mudanças paleoclimáticas de quente à úmido e quente à árido estão associadas à presença de Fe, Mn, Cr, Ni, V e Co, enriquecidos em condições úmidas, enquanto que Ca, Mg, Sr, Ba, K e Na são enriquecidos em condições áridas. Elementos traço também vêm sendo utilizados para interpretação das condições paleoclimáticas em que os folhelhos negros se depositaram. Jin & Zhang (2002), Bai *et al.* (2015) e Cao *et al.* (2015) mostraram que as condições paleoclimáticas afetam as razões Rb/Sr e Sr/Cu dos sedimentos. A razão Rb/Sr diminui em condições quentes e áridas, enquanto a razão Sr/Cu aumenta, uma vez que os elementos Rb e Cu são empobrecidos em sedimentos detríticos devido ao intemperismo da rocha fonte (CHANG *et al.*, 2013) e o Sr é enriquecido em sedimentos detríticos devido ao aparecimento de argilominerais (HU *et al.*, 2012).

O estudo de elementos traço em rochas geradoras de hidrocarbonetos tem sido alvo de diversos pesquisadores principalmente por causa da sua importância na exploração petrolífera. Além disso, a concentração e distribuição desses elementos nessas rochas podem informar a respeito da origem, ambiente deposicional e maturação dos hidrocarbonetos (BARWISE, 1990; GALAGARRA *et al.*, 2008; HARRIS *et al.*, 2013; LEWAN, 1984). Segundo Lewan (1984), o ambiente deposicional possui efeito direto na concentração de V e Ni em rochas ricas em matéria orgânica, uma vez que elas podem possuir diferentes graus de maturação e podem sofrer alterações diagenéticas. Parâmetros geoquímicos a partir das concentrações de metais traço são comumente utilizados para correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora (GALAGARRA *et al.*, 2008). Dentre os diversos indicadores geoquímicos, as relações entre V e Ni ($V/(V+Ni)$, V/Ni) são as mais frequentemente aplicadas.

A presença desses elementos na matéria orgânica que compõe os folhelhos negros depende principalmente dos seguintes fatores:

- Metais usados em processos metabólicos de micro-organismos;
- Condições pH e Eh dos ambientes sedimentares aquosos, especialmente aqueles que possuem condições redutoras;
- Metais em ambientes sedimentares, relacionados com a composição química da fase fluida que interage com os sedimentos durante a diagênese;
- Mineralogia da rocha sedimentar (carbonática ou siliciclásticas), principalmente a quantidade e o tipo de argilomineral;
- Tipo de matéria orgânica na qual os grupos funcionais orgânicos podem formar complexos organometálicos.

Os três últimos pontos citados acima são extremamente importantes, uma vez que, para que ocorra a distribuição de elementos traço, uma rocha sedimentar geradora de hidrocarbonetos precisa possuir sulfetos, matéria orgânica e argilominerais (LO MÓNACO *et al.*, 2002). Elementos traço são provenientes de moléculas orgânicas derivadas da biomassa e de substâncias inorgânicas derivadas do intemperismo de minerais, podendo ser incorporados às rochas geradoras na forma de complexos porfirínicos e adsorvidos durante a sedimentação (AKINLUA *et al.*, 2007).

4 MATERIAIS E METÓDOS

Neste capítulo são abordados todos os materiais aqui utilizados e em quais métodos eles foram submetidos para obtenção dos dados a serem discutidos.

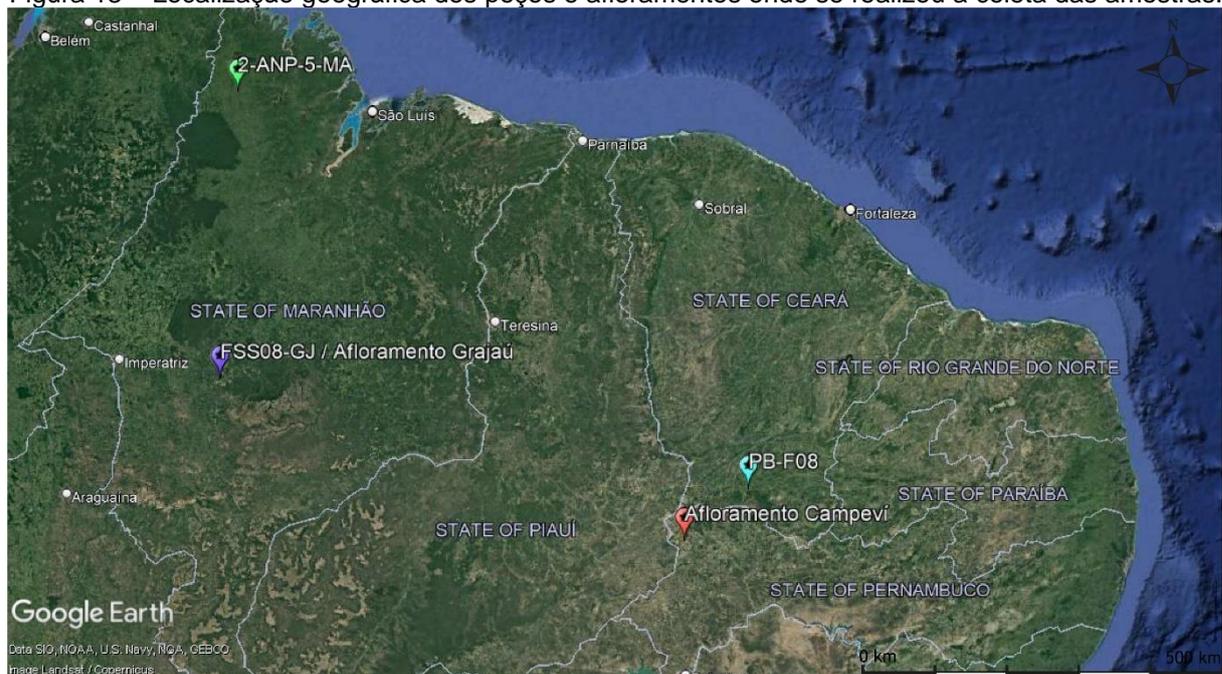
4.1 MATERIAIS

As amostras de folhelhos negros aqui utilizadas foram tratadas no Laboratório de Geoquímica Aplicada ao Petróleo & Energia (LGAPE/LAGESE/LITPEG/UFPE).

4.1.1 Amostragem

As amostras de folhelho negro da Formação Ipubi (Bacia do Araripe) foram amostradas no testemunho de sondagem (PB-F08) da Mineração Pedra Branca (localizada no estado do Ceará – NE da Bacia do Araripe) e em poços rasos feitos na Mineração Campeví (localizada no estado de Pernambuco – SW da Bacia do Araripe). Enquanto as amostras de folhelho negro da Formação Codó (Bacia de São Luís-Grajaú) foram coletadas no furo de sondagem 2-ANP-5-MA (localizado na Bacia de São Luís), no furo de sondagem FSS08-GJ e na bancada da mineração Grupo Gesso Integral (localizados na Bacia de Grajaú) (Figura 13).

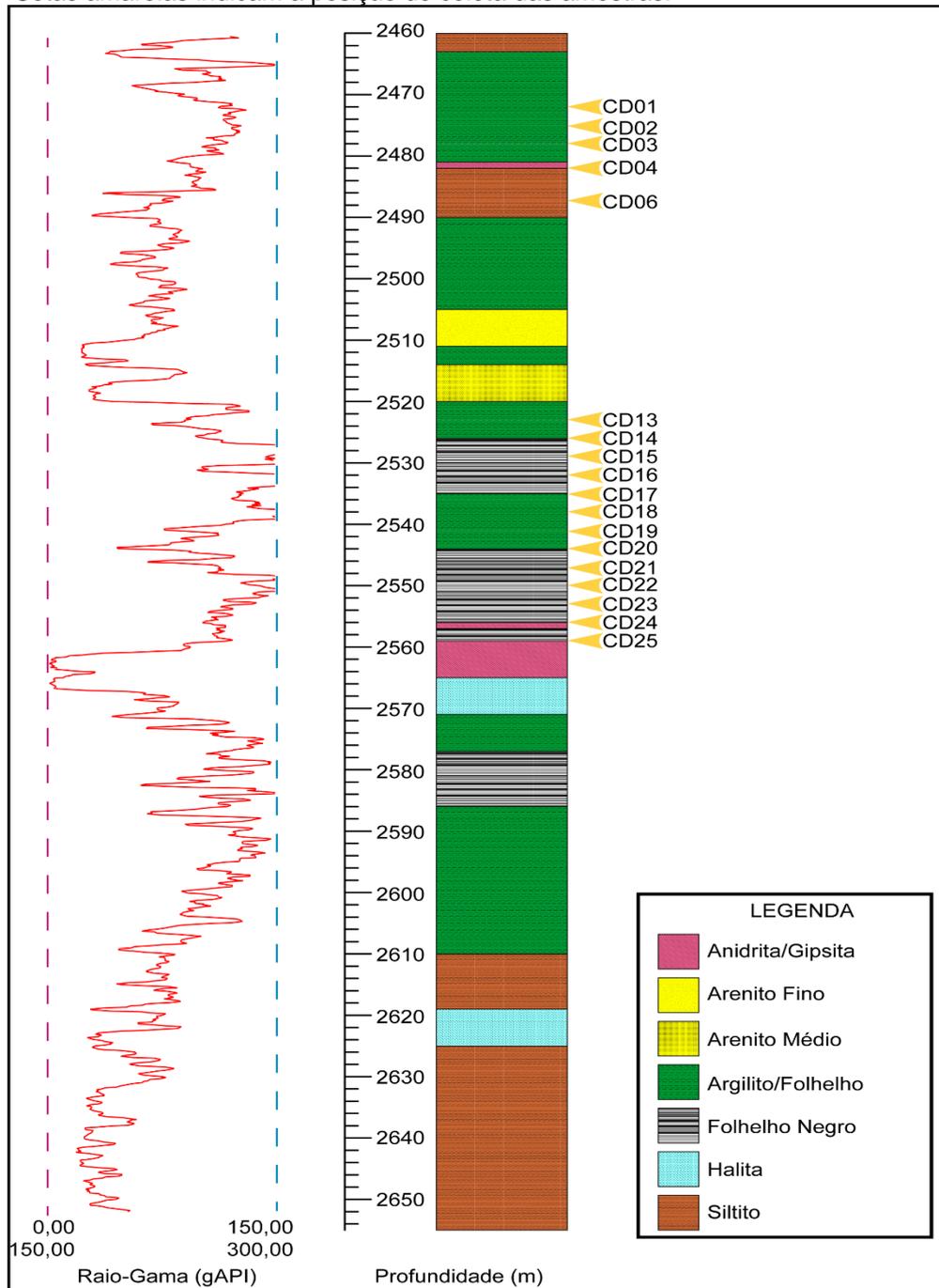
Figura 13 – Localização geográfica dos poços e afloramentos onde se realizou a coleta das amostras.



Fonte: O Autor (2022).

O poço 2-ANP-5-MA (estado do Maranhão, Bacia de São Luís) possui cerca de 2.914 m de profundidade (Figura 14). Devido a isso, as amostras de calha desse poço abrangem litologias do embasamento cristalino (2.866-2.914 m) e das formações Pimenteiras (2.844-2.869 m), Grajaú (2.620-2.841 m), Codó (2.472-2.623 m) e Itapecuru (400-2.469 m). Dessa forma, foram selecionadas 18 amostras referentes à Formação Codó (código “CD”) que foram amostradas a cada 3 m de profundidade (Figura 15).

Figura 14 – Perfis estratigráfico e de raio-gama do poço 2-ANP-5-MA (Bacia de São Luís). Setas amarelas indicam a posição de coleta das amostras.



Fonte: adaptado e modificado de ANP (2015).

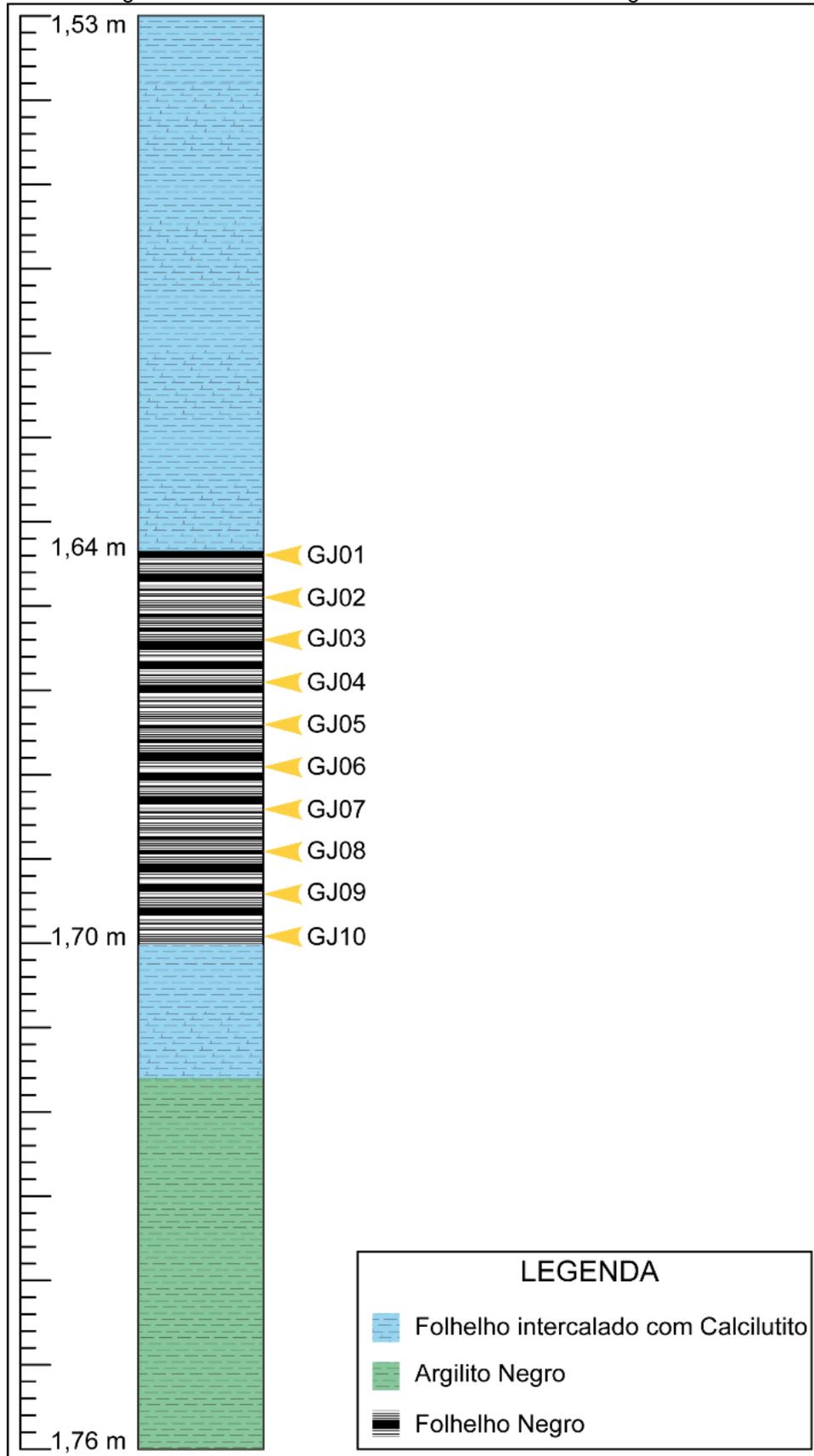
Figura 15 – Dezoito amostras selecionadas do poço 2-ANP-5-MA de folhelhos negros da Formação Codó.



Fonte: O Autor (2022).

Dez amostras (código “GJ”) foram coletadas no afloramento de folhelhos negros sotopostos aos evaporitos da Formação Codó no afloramento da mineração Grupo Gesso Integral (estado do Maranhão, Bacia de Grajaú). O perfil estratigráfico confeccionado possui cerca de 2,30 m altura e as amostras foram selecionadas no intervalo (~50 cm) referente aos folhelhos negros (Figura 16).

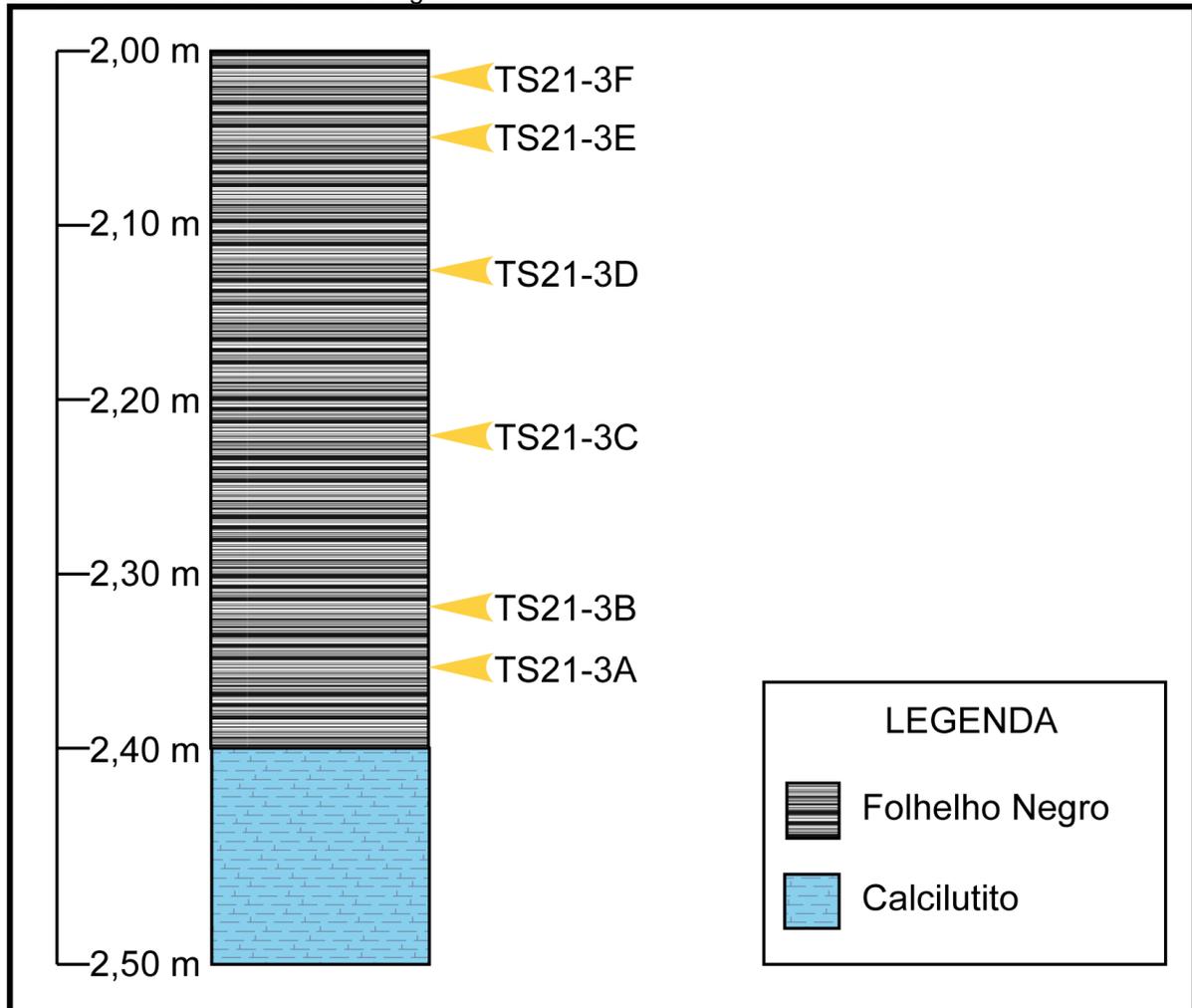
Figura 16 – Perfil estratigráfico confeccionado nas bancadas da mina da Mineração Grupo Gesso Integral. Setas em amarelo indicam locais da amostragem.



Fonte: O Autor (2022).

No poço FSS08-GJ (Figura 17; Anexo I) fornecido pela mineração Grupo Gesso Integral foram coletadas 06 amostras (código “TS21-3”) que correspondem, estratigraficamente, à mesma camada de folhelhos negros em que foram coletadas as amostras do afloramento na mineração Grupo Gesso Integral (estado do Maranhão, Bacia de Grajaú).

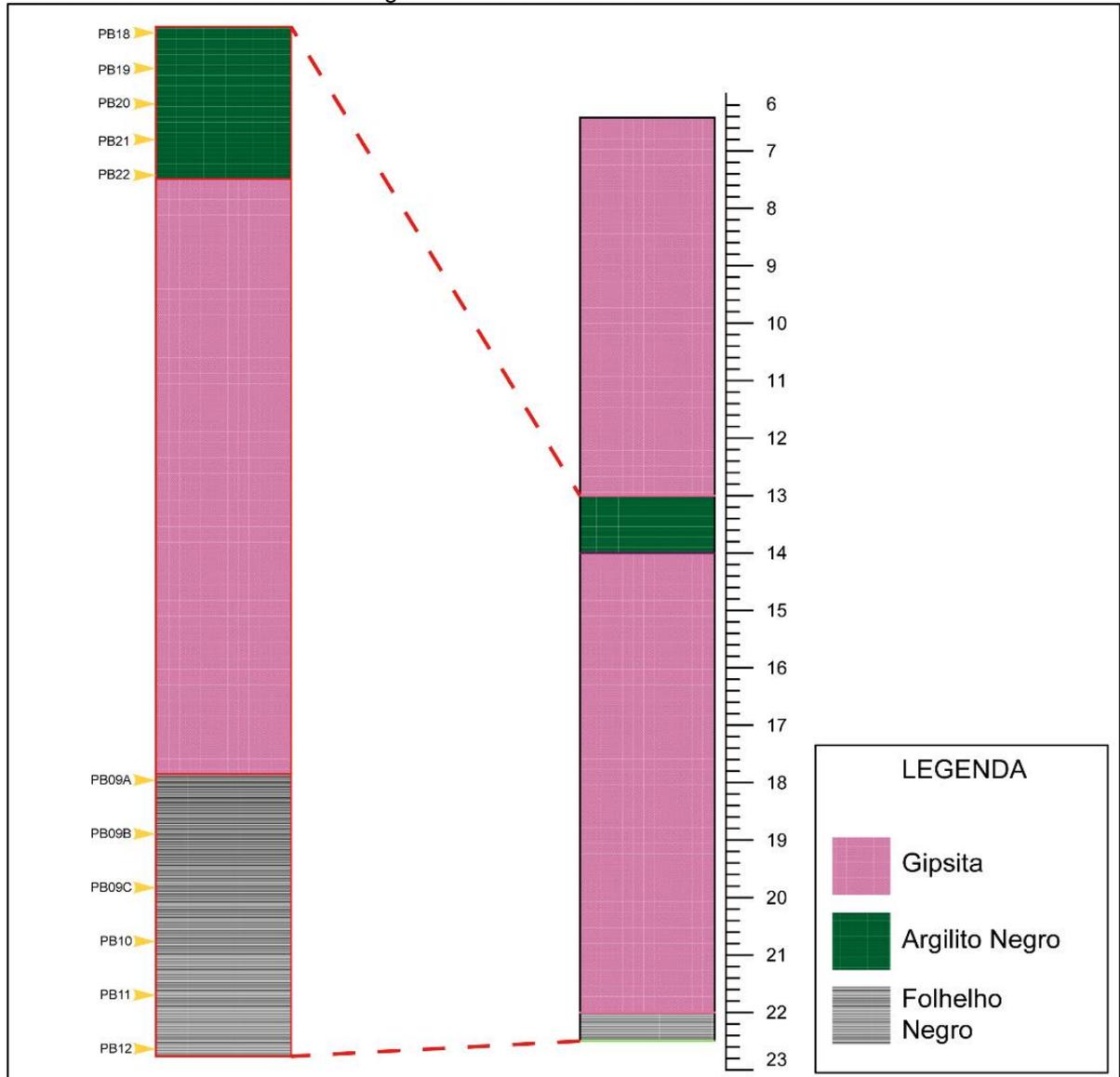
Figura 17 – Perfil estratigráfico do poço FSS08-GJ na Mineração Grupo Gesso Integral. Setas em amarelo indicam locais da amostragem.



Fonte: O Autor (2022).

O poço da Mineração Pedra Branca (NE da Bacia do Araripe) possui uma profundidade de 22,5 m (Figura 18). Foram selecionadas 16 amostras (código “PB”) de folhelho negro (sendo 11 da parte basal e 05 do horizonte estratigráfico regional que divide a sequência evaporítica ao meio).

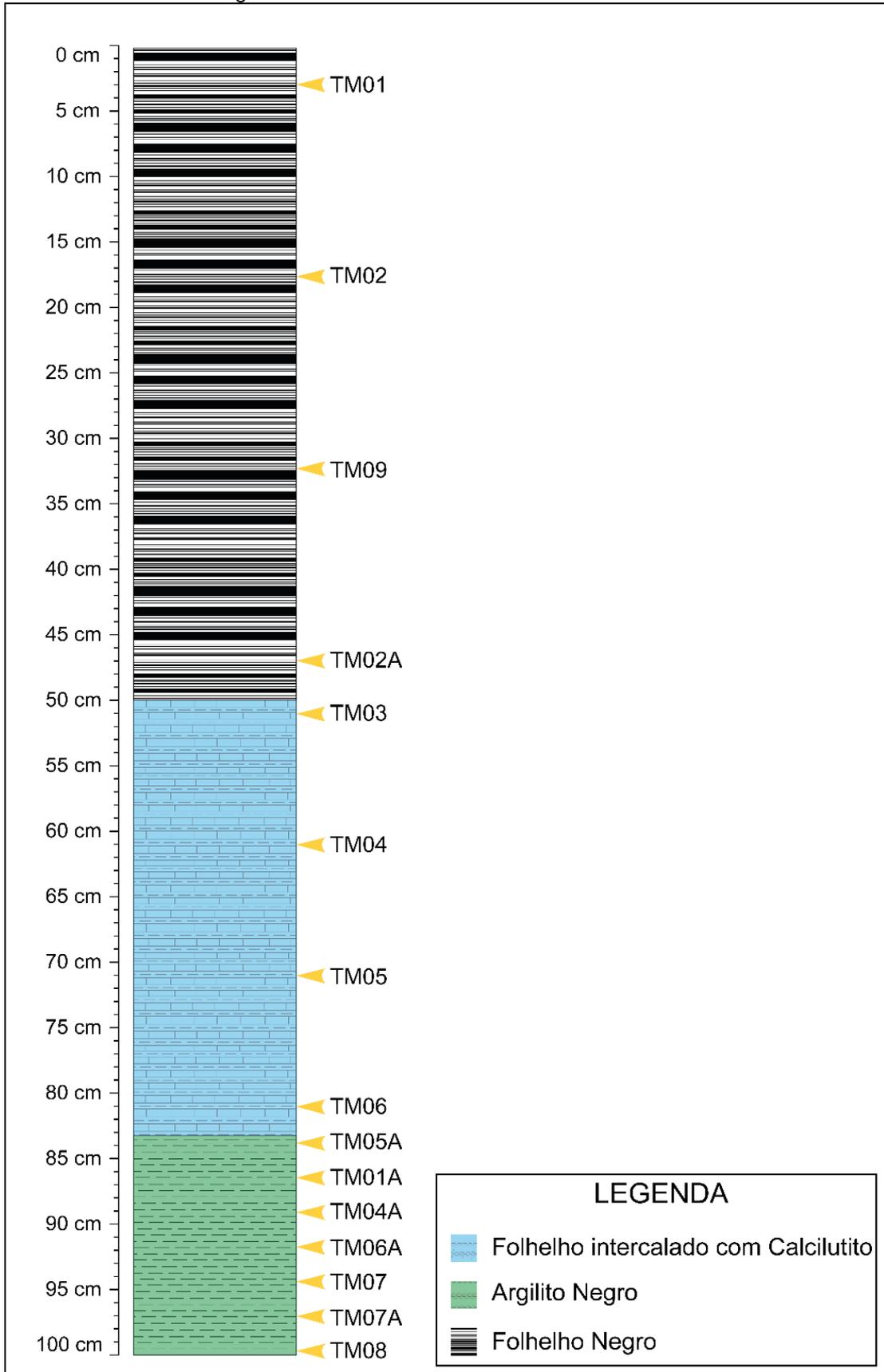
Figura 18 – Perfil estratigráfico do poço PB-F08 na sessão da Mina Pedra Branca – CE. Setas em amarelo indicam locais da amostragem. Escala à direita em metros.



Fonte: O Autor (2022).

Além disso, utilizou-se dos dados obtidos por Lúcio *et al.* (2022) nos folhelhos negros (código “TM”) da Formação Ipubi (SW da Bacia do Araripe) de forma a correlacioná-los com os resultados obtidos nessa presente tese de doutorado (Figura 19). É importante salientar que as amostras descritas como “folhelho betuminoso” no topo da sessão por Lúcio *et al.* (2020) correspondem aos folhelhos da base do perfil descrito na Figura 19.

Figura 19 – Perfil estratigráfico do afloramento da Mineração Campeví. Setas em amarelo indicam locais da amostragem.



Fonte: modificado de Lúcio et al. (2020).

4.1.2 Preparação Das Amostras

As amostras coletadas em campo e nos testemunhos de sondagem passaram pelos processos descritos abaixo antes de serem enviadas para análise.

4.1.2.1 Descontaminação

De acordo com Craigie (2018), amostras oriundas de furo de sondagem (na forma de testemunho ou calha) devem passar por um processo de limpeza antes de serem analisadas geoquimicamente, uma vez que os diferentes tipos de fluidos de perfuração podem contaminar as amostras e interferir nos resultados geoquímicos. Dessa forma, as amostras de ambos os furos foram lavadas em uma solução (água deionizada + detergente neutro) com o auxílio de um agitador magnético (de forma a atrair possíveis fragmentos da broca de perfuração). Em seguida, elas foram secas em estufa (60 °C por 12 h) e, por fim, acondicionadas em coletores plásticos.

4.1.2.2 Seleção Litológica

As amostras de calha do poço 2-ANP-5-MA foram levadas para lupa binocular ZEISS de forma a auxiliar na seleção dos fragmentos de rochas referentes aos folhelhos negros, uma vez que as amostras de calha são misturadas com outras litologias (Figura 20).

Figura 20 - Lupa binocular da marca ZEISS (A) e pinça (B) ambos utilizados para a separação das litologias presentes (folhelho, em preto).



Fonte: O Autor (2022).

4.1.2.3 Pulverização

As amostras foram trituradas em um moinho de bola de ágata modelo *Pulverisette 7®* (Fritsch®) por 15 minutos a 500 rpm e, em seguida, foram acondicionadas em coletores de vidro de âmbar para preservação.

4.1.2.4 Descrição das amostras

Todas as amostras de folhelhos negros selecionadas – de ambas as bacias – foram descritas macroscopicamente e classificadas geoquímicamente de acordo com o proposto por Sprague *et al.* (2009) – que utiliza como parâmetros a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e concentrações de Fe_2O_3 e de MgO (Tabela 03). Destaca-se que as amostras referentes ao afloramento (GJ) e ao poço F064 (TS21) da mineração Grupo Gesso Integral pertencem à mesma camada litológica.

Tabela 3 – Descrição macroscópica e classificação geoquímica das amostras aqui estudadas.

Continua

Amostra	Unidade Sedimentar	Bacia Sedimentar	Descrição Macroscópica	Classificação Geoquímica ²
PB18	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Argilito calcítico cinza	Arenito
PB19	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Argilito calcítico cinza	Argilito arenítico
PB20	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Argilito calcítico cinza	Argilito arenítico
PB21	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Argilito calcítico cinza	Argilito arenítico
PB22	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Argilito calcítico cinza	Argilito arenítico
PB09A	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Argilito arenítico
PB09B	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Argilito arenítico
PB09C	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Argilito arenítico
PB10	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Arenito
PB11	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Arenito
PB12	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Argilito arenítico
TM01 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Argilito
TM01A ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Argilito calcítico, maciço	Arenito
TM02 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Siltito

Fonte: O Autor (2022).

¹ Lúcio *et al.* (2022).

² Sprague *et al.* (2009).

Tabela 3 – Descrição macroscópica e classificação geoquímica das amostras aqui estudadas.

Continuação

Amostra	Unidade Sedimentar	Bacia Sedimentar	Descrição Macroscópica	Classificação Geoquímica²
TM02A ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Siltito
TM03 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro físsil intercalado com carbonato	Arenito
TM04 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro físsil intercalado com carbonato	Arenito
TM04A ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Argilito calcítico, maciço	Arenito Argiloso
TM05 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro físsil intercalado com carbonato	Arenito
TM05A ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro físsil intercalado com carbonato	Arenito
TM06 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro físsil intercalado com carbonato	Arenito
TM06A ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro físsil intercalado com carbonato	Arenito
TM07 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Argilito calcítico, maciço	Arenito Argiloso
TM07A ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Argilito calcítico, maciço	Arenito Argiloso
TM08 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Argilito calcítico, maciço	Arenito Argiloso
TM09 ¹	Formação Ipubi	SW da Bacia do Araripe	Folhelho negro calcítico, físsil	Argilito
CD01	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Siltito ferroso
CD02	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito ferroso
CD03	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito ferroso
CD04	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito arenítico
CD06	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito ferroso
CD13	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Siltito ferroso
CD14	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Siltito ferroso
CD15	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito ferroso
CD16	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito ferroso

Fonte: O Autor (2022).

¹ Lúcio *et al.* (2022).

² Sprague *et al.* (2009).

Tabela 3 – Descrição macroscópica e classificação geoquímica das amostras aqui estudadas.

Amostra	Unidade Sedimentar	Bacia Sedimentar	Descrição Macroscópica	Conclusão
				Classificação Geoquímica ²
CD17	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Siltito ferroso
CD18	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Siltito ferroso
CD19	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Siltito ferroso
CD20	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito ferroso
CD21	Formação Codó	Bacia de São Luís	Folhelho cinza calcítico	Argilito ferroso
GJ02	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito
GJ03	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito
GJ04	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito
GJ05	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito
GJ06	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito ferroso
GJ07	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito ferroso
GJ08	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito
GJ09	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito
GJ10	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho negro, físsil, fossilífero	Siltito
TS21-3A	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Argilito cinza calcítico, maciço	-
TS21-3B	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Argilito cinza calcítico, maciço, fossilífero, com pellets(?)	-
TS21-3C	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Argilito cinza escuro calcítico, maciço, fossilífero, com pellets(?)	-
TS21-3D	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho cinza escuro calcítico, fossilífero, físsil, com pellets(?)	-
TS21-3E	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho cinza físsil, fossilífero, com pellets(?)	-
TS21-3F	Formação Codó	Bacia de Grajaú	Folhelho cinza físsil, fossilífero, com pellets(?)	-

Fonte: O Autor (2022).

¹ Lúcio *et al.* (2022).

² Sprague *et al.* (2009).

4.2 MÉTODOS

As metodologias aqui utilizadas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Aplicada ao Petróleo & Energia (LGAPE/LAGESE/LITPEG/UFPE), no Laboratório de Oceanografia Química (LABOQUIM/DOCEAN/UFPE) e no *Crustal Re-Os Geochronology Laboratory* (Universidade de Alberta - Canadá). Na Tabela 4 encontra-se um resumo dos métodos aos quais as amostras aqui selecionadas foram submetidas.

Tabela 4 – Métodos aos quais as amostras selecionadas foram submetidas.

Continua

Amostra	FRXp (geoquímica inorgânica)	IRMS (COT, NT, C/N, $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)	TIMS (Re-Os)	DRX (mineralogia)
PB18	x			
PB19	x			
PB20	x			
PB21	x			
PB22	x			
PB09A	x	x		x
PB09B	x	x		
PB09C	x	x		x
PB10	x	x		x
PB11	x	x		x
PB12	x	x		x
TM01 ¹	x			
TM01A ¹	x			
TM02 ¹	x			
TM02A ¹	x			
TM03 ¹	x			
TM04 ¹	x			
TM04A ¹	x			
TM05 ¹	x			
TM05A ¹	x			
TM06 ¹	x			
TM06A ¹	x			
TM07 ¹	x			
TM07A ¹	x			
TM08 ¹	x			
TM09 ¹	x			
CD01	x	x		x
CD02	x	x		
CD03	x	x		x
CD04	x			
CD06	x			
CD13	x	x		x
CD14	x	x		
CD15	x	x		
CD16	x	x		

Fonte: O Autor (2022).

¹ Lúcio *et al.* (2022).

Abreviaturas: FRXp (*Fluorescência de Raios-X*), IRMS (*Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica*), TIMS (*Espectrometria de Massas por Ionização Térmica*) e DRX (*Difratometria de Raios-X*).

Tabela 4 – Métodos aos quais as amostras selecionadas foram submetidas.

Amostra	FRXp (geoquímica inorgânica)	IRMS (COT, NT, C/N, $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)	Conclusão	
			TIMS (Re-Os)	DRX (mineralogia)
CD17	x	x		
CD18	x	x		x
CD19	x	x		
CD20	x	x		
CD21	x	x		
GJ02	x	x	x	
GJ03	x	x	x	
GJ04	x		x	
GJ05	x		x	
GJ06	x		x	
GJ07	x		x	
GJ08	x	x	x	
GJ09	x	x	x	
GJ10	x	x	x	
TS21-3A			x	
TS21-3B			x	
TS21-3C			x	
TS21-3D			x	
TS21-3E			x	
TS21-3F			x	

Fonte: O Autor (2022).

¹ Lúcio *et al.* (2022).

Abreviaturas: FRXp (Fluorescência de Raios-X), IRMS (Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica), TIMS (Espectrometria de Massas por Ionização Térmica) e DRX (Difratometria de Raios-X).

4.2.1 Fluorescência de Raios-X Portátil (FRXp)

A Fluorescência de Raios-X caracteriza-se por ser uma técnica qualitativa, não destrutiva e contínuo/simultâneo para análise da concentração de elementos em diversos tipos de amostras (*e.g.*, geológicas, arqueológicas e industriais) sem qualquer necessidade de tratamento químico prévio (*e.g.*, CIVICI & VAN GRIEKEN, 1997; DICKINSON *et al.*, 1996; FITTON, 1997; NGUYEN *et al.*, 1998; SHAW, 1952; PARRISH, 1956; NORRISH & HUTTON, 1969; NORRISH & CHAPPELL, 1977; JENKINS *et al.*, 1995; JENKINS, 1999; BECKHOFF *et al.*, 2006; CRAIGIE, 2018).

Recentemente, percebeu-se a necessidade de se elevar a mobilidade da FRX de forma a ser aplicada *in situ* – principalmente nas áreas industriais e de mineração. Devido a isso, diversos pesquisadores (*e.g.*, POTTS *et al.*, 1995; SHRIVASTAVA *et al.*, 2005; MARKEY *et al.*, 2008; POTTS & WEST, 2008; PHILLIPS & SPEAKMAN, 2009; SHACKLEY, 2010; LIRITZIS & ZACHARIAS, 2010; ZURFLUH *et al.*, 2011; MARGUI *et al.*, 2012) começaram a aplicar a FRXp *in situ* e em laboratórios. Percebeu-se que este tipo de técnica rápida de obtenção de análises geoquímicas

tem o potencial de ser equivalente às aquelas obtidas por análises laboratoriais mais custosas e demoradas (e.g., FRX, ICP-MS, ICP-OES), quando o objetivo é se ter resultados rápidos e coerentes. Entretanto, é importante frisar e entender as capacidades e limitações (e.g., detecção de elementos químicos mais leves) que existem com a FRXp (e.g., YOUNG *et al.*, 2016; AL-MUSAWI & KACZMAREK, 2020; NEWLANDER *et al.*, 2015). Além disso, é importante considerar que o uso da FRXp não substitui as análises geoquímicas obtidas por outras técnicas (e.g., FRX, ICP-MS, ICP-OES).

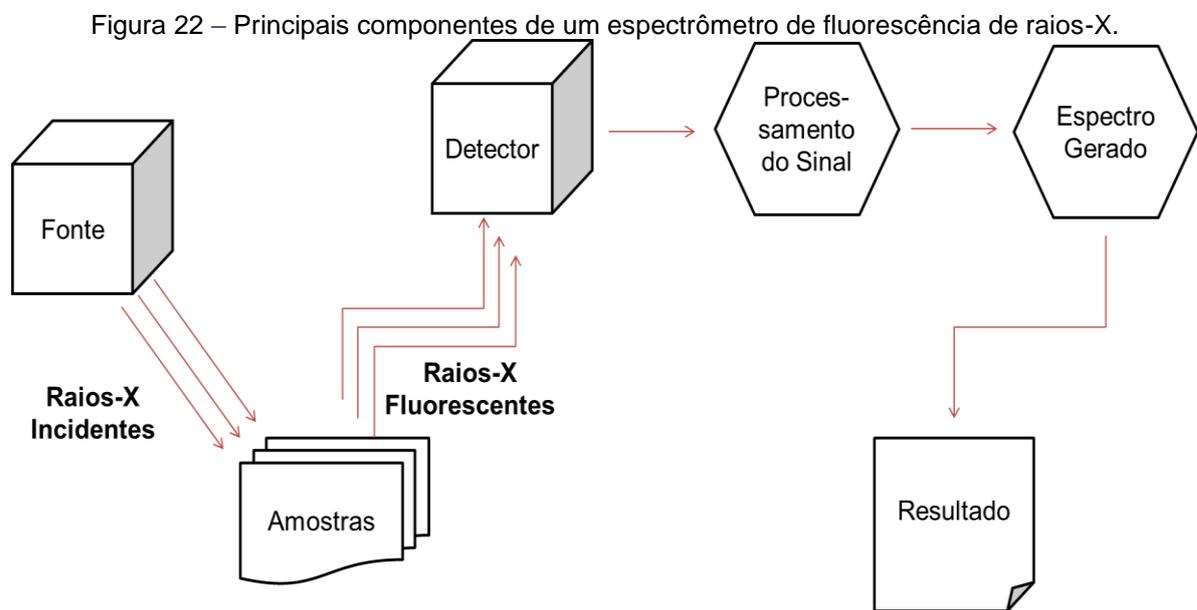
Os dados apresentados nessa presente qualificação de tese foram obtidos pelo equipamento Thermo Scientific™ Niton™ XL3t XRF Analyzer (Figura 21), que é equipado com um tubo de raios-x de 50 kV e potência de 10 w, com ânodo de Au, com elevada sensibilidade e precisão de medição, com faixa analítica variando até 45 elementos químicos. As amostras em pó foram colocadas no porta amostra plástico e recoberto com filme polipropileno. Em seguida, o porta amostra foi colocado dentro do compartimento superior onde o equipamento fica acoplado, a tampa é fechada permitindo que não haja dispersão de raios-x. As amostras foram analisadas por 150 segundos para uma boa precisão e aquisição dos elementos químicos.

Figura 21 – Equipamento Fluorescência de Raio-X Portátil (FRXp), modelo Niton™ XL3t, Thermo Fisher.



Fonte: O Autor (2022).

Os principais componentes do equipamento são a fonte e o detector. A fonte tem como função excitar os elétrons, uma vez que estes geram raios X com energias específicas para cada elemento químico (Figura 22). Os raios X fluorescentes gerados pelas amostras dirigem-se a um detector semicondutor de Si(Li) de alta resolução capaz de relacioná-los com curvas analíticas específicas para cada elemento químico. Este tipo de detector é utilizado pois quantifica os raios X emitidos pelos elementos químicos que possuem número atômico variando entre 13 (Al) e 50 (Sn), e também os raios X das camadas L e M para elementos de maior número atômico (GARCIA & SANTOS, 1974; JOSHI *et al.*, 2006; MARGUÍ *et al.*, 2005).



Fonte: modificado de Magalhães (2015).

4.2.2 Espectrômetro De Massas De Razão Isotópica (IRMS)

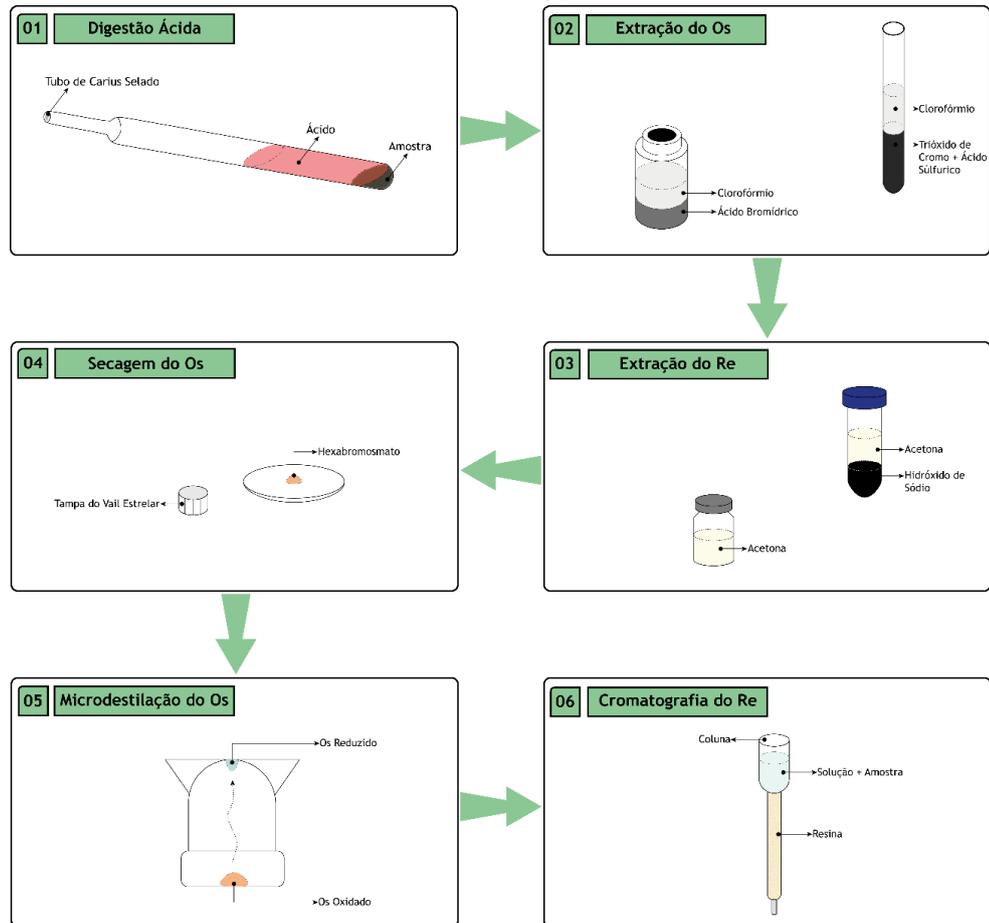
Espectrometria de Massas de Razão Isotópica é uma técnica utilizada para se obter informações sobre origem de substâncias em diversas áreas (*e.g.*, geologia, arqueologia, biologia), a partir da obtenção das razões isotópicas de elementos leves ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $\text{D}/^1\text{H}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$; MUCCIO & JACKSON, 2009). Essas razões são medidas em relação a um padrão isotópico, a fim de eliminar qualquer viés ou erro sistemático nas medições. Esses padrões são internacionalmente conhecidos, como Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) para carbono, meteorito Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT) para enxofre, Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) para oxigênio e hidrogênio, e ar atmosférico para nitrogênio (GONFIANTINI *et al.*, 1993).

Nessa presente qualificação de tese, os resultados do percentual de nitrogênio total (NT), percentual de carbono orgânico total (COT), razão estequiométrica entre os percentuais de carbono e nitrogênio ($[(C/N)_a]$), razão isotópica do nitrogênio ($\delta^{15}N_{total} \text{ ‰}$) e razão isotópica do carbono ($\delta^{13}C_{org} \text{ ‰}$) foram obtidos utilizando um analisador elementar EuroVector (EA3000) acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica Delta V Advantage (Thermo Scientific). O analisador elementar foi configurado com um reator CHN preenchido com óxido de cromo, fios de cobre reduzido e óxido de cobalto prateado, uma armadilha para adsorção da água (perclorato de magnésio) e uma coluna de separação cromatográfica. A quantificação da massa de NT e COT nas amostras foi conduzida a partir da construção de uma curva analítica ($R^2 \geq 0,995$) utilizando como material de referência o sedimento B2151 (*Elemental Microanalysis*, N = 0,52 %; C = 7,45 %, $\delta^{15}N_{total} = +4,32 \text{ ‰}$ e $\delta^{13}C_{org} = -28,85 \text{ ‰}$). Durante análise, o cilindro de referência para análise isotópica do N₂ [N₂ com alta pureza (5.0)] e CO₂ [CO₂ com alta pureza (5.0)] apresentou $\delta^{15}N_{total}$ e $\delta^{13}C_{org}$ médios iguais a +3,22 ‰ e -29,10 ‰, respectivamente.

4.2.3 Processo Analítico Para Re-Os

Todas as amostras de folhelhos negros da Formação Codó (Bacia do Grajaú) foram quimicamente digeridas no *Crustal Re-Os Geochronology Laboratory (University of Alberta)*. Este laboratório é designado como ISO Class 5 (M3,5) – sala limpa. Entretanto, destaca-se que as estações de trabalho (capelas) para Re e Os são designadas como ISO Class 4 (M2,5). Todo o processo de digestão química é dividido em 06 (seis) subprocessos (Figura 23). Por fim, Re e Os purificados foram analisados por N-TIMS.

Figura 23 – Diagrama ilustrando a separação química para isolamento e purificação do Re e Os.



Fonte: modificado de Toma (2018).

4.2.3.1 Dissolução Da Amostra

As alíquotas (~100 mg) das amostras de folhelhos negros moídas e uma concentração conhecida de ^{185}Re - ^{190}Os spike foram digeridos via 8 mL de CrO_3 - H_2SO_4 (1:1 ratio of 4 N H_2SO_4 and 4 N CrO_3 - H_2SO_4 [0.5 g CrO_3 per 1 mL of 4 N H_2SO_4]) por oxidação em um Tubo de Carius (vidro de borossilicato) de 25 mL em um forno a 240 °C por 72 h. Esse procedimento envolve a transferência de H_2SO_4 (meio redutor) seguida por CrO_3 - H_2SO_4 (meio oxidante) para o Tubo de Carius, que foi previamente congelado a -72 °C via banho a seco por etanol congelado. Essa etapa é estritamente importante porque permite a formação de uma barreira entre a amostra e o meio oxidante, o que faz minimizar a oxidação do Re e Os reduzidos antes do Tubo de Carius ser selado via maçarico. Uma vez selado, o Tubo de Carius descongelado é agitado via Vortex por ~1,5 h para que haja total reação entre a amostra e o ácido e, em seguida, é transferido para a estufa onde irá ocorrer digestão termo-ácida da amostra.

4.2.3.2 Extração Do Ósmio

Essa etapa é realizada por dois principais motivos: (i) separar OsO_4 (forma gasosa acima dos $39\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente misturado em $25\text{ }^\circ\text{C}$) do ReO_4^- aquoso e (ii) reduzir OsO_4 para OsBr_6^- aquoso. O primeiro processo é realizado com 9N HBr (que possui forte comportamento redutor) para reduzir Os(VIII) volátil para Os(IV) aquoso. O Tubo de Carius contendo as amostras digeridas foi congelado em banho a seco por etanol congelado para condensar $\text{OsO}_4(\text{g})$ para $\text{OsO}_4(\text{s})$ e, em seguida, foi aberto com o auxílio do maçarico. Uma alíquota de 3,5 mL de clorofórmio foi imediatamente transferida para o Tubo de Carius. Este é transferido para a estufa para que ocorra o descongelamento. Uma vez descongelado, a mistura clorofórmio+ácido+amostra foi transferida para um tubo do tipo Falcon (50 mL de volume), após tampado foi agitado por 1 min e centrifugado por 1,5 min. A fração imiscível do clorofórmio foi transferida para um vial de vidro (22 mL de volume) limpo contendo 3 mL de 9N HBr. A mistura $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (que contém ReOs_4^-) foi transferida para um tubo do tipo Falcon (15 mL de volume). O vial de vidro (22 mL de volume) contendo a mistura de 9,5 mL de clorofórmio e 3 mL de 9 N HBr foi colocado no vórtex e retirado no dia seguinte.

4.2.3.3 Extração Do Rênio

A extração do Re é uma etapa de purificação intermediária que utiliza acetona e NaOH concentrado para separar o Re do Cr. Cromo suprime a ionização do Re durante a análise por espectrometria de massas e, por isso, não deve estar presente durante a fase final de purificação. Uma alíquota de 2 mL da solução $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ contendo ReO_4^- foi transferido para um tubo do tipo Falcon (50 mL de volume). Aproximadamente 7 mL de $\sim 17\text{ N NaOH}$ é transferido para outro tubo do tipo Falcon (50 mL de volume), que, em seguida, adiciona-se 7 mL de acetona. De acordo com Li et al. (2009), a acetona auxilia a remover qualquer concentração de Re que o NaOH possa conter. Essa mistura é mexida por 3 min e centrifugada por 3 min. Em seguida, a acetona é descartada (com o auxílio de pipeta) e o NaOH é transferido para o tubo do tipo Falcon com a solução $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ contendo ReO_4^- e deixa-se agir por 1,5 h. Após, adiciona-se 7,5 mL de acetona à mistura $\text{NaOH+CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (mistura Re-acetona) e, então, é misturada por 3 min, centrifugada por 3 min e transfere a mistura para um vial de vidro (22 mL de volume). Por fim, o vial é colocado na estufa ($80\text{ }^\circ\text{C}$) para evaporação dos solventes.

4.2.3.4 Secagem Do Ósmio

Essa etapa é a precursora e preparatória para o processo de purificação do Os por micro destilação (BIRCK *et al.*, 1997). Envolve a separação entre o clorofórmio e 9 N HBr por decantação do clorofórmio. Este é descartado e o 9 N HBr é transferido (via pipeta) para um vidro de relógio revestido por fita de Teflon. O 9 N HBr é transferido para a estufa (80 °C) para evaporação até que uma alíquota (< 0,1 mL) seja transferida (via pipeta) para uma tampa de Teflon para finalizar a evaporação. Em seguida, a tampa de Teflon foi acoplada ao vail de Teflon correspondente e guardado para a etapa seguinte.

4.2.3.5 Micro Destilação Do Ósmio

Esta é a última etapa da purificação do Os. Oxidando Os(IV) para Os(VIII) via 4N CrO₃-H₂SO₄ (0,08 g CrO₃/1 mL 12 N H₂SO₄) e depois reduzindo Os(VIII) para Os(IV) via 9N HBr, residuais orgânicos podem ser separados do Os, uma vez que eles podem interferir na ionização do Os durante a análise por espectrometria de massas. Na tampa de Teflon, que contém o resíduo após evaporação, é adicionado uma alíquota de 30 µL de 4N CrO₃-H₂SO₄. No vail de Teflon correspondente, é adicionado 20 µL de 9N HBr. O vail é colocado de cabeça para baixo, levemente sacudido, fechado com a tampa de Teflon com a solução Os-CrO₃-H₂SO₄ correspondente e transferido para a estufa (80 °C) por 3 h. Durante a micro destilação, qualquer Os(IV) reduzido será oxidado por 4 N CrO₃-H₂SO₄ e, então, retorna para a forma reduzida (OsBr⁶⁻) por 9 N HBr.

4.2.3.6 Cromatografia Do Rênio

O resíduo que fica após extração do Re é dissolvido em 3 mL de 0,2 HNO₃ por ~2 h. Uma coluna cromatográfica é preparada com resina EICHROM 1 x 8 100-200 de tamanho, com auxílio de água Milli-Q. Em seguida, ela é limpa com 4 mL de 6 N HNO₃ e equilibrada com 4 mL de 0,2 N HNO₃. A mistura Re-HNO₃ é transferida (via pipeta) para uma seringa (com filtro) e então despejada na coluna cromatográfica. Logo após a decantação da mistura Re-HNO₃, a coluna é lavada pela seguinte sequência: (i) 1 mL de 0,2 N HNO₃, (ii) 2 mL de 0,2 N HNO₃, (iii) 2 mL de 0,2 N HCl e (iv) 2 mL de 6 N HNO₃. A coleta do Re é realizada com a transferência de 4 mL de 6 N HNO₃ para a coluna, que será captado em um *beaker* PMP, que foi limpo com 0,2

N HCl previamente. Por fim, o *beaker* PMP com o Re é colocado na estufa (80 °C) de um dia para o outro.

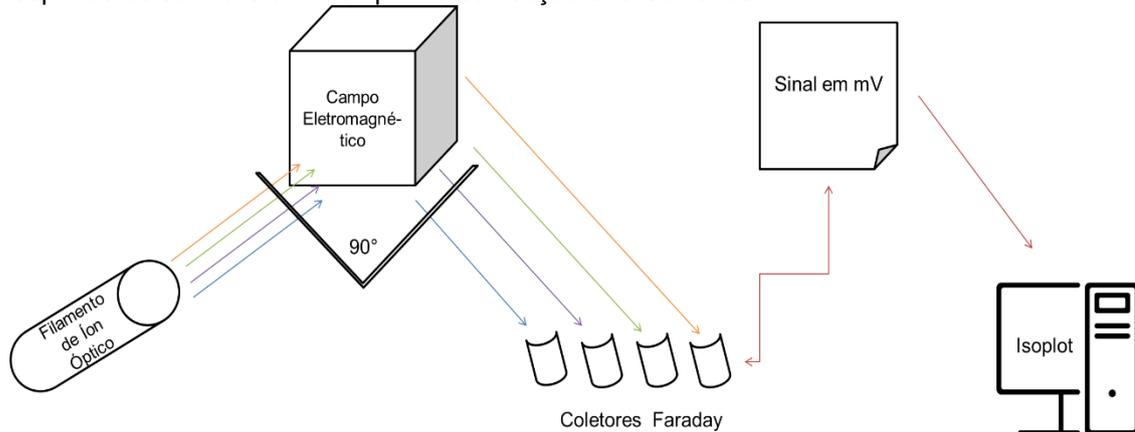
4.2.3.7 Análises Isotópicas Para Rênio e Ósmio

Alíquota de ~10-20 ng de Re e ~50-100 pg de Os foram colocados em filamentos de Ni e Pt, respectivamente, e revestidos por sais de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$, respectivamente. Medições isotópicas de Re e Os foram obtidas por N-TIMS sob condições a vácuo de 5×10^{-8} a 7×10^{-8} . Os feixes iônicos de Re e Os foram detectados usando multiplicador de elétron e Copos de Faraday nos modos estático e *peak-hopping*. Rênio foi obtido após uma série de 4 blocos com 25 ciclos, enquanto o Os foi obtido após uma série de 6 blocos e 16 ciclos. No caso do Os, oxigênio foi misturado à fonte de íon para evitar a ionização para OsO_3^- . Estáveis feixes de Re e Os foram alcançados na faixa de 750-820 °C e 650-710 °C, respectivamente, produzindo, em média, sinais de 600 mV e 200 Kcps, respectivamente. Padrões internos foram rodados para monitorar a performance do instrumento. O óxido $^{185}\text{ReO}_3^-$ foi monitorado por interferências isobáricas de $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_1^-$ com $^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$, pelo qual as intensidades de $^{185}\text{ReO}_3^-$ continuaram abaixo de 10 cps. A correção dos dados inclui correções dos óxidos isobáricos, correções de fracionamento de massa, e desmistura de amostra-*spike* (diluição isotópica).

4.2.3.7.1 Espectrometria De Massas Por Ionização Térmica E O Sistema Re-Os

A Espectrometria de Massas por Ionização Térmica (*Thermal Ionization Mass Spectrometry* - TIMS) é uma técnica utilizada para medições precisas de razões isotópicas entre elementos químicos que podem ser ionizados termicamente através do aquecimento de filamentos metálicos, que possuem a amostra depositada, submetidos a vácuo. Os íons criados nesses filamentos, através do aquecimento, são acelerados por um gradiente de potencial elétrico, concentrados em um feixe e encaminhados para uma série de fendas e placas eletrostaticamente carregadas. Este feixe de íons passa por um campo eletromagnético e posteriormente é separado em feixes baseados na relação massa/carga de cada elemento químico. Os feixes de cada elemento são captados por coletores do tipo *Faraday* e convertidos em tensão. Por fim, a comparação entre as tensões correspondentes aos feixes de íons individuais produz relações isotópicas precisas (Figura 24).

Figura 24 – Principais componentes de um espectrômetro de massas por ionização térmica. Isoplot corresponde ao software utilizado para a confecção das isócronas.



Fonte: modificado de Allegre (2008).

Como dito anteriormente, Creaser *et al.* (1991) e Völkening *et al.* (1991) foram os primeiros pesquisadores a utilizarem o TIMS como técnica analítica para obter dados isotópicos de Re e Os. Esses autores demonstraram que com o TIMS é possível obter dados isotópicos desses elementos mesmo em concentrações muito pequenas (*e.g.* ppm, ppb). O desenvolvimento dessa técnica baseou-se nos estudos anteriores realizados por Heumann (1988). O método baseia-se na observação de que muitos elementos que não são efetivamente ionizados como íons positivos mono-atômicos podem produzir óxidos negativamente carregados na forma de OsO^3 ou ReO^4 .

4.2.4 Difratometria De Raios-X (DRX)

O método de Difração de Raios-X tem sido utilizado como uma técnica potente para estudar diferentes aspectos dos materiais em escala nanométrica, já que os comprimentos de onda dos raios-X são curtos o suficiente para fornecer altas resoluções em escalas atômicas (FALSAFI *et al.*, 2020). O padrão obtido dos raios-X refletidos não é visualizado como imagens claras da rede cristalina, em vez disso, os dados obtidos devem ser avaliados com vários cálculos matemáticos, a fim de descobrir informações a partir das propriedades estruturais da amostra (BUNACIU *et al.*, 2015).

Os dados de DRX aqui apresentados foram obtidos a partir de um SHIMADZU 6100 equipado com tubo de Cobre, 40 kV de potência, corrente de 20 mA e tempo de leitura a cada passo de 2 minutos. Os difratogramas das amostras orientadas, aleatoriamente, foram obtidos entre os intervalos 3° e 60° (2θ). As interpretações das fases minerais foram realizadas utilizando os bancos de dados *Powder*

Diffraction File (PDF), *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) e dados disponíveis em Chen (1977).

5 RESULTADOS

Neste capítulo será abordado todos os resultados obtidos após as análises realizadas e descritas no capítulo anterior.

5.1 DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X

Um total de dez (10) amostras representativas de ambas as formações sedimentares foram escolhidas para a caracterização mineralógica.

5.1.1 Formação Ipubi (N da Bacia do Araripe)

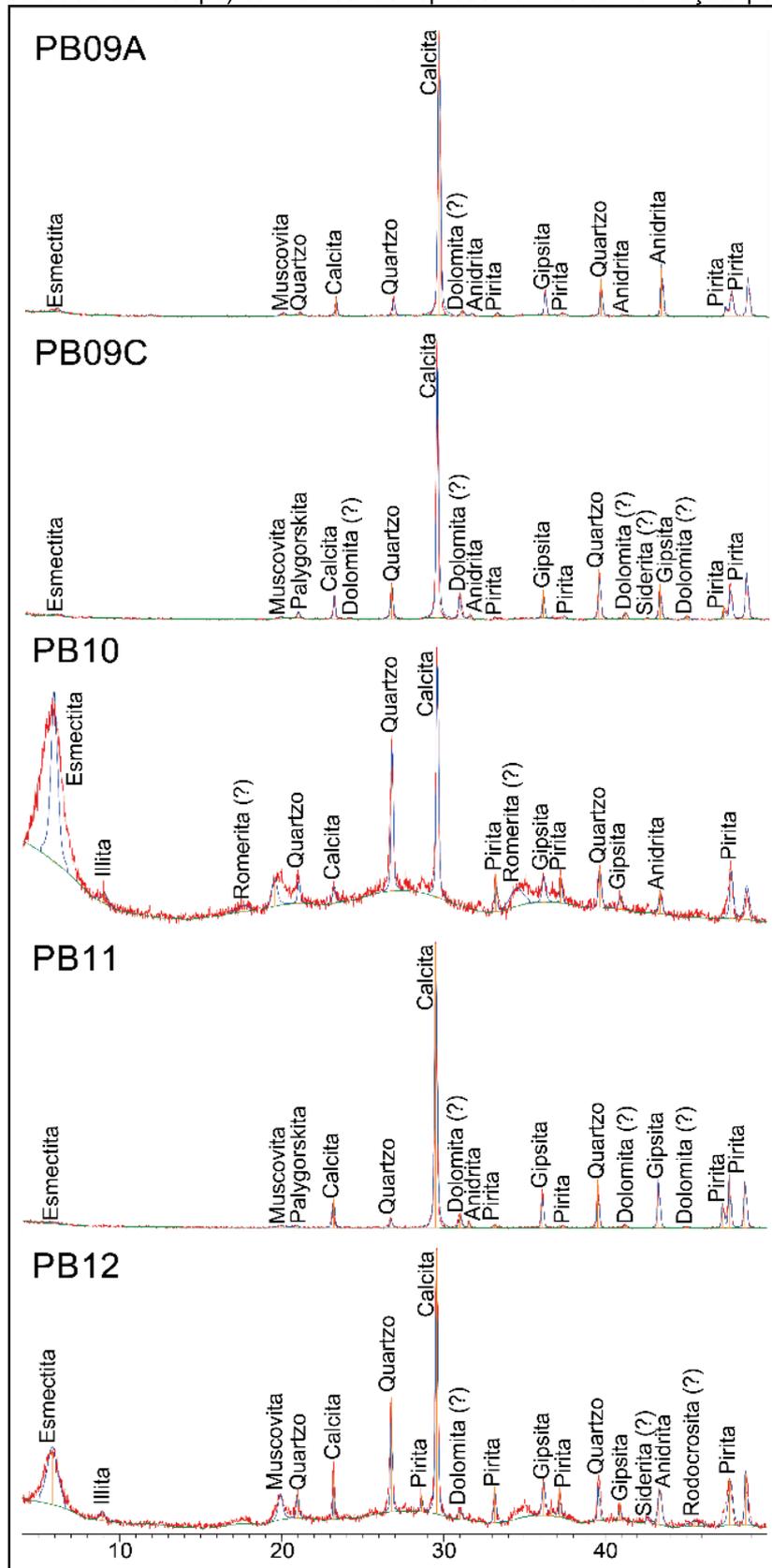
Cinco amostras do furo PB-F08 foram investigadas via DRX para obtenção da composição mineralógica dos folhelhos betuminosos da Formação Ipubi. A partir das interpretações, foi possível identificar as seguintes fases minerais (Figura 25; Tabela 5): esmectita, illita, muscovita, palygorskita, calcita, quartzo, dolomita (?), pirita, anidrita, gipsita, siderita (?) e romerita (?).

Tabela 5 – Fases minerais e suas respectivas composições químicas identificadas nos folhelhos negros da Formação Ipubi (NE da Bacia do Araripe).

Fase Mineral	Composição Química	Observação
Esmectita	$A_{0.3}D_{2-3}[T_4O_{10}]Z_2 \cdot nH_2O$	-
Illita	$K_{0.65}Al_2O[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2$	-
Muscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	-
Palygorskita	$(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$	-
Calcita	$CaCO_3$	-
Quartzo	SiO_2	-
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	-
Pirita	FeS_2	-
Anidrita	$CaSO_4$	-
Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-
Siderita	$FeCO_3$	-
Romerita	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$	Oxidação de sulfetos de ferro Encontrada no Norte da Alemanha

Fonte: O Autor (2022).

Figura 25 – Difratomogramas de raios-x de amostras selecionadas do poço PB-F08 (NE da Bacia do Araripe) com amostras representativas da Formação Ipubi.



Fonte: O Autor (2022).

5.1.2 Formação Codó (Bacia de São Luís)

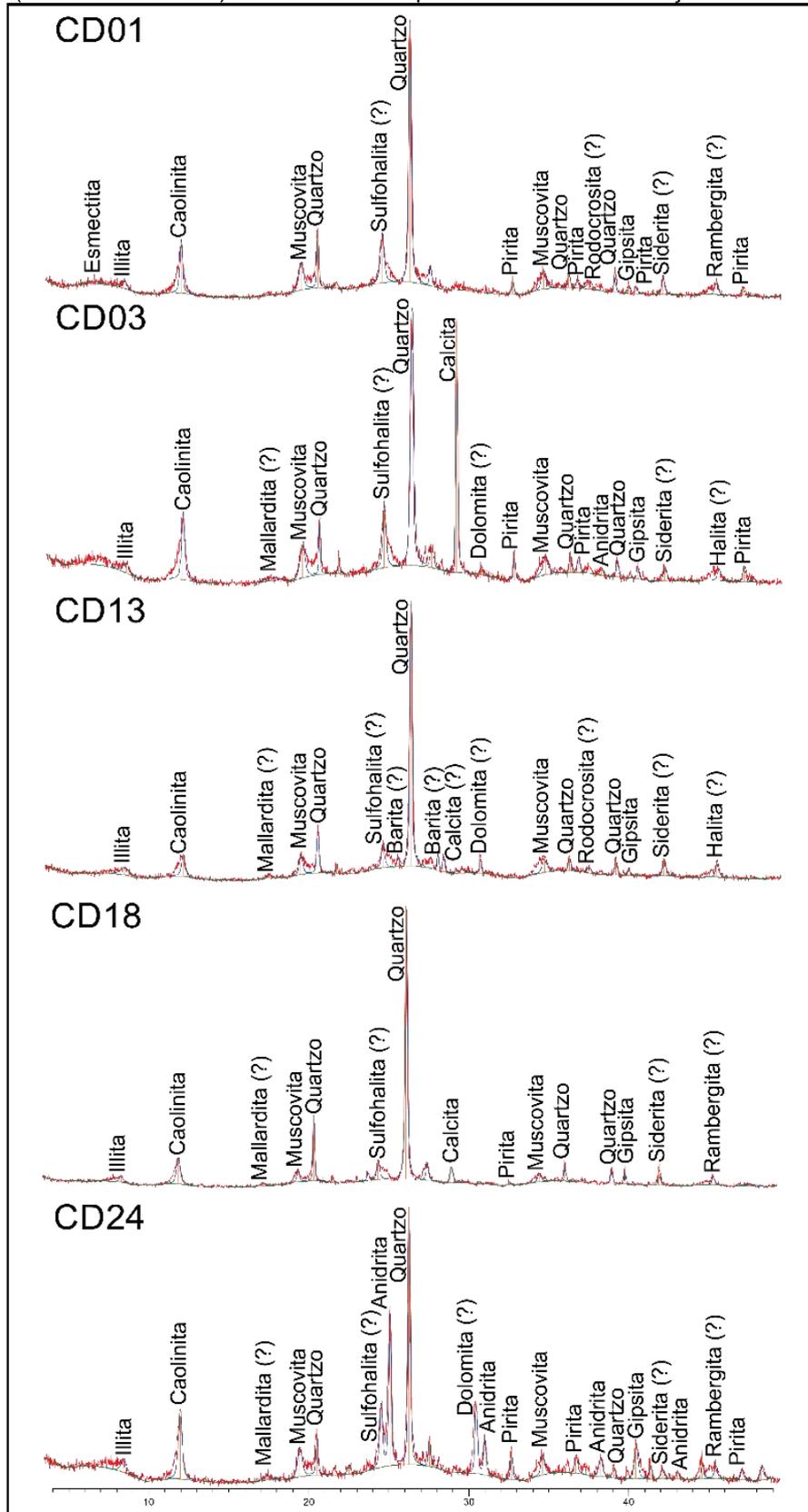
Cinco amostras de folhelho e uma de evaporito do furo 2-ANP-5-MA foram investigadas via DRX para caracterização mineralógica. A partir das interpretações, foram indentificadas as seguintes fases minerais nos folhelhos betuminosos (Figura 26; Tabela 6): esmectita, illita, caolinita, mallardita (?), quartzo, sulfohalita (?), muscovita, calcita, barita (?), dolomita (?), rodocrosita (?), pirita, siderita (?), gipsita, halita (?) e rambergita (?).

Tabela 6 – Fases minerais e suas respectivas composições químicas identificadas nos folhelhos negros da Formação Codó (Bacia de São Luís).

Fase Mineral	Composição Química	Observação
Esmectita	$A_{0.3}D_{2-3}[T_4O_{10}]Z_2 \cdot nH_2O$	
Illita	$K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2$	
Caolinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	
Mallardita	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	Oxidação de sulfetos e carbonatos de ferro e manganês em ambientes saturados em água
Quartzo	SiO_2	
Sulfohalita	$Na_6(SO_4)_2FCl$	
Muscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	
Calcita	$CaCO_3$	
Barita	$BaSO_4$	
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	
Rodocrosita	$MnCO_3$	
Pirita	FeS_2	
Siderita	$FeCO_3$	
Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	
Halita	$NaCl$	
Rambergita	MnS	Encontrado em sedimentos laminados (folhelhos) anóxicos ricos em matéria orgânica

Fonte: O Autor (2022).

Figura 26 – Difratoformas de raios-x de amostras selecionadas do poço 2-ANP-5-MA (Bacia de São Luís) com amostras representativas da Formação Codó.



Fonte: O Autor (2022).

5.2 GEOQUÍMICA

Para compreender o comportamento geoquímico das amostras aqui analisadas, utilizou-se três (03) ramos da geoquímica: orgânica, inorgânica e isotópica.

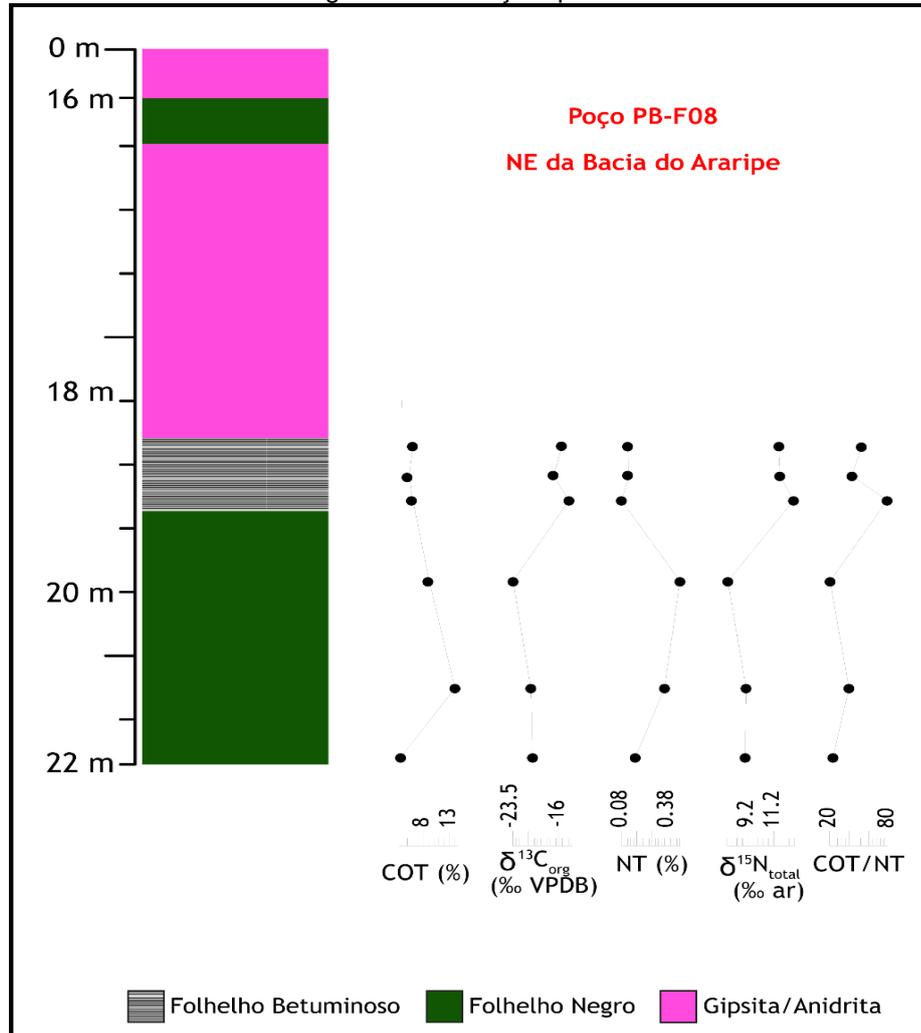
5.2.1 Geoquímica Orgânica

Para esse parâmetro geoquímico, utilizou-se: Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total.

5.2.1.1 Formação Ipupi (Furo PB-F08 - N da Bacia do Araripe)

Seis amostras de folhelho negro do furo PB-F08 foram selecionadas para análises de COT e NT (Tabela 4). Os valores obtidos para COT foram de 3,98-14,3 %. As concentrações de NT variaram entre 0,08 % e 0,46 %. Perfis quimioestratigráficos foram criados para compreensão das excursões ao longo do perfil (Figura 27).

Figura 27 – Perfis quimioestratigráficos das excursões de COT, NT e isótopos estáveis de C e N dos folhelhos negros da Formação Ipubi.

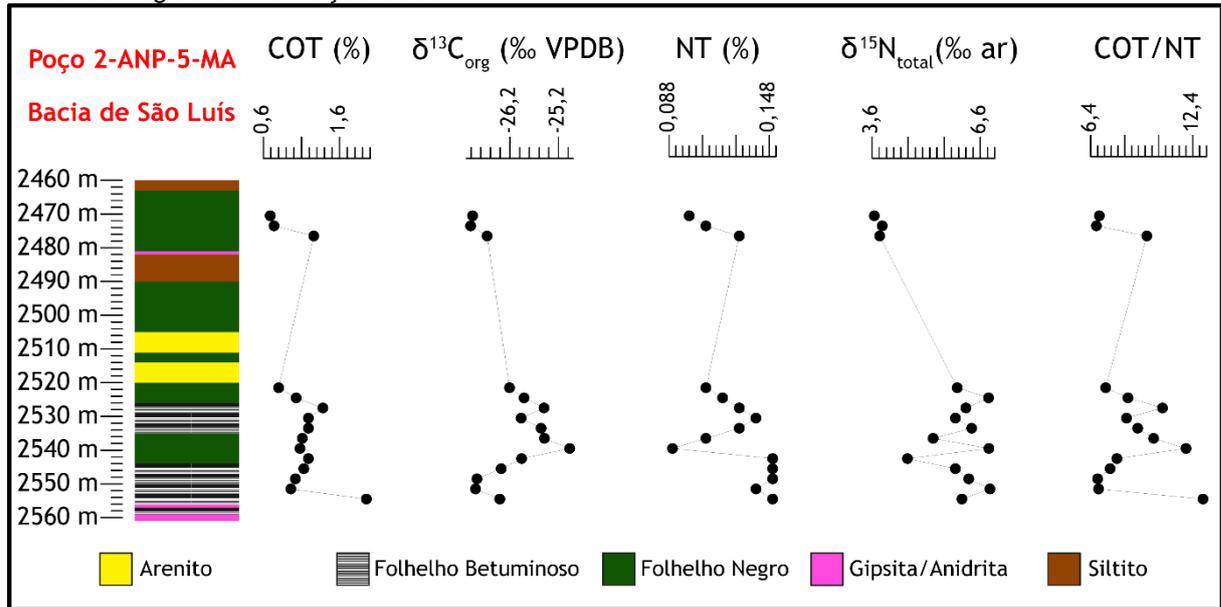


Fonte: O Autor (2022).

5.2.1.2 Formação Codó (Furo 2-ANP-5-MA - Bacia de São Luís)

Quinze amostras foram analisadas para obtenção dos dados de COT e NT (Tabela 4). As concentrações de COT variaram entre 0,69 % e 1,19 %, enquanto para NT, entre 0,09 % e 0,15 %. Perfis quimioestratigráficos foram criados para compreensão das excursões ao longo do perfil (Figura 28).

Figura 28 – Perfis quimioestratigráficos das excursões de COT, NT e isótopos estáveis de C e N dos folhelhos negros da Formação Codó.



Fonte: O Autor (2022).

5.2.1.3 Formação Codó (afloramento Grajaú-MA - Bacia do Grajaú)

Seis amostras representativas foram selecionadas para obtenção dos dados de COT e NT nos folhelhos negros coletados no afloramento da Mineração Grupo Gesso Integral. As concentrações de COT e NT variaram entre 1,35-4,51 % e 0,06-0,11 %, respectivamente (Tabela 7).

Tabela 7 – Conteúdo de Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total, relação COT/NT e isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ das amostras aqui estudadas.

Continua

Amostra	Unidade Sedimentar	Bacia Sedimentar	COT (%)	NT (%)	COT/NT	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (‰)
PB09A	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	6,30	0,12	52,50	-15,56	11,57
PB09B	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	5,57	0,13	42,85	-16,92	11,67
PB09C	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	6,31	0,08	78,88	-14,41	12,73
PB10	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	9,42	0,46	20,48	-23,47	7,68
PB11	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	14,3	0,36	39,72	-20,59	9,08

Fonte: do Autor (2022).

Tabela 72 – Conteúdo de Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total, relação COT/NT e isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ das amostras aqui estudadas.

Amostra	Unidade Sedimentar	Bacia Sedimentar	COT (%)	NT (%)	COT/NT	Conclusão	
						$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (‰)
PB12	Formação Ipubi	NE da Bacia do Araripe	3,98	0,17	23,41	-20,30	9,01
CD01	Formação Codó	Bacia de São Luís	0,69	0,10	6,90	-26,97	3,66
CD02	Formação Codó	Bacia de São Luís	0,74	0,11	6,73	-27,01	3,88
CD03	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,26	0,13	9,69	-26,67	3,81
CD13	Formação Codó	Bacia de São Luís	0,80	0,11	7,27	-26,21	5,96
CD14	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,03	0,12	8,58	-25,91	6,83
CD15	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,38	0,13	10,62	-25,50	6,20
CD16	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,19	0,14	8,50	-25,97	5,91
CD17	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,19	0,13	9,15	-25,56	6,36
CD18	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,11	0,11	10,09	-25,49	5,29
CD19	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,08	0,09	12,00	-24,97	6,84
CD20	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,19	0,15	7,93	-25,96	4,58
CD21	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,13	0,15	7,53	-26,38	5,91
CD22	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,02	0,15	6,80	-26,88	6,28
CD23	Formação Codó	Bacia de São Luís	0,96	0,14	6,86	-26,91	6,87
CD24	Formação Codó	Bacia de São Luís	1,95	0,15	13,00	-26,41	6,09
GJ01	Formação Codó	Bacia do Grajaú	3,24	0,09	39,82	-28,35	3,55
GJ02	Formação Codó	Bacia do Grajaú	4,51	0,11	47,15	-26,78	2,97
GJ03	Formação Codó	Bacia do Grajaú	2,57	0,08	37,31	-28,08	7,39
GJ08	Formação Codó	Bacia do Grajaú	1,35	0,06	27,86	-28,30	2,64
GJ09	Formação Codó	Bacia do Grajaú	2,41	0,07	38,73	-27,88	1,37
GJ10	Formação Codó	Bacia do Grajaú	2,51	0,08	36,09	-28,03	-0,24

Fonte: O Autor (2022).

5.2.2 Geoquímica Inorgânica

Para esse parâmetro, utilizou-se a concentração dos elementos químicos e respectivas razões entre eles.

5.2.2.1 Formação Ipubi (Furo PB-F08 - N da Bacia do Araripe)

Onze amostras de folhelhos/argilitos negros foram selecionadas para serem analisadas via FRXp (Tabela 4): seis amostras da base do testemunho e cinco amostras do horizonte estratigráfico que separa a sequência de evaporitos aproximadamente ao meio. As concentrações de SiO_2 encontram-se entre 9,51-36,7 %, enquanto as concentrações de Al_2O_3 variam entre 0,88-5,01 %. As concentrações de CaO , MgO e MnO variaram entre 7,25-56 %, 1,14-4,17 % e 0,03-0,34 %, respectivamente. A concentração obtida para K_2O variou entre 0,19 e 1,24 %, enquanto para P_2O_5 variou entre 0,2 e 0,25 – destaca-se que apenas três amostras da base dos

folhelhos apresentaram concentrações mínimas para serem detectadas pela FRXp (devido ao limite de detecção do equipamento). As concentrações para $F_2O_3^{(total)}$ e TiO_2 variaram entre 2,37-9,89 % e 0,02-0,34 %, respectivamente. Para S, as concentrações foram de 0,75-1,98 %. Nessas amostras também foram obtidos alguns elementos traços: V (60-130 ppm), Cr (40-140 ppm), Cu (20-80 ppm), Zn (20-50 ppm), Rb (20-30 ppm), Sr (90-150 ppm), Zr (20-50 ppm), Pb (20-60 ppm) e Ba (110 ppm). Destaca-se que algumas amostras analisadas não apresentaram resultados das concentrações para alguns elementos (Tabela 8), o que pode estar associado ao limite de detecção da FRXp.

Tabela 8 – Concentrações dos principais elementos maiores, menores e traço dos folhelhos negros da Formação Ipubi, NE da Bacia do Araripe.

Amostra	PB01	PB02	PB03	PB04	PB05	PB06A	PB06B	PB07	PB18	PB19	PB20	PB21	PB22	PB08a	PB08b	PB09a	PB09b	PB09c	PB10	PB11	PB12
SiO ₂ (%)	1,54	1,65	0,36	² L.D.	1,06	² L.D.	² L.D.	0,12	14,44	11,95	9,51	11,44	13,49	0,19	0,37	16,80	18,84	17,29	34,20	10,78	36,07
TiO ₂ (%)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	² L.D.	² L.D.	² L.D.	0,04	0,04	0,03	0,05	0,07	² L.D.	² L.D.	0,14	0,16	0,09	0,19	0,08	0,34
Al ₂ O ₃ (%)	0,36	² L.D.	1,39	1,50	1,31	1,58	1,87	² L.D.	² L.D.	2,68	2,68	1,86	2,06	0,88	5,01						
¹ Fe ₂ O ₃ (%)	0,37	0,40	0,18	0,07	0,20	² L.D.	0,01	0,09	4,26	3,01	2,54	3,17	3,28	0,09	0,43	5,46	4,20	2,37	7,13	3,26	9,89
Mn (ppm)	² L.D.	1800	1430	1180	1080	2080	² L.D.	² L.D.	2670	2340	2560	200	2540	500							
MgO (%)	² L.D.	2,15	1,54	² L.D.	1,14	1,36	1,79	² L.D.	² L.D.	1,99	1,92	4,17	2,53	3,68							
CaO (%)	36,25	36,27	39,37	37,94	38,62	35,66	36,60	37,56	46,84	52,10	56,01	53,46	51,41	39,40	35,75	43,11	43,49	46,19	7,25	51,40	16,04
CaCO ₃ (%)	² L.D.	66,67	58,85	53,59	26,36	67,65	24,19														
K ₂ O (%)	0,08	0,09	0,03	0,02	0,03	² L.D.	² L.D.	² L.D.	0,33	0,29	0,24	0,33	0,40	² L.D.	² L.D.	0,49	0,54	0,35	0,66	0,19	1,24
P ₂ O ₅ (%)	² L.D.	0,25	² L.D.	0,20																	
Ba (ppm)	² L.D.	110	² L.D.																		
Sr (ppm)	1080	670	800	840	1220	230	150	780	100	90	90	90	90	300	1070	100	100	100	130	90	150
Zr (ppm)	² L.D.	20	20	² L.D.	20	² L.D.	50														
Cr (ppm)	² L.D.	² L.D.	30	² L.D.	² L.D.	20	² L.D.	² L.D.	50	40	60	40	60	² L.D.	² L.D.	100	80	60	100	60	140
V (ppm)	² L.D.	110	90	60	70	70	² L.D.	² L.D.	90	80	60	120	80	130							
Rb (ppm)	² L.D.	20	² L.D.	30																	
Zn (ppm)	50	² L.D.	20	20	20	50	20	² L.D.	80	² L.D.	20	² L.D.	50	40	50						
Cu (ppm)	40	30	60	40	30	50	40	50	40	30	30	² L.D.	20	70	20	30	60	40	50	80	70
Pb (ppm)	² L.D.	20	² L.D.	20	² L.D.	² L.D.	20	60	² L.D.												
S (%)	27,68	27,16	28,34	28,16	25,47	27,08	28,35	27,21	1,79	1,14	1,02	1,11	1,08	27,79	26,96	1,56	1,07	0,75	1,32	1,64	1,98

Fonte: O Autor (2022).

¹Como Ferro total.²Limite de Detecção.

5.2.2.2 Formação Codó (Furo 2-ANP-5-MA - Bacia de São Luís)

Dezoito amostras de folhelhos/argilitos pretos/cinzas foram selecionadas para serem analisadas via FRXp (Tabela 4). As concentrações de SiO_2 encontram-se entre 8,66-46,78 %, enquanto as concentrações de Al_2O_3 variam entre 1,32-11,88 %. As concentrações de CaO , MgO e MnO variaram entre 0,56-9,10 %, 0,33-2,35 % e 0,01-0,12 %, respectivamente. A concentração obtida para K_2O variou entre 1,09 e 2,95 %, enquanto para P_2O_5 variou entre 0,08 e 0,24. As concentrações para F_2O_3 e TiO_2 variaram entre 8,55-14,01 % e 0,35-0,81 %, respectivamente. Para S, as concentrações variaram entre 0,24-6,89 %. Nessas amostras também foram obtidos alguns elementos traço: V (120-230 ppm), Cr (113-210 ppm), Cu (50-133 ppm), Zn (20-50 ppm), Rb (20-30 ppm), Sr (90-150 ppm), Zr (20-50 ppm), Pb (20-60 ppm) e Ba (110 ppm). Destaca-se que algumas amostras analisadas não apresentaram resultados das concentrações para alguns elementos (Tabela 9), o que pode estar associado ao limite de detecção da FRXp.

Tabela 9 – Concentrações dos elementos maiores, menores e traço dos folhelhos negros da Formação Codó, no poço 2-ANP-5-MA (Bacia de São Luís).

Amostra	CD01	CD02	CD03	CD04	CD06	CD13	CD14	CD15	CD16	CD17	CD18	CD19	CD20	CD21	CD22	CD23	CD24	C
SiO ₂ (%)	43,56	40,36	37,74	8,67	12,32	41,87	38,32	40,60	40,50	42,33	46,78	43,21	38,55	39,70	40,80	40,41	30,29	1
TiO ₂ (%)	0,72	0,68	0,59	0,35	0,51	0,76	0,73	0,81	0,78	0,71	0,76	0,63	0,55	0,77	0,70	0,59	0,40	
Al ₂ O ₃ (%)	10,66	10,49	9,87	1,33	3,20	9,87	9,54	10,59	11,38	10,16	9,48	9,20	10,66	11,48	11,89	11,19	8,33	
¹ Fe ₂ O ₃ (%)	11,81	12,50	11,90	8,55	11,43	11,88	13,29	12,92	14,02	12,48	11,61	10,96	12,91	13,25	13,00	12,63	10,73	1
MnO (%)	0,02	0,02	0,03	0,12	0,02	0,03	0,05	0,03	0,04	0,02	0,01	0,07	0,05	0,06	0,03	0,06	0,05	
MgO (%)	0,44	0,33	0,38	2,35	2,00	0,52	0,53	0,76	0,52	0,73	0,94	1,26	1,11	0,38	1,19	1,02	1,11	
CaO (%)	1,10	1,32	2,78	7,18	0,57	1,79	2,91	0,78	0,72	1,25	1,46	3,94	3,63	0,72	0,65	1,66	9,10	
K ₂ O (%)	2,39	2,39	2,12	1,09	1,38	2,83	2,81	2,86	2,95	2,63	2,10	2,08	2,65	2,89	2,84	2,59	1,79	
P ₂ O ₅ (%)	0,11	0,11	0,11	0,10	0,08	0,15	0,15	0,24	0,16	0,19	0,17	0,12	0,11	0,19	0,18	0,11	0,08	
Ba (ppm)	710,00	1610,00	1040,00	1416,67	290,00	5710,00	2550,00	1040,00	1450,00	3040,00	660,00	4240,00	2970,00	930,00	1040,00	6110,00	3840,00	64
Sr (ppm)	70,00	70,00	70,00	233,33	63,33	100,00	110,00	80,00	80,00	90,00	90,00	100,00	80,00	90,00	80,00	90,00	150,00	11
Zr (ppm)	140,00	130,00	110,00	106,67	116,67	140,00	120,00	150,00	130,00	140,00	190,00	140,00	120,00	130,00	110,00	110,00	90,00	11
Cr (ppm)	170,00	180,00	170,00	113,33	150,00	170,00	200,00	190,00	210,00	180,00	160,00	140,00	190,00	180,00	180,00	180,00	140,00	15
V (ppm)	190,00	200,00	180,00	120,00	173,33	190,00	230,00	230,00	220,00	200,00	200,00	140,00	200,00	190,00	170,00	210,00	180,00	17
Rb (ppm)	50,00	50,00	50,00	30,00	50,00	60,00	50,00	60,00	60,00	60,00	50,00	40,00	60,00	60,00	60,00	60,00	40,00	6
Zn (ppm)	100,00	80,00	70,00	220,00	73,33	170,00	70,00	170,00	80,00	90,00	70,00	100,00	110,00	70,00	70,00	90,00	70,00	6
Cu (ppm)	50,00	50,00	90,00	133,33	66,67	110,00	70,00	80,00	80,00	90,00	70,00	80,00	130,00	70,00	70,00	50,00	80,00	5
Pb (ppm)	30,00	30,00	40,00	33,33	33,33	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	30,00	60,00	50,00	20,00	20,00	20,00	30,00	2
S (%)	0,62	1,01	1,35	6,90	0,35	0,28	0,26	0,32	0,45	0,50	0,39	0,78	1,29	0,32	0,39	0,58	6,32	

Fonte: O Autor (2022).

¹Como Ferro total

5.2.2.3 Formação Codó (Afloramento Grajaú-MA - Bacia do Grajaú)

Dez amostras de folhelhos/argilitos negros foram selecionadas para serem analisadas via FRXp (Tabela 4). As concentrações de SiO_2 encontram-se entre 34,54-38,63 %, enquanto as concentrações de Al_2O_3 variam entre 7,76-8,73 %. As concentrações de CaO e MgO variaram entre 0,97-1,61 % e 0,54-1,13 %, respectivamente. A concentração obtida para K_2O variou entre 2,00 % e 2,27 %, enquanto para P_2O_5 variou entre 0,05 % e 0,15 %. As concentrações para F_2O_3 e TiO_2 variaram entre 8,98-10,35 % e 0,42-0,45 %, respectivamente. Para S, as concentrações foram de 1,25-1,69 %. Nessas amostras também foram obtidos alguns elementos traços: V (140-180 ppm), Cr (140-180 ppm), Cu (50-100 ppm), Zn (50-80 ppm), Rb (50-60 ppm), Sr (80-90 ppm), Zr (80 ppm – para todas as amostras) e Pb (20 ppm – para as amostras em que foi obtido). Destaca-se que algumas amostras analisadas não apresentaram resultados das concentrações para alguns elementos (Tabela 10), o que pode estar associado ao limite de detecção da FRXp.

Tabela 30 – Concentrações dos elementos maiores, menores e traço dos folhelhos negros da Formação Codó, amostrados na Mineração Gesso Integral (Bacia de Grajaú).

Amostras	GJ01	GJ02	GJ03	GJ04	GJ05	GJ06	GJ07	GJ08	GJ09	GJ10
SiO ₂ (%)	36,87	37,82	38,63	34,54	36,43	34,92	35,97	35,32	38,01	38,33
TiO ₂ (%)	0,46	0,45	0,45	0,42	0,45	0,45	0,43	0,44	0,43	0,44
Al ₂ O ₃ (%)	8,22	8,17	8,73	7,76	8,65	7,87	8,57	8,05	8,25	8,60
¹ Fe ₂ O ₃ (%)	10,18	9,98	10,65	10,26	10,98	11,12	11,51	11,05	10,12	10,34
MnO (%)	² L.D.									
MgO (%)	1,10	1,13	0,55	0,68	1,12	0,55	1,01	0,77	0,73	² L.D.
CaO (%)	1,05	1,61	1,07	0,97	1,02	1,00	1,02	1,12	1,02	1,20
K ₂ O (%)	2,27	2,16	2,19	2,01	2,12	2,05	2,03	2,02	2,07	2,21
P ₂ O ₅ (%)	0,15	0,13	0,11	0,05	0,11	0,08	0,07	0,08	0,14	0,17
Ba (ppm)	² L.D.									
Sr (ppm)	90,00	90,00	90,00	80,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
Zr (ppm)	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00	80,00
Cr (ppm)	140,00	160,00	160,00	160,00	170,00	170,00	160,00	180,00	160,00	170,00
V (ppm)	180,00	170,00	180,00	170,00	180,00	140,00	140,00	180,00	150,00	160,00
Rb (ppm)	60,00	60,00	60,00	50,00	60,00	60,00	50,00	50,00	50,00	60,00
Zn (ppm)	60,00	50,00	60,00	80,00	70,00	70,00	70,00	60,00	60,00	60,00
Cu (ppm)	70,00	90,00	100,00	50,00	60,00	80,00	70,00	50,00	80,00	70,00
Pb (ppm)	² L.D.	² L.D.	² L.D.	20,00	20,00	² L.D.	20,00	² L.D.	² L.D.	20,00
S (%)	1,42	1,53	1,52	1,25	1,52	1,57	1,69	1,52	1,51	1,46

Fonte: O Autor (2022).

¹Como Ferro total.

²Limite de Detecção.

5.2.3 Geoquímica de Isótopos Estáveis

Para esse parâmetro, utilizou-se os isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$.

5.2.3.1 Formação Ipubi (Furo PB-F08 - N da Bacia do Araripe)

Seis amostras de folhelho negro do furo PB-F08 foram selecionadas para análises de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (Tabela 4). Os valores obtidos para $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ variaram entre -23,47 ‰ e -14,41 ‰. As concentrações de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ variaram entre 7,68 ‰ e 12,73 ‰. Perfis quimioestratigráficos foram criados para compreensão das excursões ao longo do perfil (Figura 27).

5.2.3.2 Formação Codó (Furo 2-ANP-5-MA - Bacia de São Luís)

Quinze amostras de folhelho negro do furo 2-ANP-5-MA foram analisadas para obtenção dos dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (Tabela 4). As concentrações de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ variaram entre -27,01 ‰ e -24,97 ‰, enquanto para $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$, entre 3,66 ‰ e 6,87 ‰. Perfis quimioestratigráficos foram criados para compreensão das excursões ao longo do perfil (Figura 28)

5.2.3.3 Formação Codó (Afloramento Grajaú-MA - Bacia do Grajaú)

Seis amostras de folhelho negro do afloramento na mineração Grupo Gesso Integral foram analisadas para obtenção dos dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (Tabela 4). As concentrações de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ variaram entre -28,35 ‰ e -26,78 ‰, enquanto para $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$, entre -0,24 ‰ e 7,39 ‰.

5.2.4 Geoquímica Isotópica Radiogênica

Para esse parâmetro, utilizou-se os isótopos radiogênicos de Re-Os.

5.2.4.1 Formação Codó (Bacia do Grajaú)

Doze amostras (07 de afloramento e 05 do poço F064 – referentes à mesma camada litológica) foram selecionadas para as análises de Re e Os (Tabela 11). Essas doze amostras foram selecionadas após o “Teste de Rênio” (Selby & Creaser, 2003) – que é o estudo preliminar para identificar a concentração de Re nas amostras antes de ser realizado todo o procedimento do método Re-Os (como descrito na seção 4.2.3).

As concentrações de Re e Os variaram entre 0,3-21,6 ppb e 28,9-169,4 ppt, respectivamente. O conteúdo de ^{192}Os (utilizado para evitar a adição de ^{187}Os (radiogênico e oriundo do decaimento de ^{187}Re)) variou entre 9,4-47,4 ppt. Os valores de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (41,6-904,4) se correlacionam positivamente ($r = 0,99$) com suas composições correspondentes de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (2,1-3,8).

Tabela 11 – Concentrações de Re, Os e ^{192}Os e razões isotópicas de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Re}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ e Os_i dos folhelhos negros da Formação Codó, amostrados na bancada da mina (amostras GJ) da Mineração Grupo Gesso Integral e no poço F064 (amostras TS21-3) na Bacia de Grajaú.

Amostra	Re (ppb)	$\pm 2s^1$	Os (ppt)	$\pm 2s^1$	^{192}Os (ppt)	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$\pm 2s^1$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$\pm 2s^1$	ρ^2	Os_i^3
GJ-01	0,9	0,009	53,75	1,00	17,36	106,6	3,1	2,2577	0,0999	0,585	2,04
GJ-02	1,3	0,012	65,30	1,07	20,96	120,7	3,0	2,3209	0,0840	0,586	2,08
GJ-03	0,6	0,007	48,88	0,98	15,92	71,7	2,3	2,1793	0,1080	0,566	2,03
GJ-07	0,3	0,006	44,94	0,96	14,72	41,6	1,6	2,1237	0,1168	0,526	2,04
GJ-08	0,3	0,005	36,21	0,91	11,85	49,7	2,2	2,1328	0,1453	0,546	2,03
GJ-09	0,4	0,006	28,92	0,84	9,41	88,4	4,5	2,1936	0,1771	0,588	2,01
GJ-10	0,5	0,006	32,54	0,92	10,55	85,0	4,2	2,2223	0,1721	0,591	2,05
TS21-3B	13,7	0,005	111,8	1,4	31,2	876,6	14,1	3,8118	0,0775	0,800	2,03
TS21-3C	5,2	0,045	86,9	1,7	26,6	390,5	12,3	2,8038	0,1213	0,677	2,01
TS21-3D	2,6	0,023	104,6	1,2	33,3	157,8	2,6	2,3945	0,0522	0,551	2,07
TS21-3E	2,7	0,023	113,2	1,3	36,2	147,7	2,3	2,3663	0,0487	0,538	2,07
TS21-3F	2,2	0,019	55,1	1,0	17,2	251,2	7,3	2,5784	0,1067	0,642	2,07

Fonte: O Autor (2022).

¹ Incerteza calculada.

² Função da correlação de erro.

³ $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial calculado para uma determinada idade.

6 DISCUSSÕES

Neste capítulo será abordada a discussão referentes aos resultados obtidos e explanados no capítulo anterior.

6.1 COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

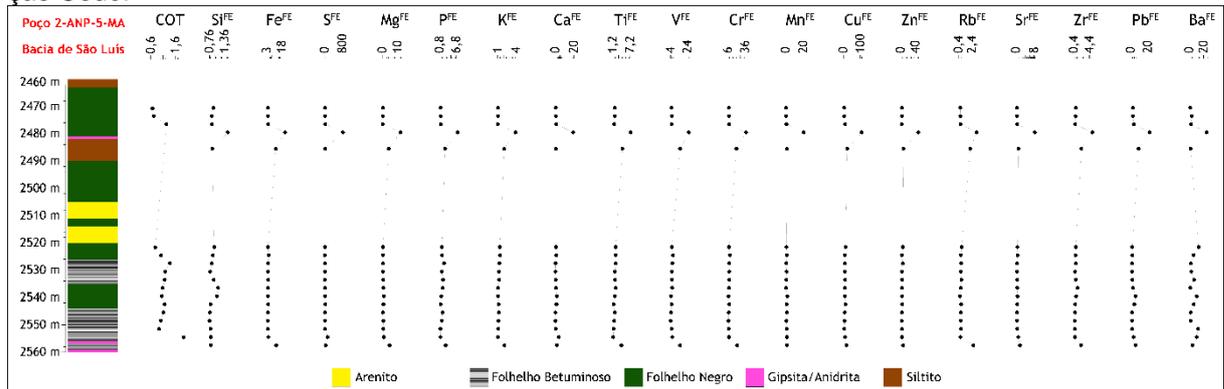
Concentrações de elementos químicos (maiores, menores e traço) em folhelhos negros têm sido utilizadas para interpretações de condições paleoambientais durante sua deposição (BARWISE, 1990; TRIBOVILLARD *et al.*, 2006; GALAGARRA *et al.*, 2008; CAO *et al.*, 2012; BAI *et al.*, 2015; MORADI *et al.*, 2016). Uma vez que folhelhos negros possuem uma variável mistura de componentes derivados de fontes primárias (frações detríticas, biogênicas e hidrogenadas), o uso de elementos químicos pode contribuir com a proveniência dos clastos (*e.g.*, MCLENNAN *et al.*, 1993; CULLERS, 1994, 2000) e condições paleoambientais durante a deposição dessas rochas, como condições paleoredox (*e.g.*, BERNER & RAISWELL, 1983; BRUMSACK, 1989, 2006; ALGEO & MAYNARD, 2004; TRIBOVILLARD *et al.*, 2006), paleoprodutividade (*e.g.*, BRUMSACK, 1986; PIPER & PERKINS, 2004; PERKINS *et al.*, 2008), paleoclima (*e.g.*, WORASH, 2002; JIN & ZHANG, 2002; CAO *et al.*, 2012; BAI *et al.*, 2015), e paleossalinidade (*e.g.*, WALKER & PRICE, 1963; ADAMS *et al.*, 1965).

Relações estatísticas (*e.g.*, correlação de Pearson) foram utilizadas para demonstrar a interação dos elementos químicos nos folhelhos negros estudados. Além disso, utilizou-se a concentração de Al para calcular o fator de enriquecimento ($EF = [(X/Al)_{\text{sample}}/(X/Al)_{\text{AS}}]$) e a fração autigênica ($AF = X_{\text{sample}} - [Al_{\text{sample}} \times (X/Al)_{\text{AS}}]$) de cada elemento químico relativa à composição do *Average Shale* (AS; WEDEPOHL, 1977). Essas normalizações são necessárias, uma vez que o Al é um elemento imóvel durante processos sin- e pós-deposicionais e pelo fato de o Alumínio não ser susceptível às heterogeneidades naturais (CALVERT & PEDERSEN, 1993; ALGEO & MAYNARD, 2004; TRIBOVILLARD *et al.*, 2006). Entende-se como enriquecimento, amostras que possuem $EF > 1$ (valores maiores que 3 representam detectável enriquecimento autigênico em relação ao AS, enquanto valores maiores que 10 indicam enriquecimento moderados a fortes; TRIBOVILLARD *et al.*, 2006).

6.1.1 Formação Codó

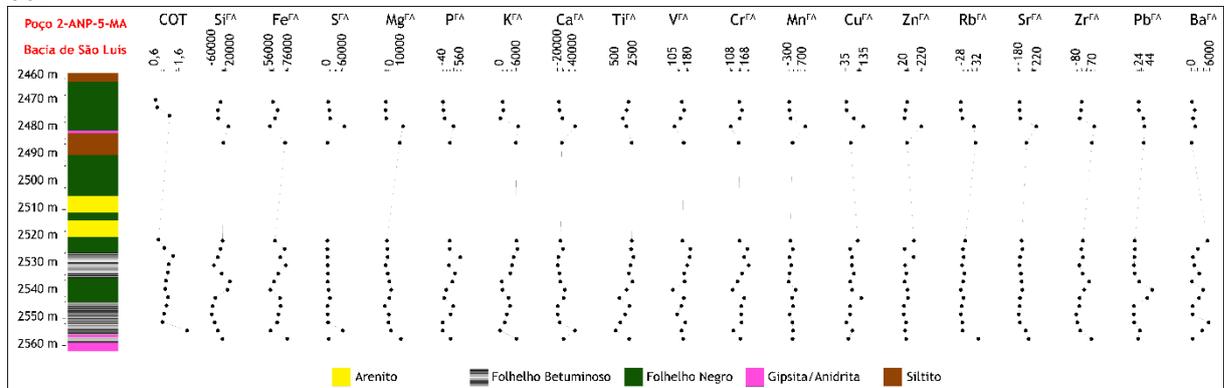
O fator de enriquecimento dos elementos maiores das amostras do furo 2-ANP-5-MA (Bacia de São Luís) e do afloramento da Bacia do Grajaú se encontra na Figura 29 e Tabela 12, que mostra que a maioria das amostras são enriquecidas em relação ao AS (exceto para Si, Mg, P, Ca, Mn, Rb, Sr e Zr que se mostram empobrecidos em algumas amostras) e seus perfis quimioestratigráficos são similares. Para melhor entendimento desse comportamento, a fração autigênica foi calculada (Figura 30; Tabela 13). Percebe-se que para os elementos empobrecidos em relação ao AS, os valores de FA são negativos. Sabe-se que a deposição de rochas ricas em matéria orgânica é consideravelmente misturada – em relação a sua fonte detrítica e autigênica (POTTER *et al.*, 2005). Dessa forma, os valores empobrecidos e negativo para FE e FA, respectivamente, obtidos nas amostras estudadas sugerem que aqueles elementos (Si, Mg, P, Ca, Mn, Rb, Sr e Zr) possuem fonte detrítica.

Figura 29 – Perfis quimioestratigráficos do Fator de Enriquecimento dos folhelhos negros da Formação Codó.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 30 – Perfis quimioestratigráficos da Fração Autigênica dos folhelhos negros da Formação Codó.



Fonte: O Autor (2022).

Tabela 12 – Fator de Enriquecimento calculado para as amostras de folhelhos negros da Formação Codó.

Continua

Amostras	Si	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Ba	Sr	Zr	Cr	V	Rb	Zn	Cu	Pb	S
CD01	0,91	1,89	3,67	0,47	0,27	0,37	1,06	0,99	1,50	0,31	0,83	6,86	5,06	0,64	2,71	5,04	2,49	9,14
CD02	0,85	1,81	3,94	0,48	0,21	0,45	1,07	1,01	3,46	0,32	0,79	7,38	5,41	0,65	2,21	5,12	2,53	15,23
CD03	0,85	1,66	3,99	0,70	0,26	1,00	1,01	1,12	2,37	0,34	0,71	7,41	5,18	0,69	2,05	9,81	3,59	21,53
CD04	1,47	7,35	21,34	20,23	11,59	19,21	3,88	7,22	24,06	8,38	5,11	36,74	25,69	3,09	48,00	108,06	22,25	821,41
CD06	0,87	4,48	11,84	1,30	4,09	0,63	2,04	2,66	2,04	0,94	2,32	20,17	15,40	2,14	6,64	22,42	9,23	17,50
CD13	0,94	2,14	3,99	0,65	0,34	0,64	1,35	1,51	13,04	0,48	0,90	7,41	5,47	0,83	4,99	11,98	1,79	4,42
CD14	0,89	2,13	4,61	1,13	0,36	1,08	1,39	1,54	6,02	0,55	0,80	9,01	6,85	0,72	2,12	7,89	1,86	4,37
CD15	0,85	2,14	4,04	0,52	0,47	0,26	1,28	2,28	2,21	0,36	0,90	7,71	6,17	0,77	4,64	8,12	1,67	4,79
CD16	0,79	1,92	4,08	0,83	0,30	0,23	1,22	1,41	2,87	0,33	0,73	7,94	5,49	0,72	2,03	7,56	1,56	6,27
CD17	0,93	1,95	4,07	0,52	0,47	0,43	1,22	1,92	6,74	0,42	0,87	7,62	5,59	0,81	2,56	9,52	1,74	7,78
CD18	1,10	2,22	4,06	0,29	0,65	0,55	1,05	1,77	1,57	0,45	1,27	7,26	5,99	0,72	2,14	7,94	2,80	6,52
CD19	1,04	1,92	3,95	1,75	0,90	1,52	1,07	1,27	10,39	0,52	0,97	6,54	4,32	0,59	3,15	9,35	5,77	13,36
CD20	0,80	1,44	4,01	1,02	0,68	1,21	1,17	1,08	6,28	0,36	0,71	7,67	5,33	0,77	2,99	13,11	4,15	19,04
CD21	0,77	1,87	3,82	1,16	0,22	0,22	1,19	1,68	1,82	0,37	0,72	6,74	4,70	0,71	1,76	6,55	1,54	4,37
CD22	0,76	1,64	3,62	0,63	0,65	0,19	1,13	1,49	1,97	0,32	0,59	6,51	4,06	0,69	1,70	6,33	1,49	5,13
CD23	0,80	1,46	3,74	1,07	0,60	0,53	1,09	0,97	12,30	0,38	0,62	6,92	5,33	0,73	2,33	4,80	1,58	8,22
CD24	0,81	1,33	4,27	1,20	0,87	3,88	1,01	0,97	10,39	0,86	0,69	7,23	6,14	0,66	2,43	10,33	3,19	119,76
CD25	0,81	4,12	12,31	1,32	4,64	1,67	2,10	2,88	4,56	1,66	2,21	21,31	15,27	2,60	5,80	18,14	5,60	40,42
GJ01	1,01	1,54	4,10	-	0,88	0,45	1,30	1,85	-	0,52	0,62	7,32	6,22	1,00	2,11	9,15	-	27,32
GJ02	1,04	1,54	4,04	-	0,91	0,70	1,24	1,63	-	0,52	0,62	8,42	5,91	1,00	1,77	11,84	-	29,64
GJ03	1,00	1,45	4,04	-	0,41	0,43	1,19	1,29	-	0,49	0,58	7,88	5,86	0,94	1,99	12,32	-	27,45
GJ04	1,00	1,51	4,38	-	0,58	0,44	1,22	0,68	-	0,49	0,65	8,87	6,22	0,88	2,98	6,93	-	25,38
GJ05	0,95	1,44	4,20	-	0,85	0,42	1,16	1,28	-	0,50	0,59	8,45	5,91	0,95	2,34	7,46	-	27,74

Fonte: O Autor (2022).

Tabela 12 – Fator de Enriquecimento calculado para as amostras de folhelhos negros da Formação Codó.

Amostras	Conclusão																	
	Si	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Ba	Sr	Zr	Cr	V	Rb	Zn	Cu	Pb	S
GJ06	1,00	1,60	4,68	-	0,46	0,45	1,23	1,08	-	0,54	0,65	9,29	5,05	1,04	2,57	10,93	-	31,42
GJ07	0,95	1,41	4,45	-	0,77	0,42	1,12	0,83	-	0,50	0,59	8,03	4,64	0,80	2,36	8,78	-	31,16
GJ08	0,99	1,52	4,55	-	0,62	0,49	1,18	0,94	-	0,53	0,63	9,62	6,35	0,85	2,16	6,68	-	29,74
GJ09	1,04	1,47	4,06	-	0,58	0,44	1,18	1,64	-	0,52	0,62	8,34	5,16	0,83	2,10	10,42	-	28,82
GJ10	1,00	1,43	3,98	-	-	0,49	1,21	1,95	-	0,50	0,59	8,50	5,28	0,95	2,02	8,75	-	26,76

Fonte: O Autor (2022).

Tabela 4 – Fração Autigênica (em ppm) calculada para os folhelhos negros da Formação Codó.

Amostras	Continua																		
	Si	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Ba	Sr	Zr	Cr	V	Rb	Zn	Cu	Pb	S	
CD01	-20451,56	2036,80	60080,59	204,01	-7174,45	13594,93	1101,79	-3,70	236,83	153,84	27,88	145,21	152,46	27,92	63,17	40,08	17,96	5494,95	
CD02	-31761,57	1832,57	65241,83	198,03	-7681,21	11670,14	1384,37	3,54	1144,21	150,35	35,26	155,59	163,04	26,70	43,74	40,24	18,15	9455,48	
CD03	-30805,69	1397,51	62386,97	105,43	-6773,10	12,95	248,19	50,82	602,05	137,17	45,38	147,05	145,25	22,12	35,91	80,82	28,85	12825,20	
CD04	12988,47	1811,34	56998,05	918,89	12940,94	48625,95	6712,70	358,97	1357,79	205,48	85,78	110,25	115,33	20,31	215,42	132,10	31,84	68908,67	
CD06	-8727,28	2395,62	73209,91	34,84	9117,04	-2387,20	5864,53	230,94	148,10	-3,79	66,32	142,57	162,07	26,63	62,29	63,69	29,72	3340,89	
CD13	-11824,89	2417,11	62232,98	125,50	-5964,84	-7110,85	6154,86	220,74	5271,97	107,21	15,41	147,05	155,25	12,13	135,90	100,82	8,85	2135,08	
CD14	-21373,32	2327,83	72837,48	46,35	-5621,85	1581,13	6543,37	225,04	2126,56	-90,31	30,23	177,81	196,40	19,73	37,04	61,13	9,22	2035,90	
CD15	-32710,20	2591,44	68024,28	181,56	-5191,76	15737,97	5141,48	589,26	569,85	142,41	16,81	165,37	192,70	17,42	133,40	70,15	8,04	2539,26	
CD16	-49469,25	2242,35	74003,86	-69,88	-7346,15	17740,64	4468,39	205,07	944,96	158,91	49,18	183,54	179,93	23,17	40,69	69,42	7,15	3799,48	
CD17	-15790,79	2073,70	65830,33	176,11	-4986,49	11564,35	3926,20	407,92	2588,88	123,40	20,05	156,36	164,21	14,29	54,88	80,55	8,52	4366,42	

Fonte: O Autor (2022).

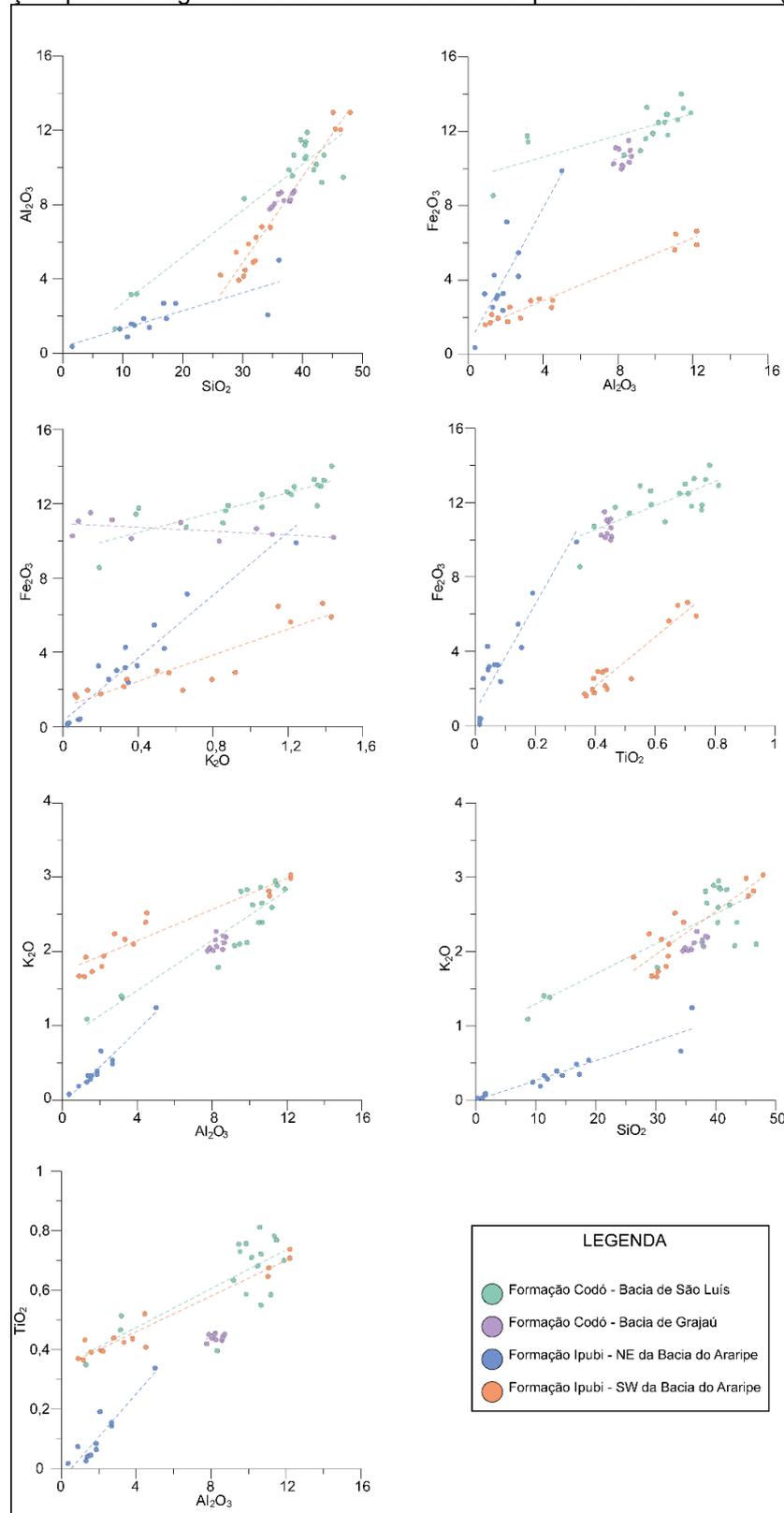
Tabela 5 – Fração Autigênica (em ppm) calculada para os folhelhos negros da Formação Codó.

Amostras															Conclusão			
	Si	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Ba	Sr	Zr	Cr	V	Rb	Zn	Cu	Pb	S
CD18	18940,43	2491,24	61189,20	-241,41	-3084,39	-8623,32	763,08	317,75	239,33	-109	40,75	137,96	166,62	19,27	37,25	61,18	19,29	3309,85
CD19	8262,69	1821,40	57229,92	248,67	-886,68	9619,74	1075,15	109,92	3831,74	-93,13	-4,85	118,61	107,61	27,23	68,22	71,44	49,61	7197,56
CD20	-43522,36	1007,21	67774,58	6,05	-3142,71	4508,87	3255,12	36,39	2496,91	-143	47,85	165,21	162,46	17,90	73,17	120,08	37,96	12175,07
CD21	-55354,70	2139,59	68400,35	66,31	-8303,66	-17993,69	3772,21	340,47	420,26	-151,13	50,85	153,29	149,56	23,94	30,32	59,32	7,03	2452,78
CD22	-58635,25	1643,02	65810,18	-158,19	-3794,56	-19314,05	2644,04	252,96	512,40	-169,58	77,19	152,36	128,14	26,88	28,93	58,94	6,57	3107,30
CD23	-45929,60	1103,40	64696,99	27,00	-4150,27	-10656,39	1844,19	-16,63	5613,43	-144,91	66,18	153,98	170,60	21,77	51,34	39,59	7,36	5111,57
CD24	-33214,05	588,77	57439,95	60,04	-973,94	48293,61	177,85	-12,20	3470,40	-24,84	41,13	120,63	150,68	20,86	41,23	72,25	20,59	62622,71
CD25	-12389,06	2120,01	75525,74	36,13	10606,79	4265,09	6104,40	259,17	499,69	43,63	60,22	149,32	158,87	36,90	52,41	50,39	16,43	7889,83
GJ01	0,18	0,10	5,39	-	-0,09	-0,90	0,44	0,03	-	-82,62	49,46	120,88	151,05	-0,09	31,59	62,35	-	13699,41
GJ02	0,72	0,10	5,25	-	-0,07	-0,49	0,35	0,02	-	-81,63	48,72	140,99	141,21	0,26	21,76	82,40	-	14822,40
GJ03	-0,05	0,08	5,61	-	-0,47	-0,99	0,29	0,01	-	-93,25	57,44	139,70	149,26	-3,79	29,84	91,88	-	14617,34
GJ04	0,05	0,09	5,54	-	-0,30	-0,87	0,30	-0,01	-	-82,94	42,20	141,95	142,67	-6,72	53,19	42,78	-	11978,60
GJ05	-0,91	0,08	5,85	-	-0,12	-1,01	0,24	0,01	-	-91,55	56,16	149,89	149,55	-3,20	40,13	51,96	-	14642,49
GJ06	-0,01	0,10	6,12	-	-0,39	-0,87	0,32	0,00	-	-75,28	43,96	151,69	112,28	2,47	42,80	72,68	-	15161,54
GJ07	-0,96	0,07	6,24	-	-0,18	-1,00	0,18	-0,01	-	-89,92	54,94	140,07	109,82	12,63	40,39	62,03	-	16367,39
GJ08	-0,18	0,09	6,03	-	-0,28	-0,82	0,26	0,00	-	-78,93	46,70	161,29	151,67	-8,80	32,20	42,52	-	14640,54
GJ09	0,65	0,08	5,34	-	-0,32	-0,93	0,27	0,02	-	-83,25	49,94	140,81	120,94	10,31	31,49	72,32	-	14537,50
GJ10	0,08	0,08	5,42	-	-	-0,88	0,32	0,04	-	-90,51	55,39	150,01	129,72	-2,84	30,30	62,00	-	14025,60

Fonte: O Autor (2022).

Correlação positiva ($r=0,9$) entre Al_2O_3 e SiO_2 (Figura 31) sugere que o principal conteúdo de sílica nas amostras encontra-se como argilominerais e como quartzo, que pode estar controlado pela relativa fonte detrítica (FERREIRA *et al.*, 2020). De acordo com Felix (1977), razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ podem indicar que esses elementos se encontram nos argilominerais: as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para montmorillonita pura possui valores entre 2,8–3,31, enquanto para caolinita possui média de 1,18. As amostras aqui estudadas possuem razões entre 3,4–6,5 (Tabela 15), o que sugere illita como a fase argilomineral predominantes. Além disso, correlações positivas de K_2O com Al_2O_3 ($r=0,9$) e com SiO_2 ($r=0,8$), e razões $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,2–0,8) também sugerem illita como argilomineral predominantes que compõem as amostras, além de muscovita. Tipicamente, a razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em argilominerais encontra-se entre 0–0,3, enquanto em K-feldspato a razão varia entre 0,3–0,9 (COX *et al.*, 1995). Esta razão em rochas ricas em illita está entre 0,2–0,3 (ZHOU *et al.*, 2015), enquanto em caolinita, esmectita e vermiculita é próxima a zero (COX *et al.*, 1995). Essas fases minerais (illita, quartzo e muscovita) também foram identificadas por DRX (Figura 26) nas amostras da Bacia de São Luís.

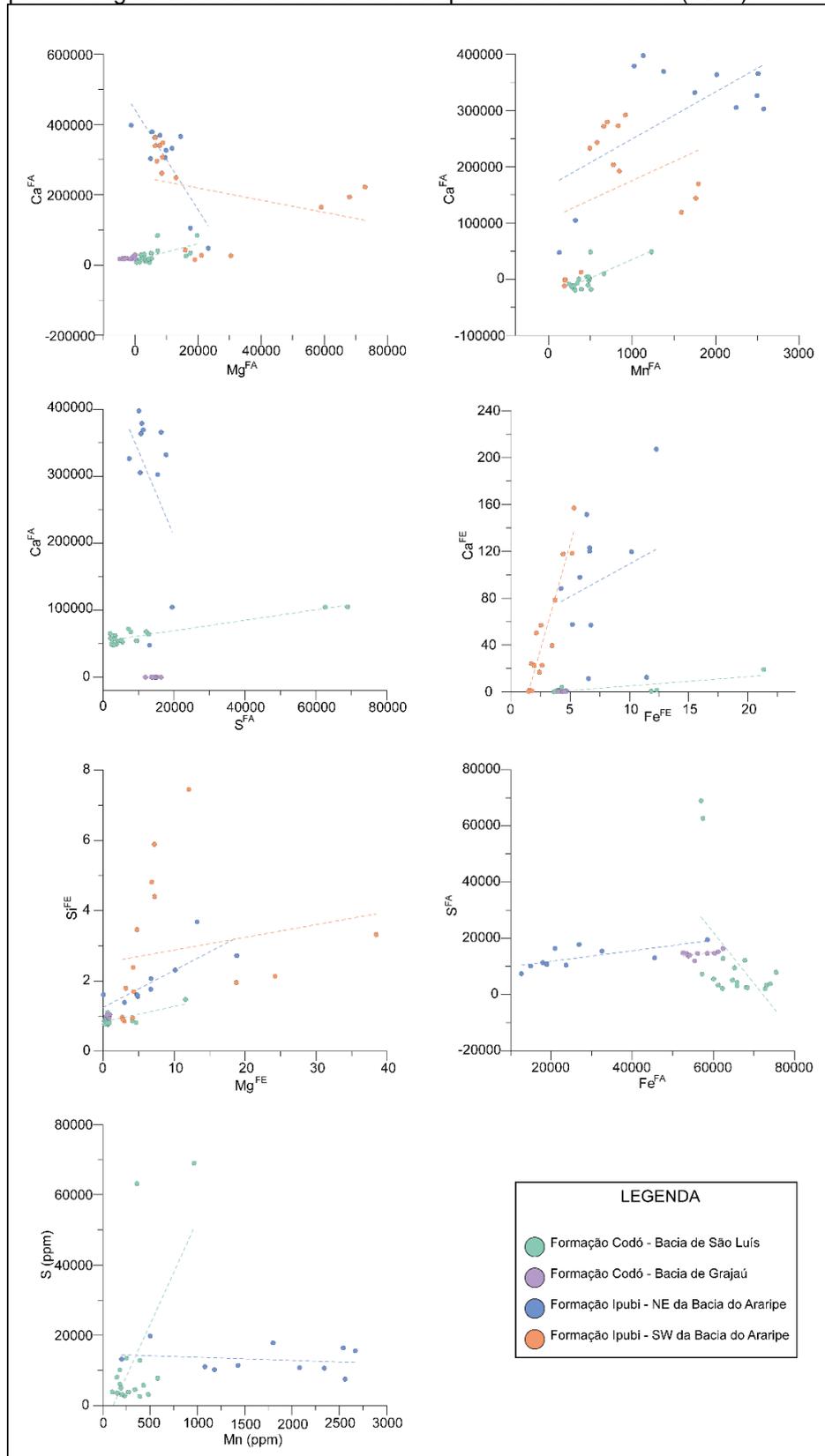
Figura 31 – Gráficos binários correlacionando os principais óxidos (concentrações em %) que compõem os folhelhos negros das formações Codó e Ipubi. Dados da Formação Ipubi na região sudoeste da Bacia do Araripe são de Lúcio *et al.* (2022).



Fonte: O Autor (2022).

A relação positiva ($r=0,6$; Figura 31) entre TiO_2 e Al_2O_3 sugere que o Ti esteja ligado ou em argilominerais, ou em grãos detríticos (ROSS & BUSTIN, 2009). $Fe_2O_3^{(T)}$ mostra correlação positiva (Figura 32) com elementos terrígenos, como Al_2O_3 ($r=0,7$), K_2O ($r=0,8$) e TiO_2 ($r=0,8$) – o que sugere afinidade com argilominerais (MORADI *et al.*, 2016). O Ca^{FA} mostrou-se positivamente correlacionado (Figura 32) com S^{FA} ($r=0,9$), Mg^{FA} ($r=0,6$) e Mn^{FA} ($r=0,7$) o que pode sugerir que esses elementos estão associados à presença de sulfatos (gipsita/anidrita), dolomita e rodocrosita, respectivamente. Além disso, Ca^{FE} possui correlação positiva ($r=0,8$; Figura 32) com Fe^{FE} – o que pode ser associado a presença de siderita. Correlações positivas ($r=0,9$; Figura 32) também foram observadas entre S e Mn, o que pode estar relacionado à presença de rambergita (sulfeto de Mn) e mallardita (sulfato de Mn). Essas fases minerais também foram identificadas por DRX (Figura 26) nas amostras da Bacia de São Luís.

Figura 32 – Gráficos binários de fatores de enriquecimento e fração autigênica entre alguns elementos dos folhelhos negros das formações Codó e Ipubi. Dados da Formação Ipubi na região sudoeste da Bacia do Araripe são de Lúcio *et al.* (2022).

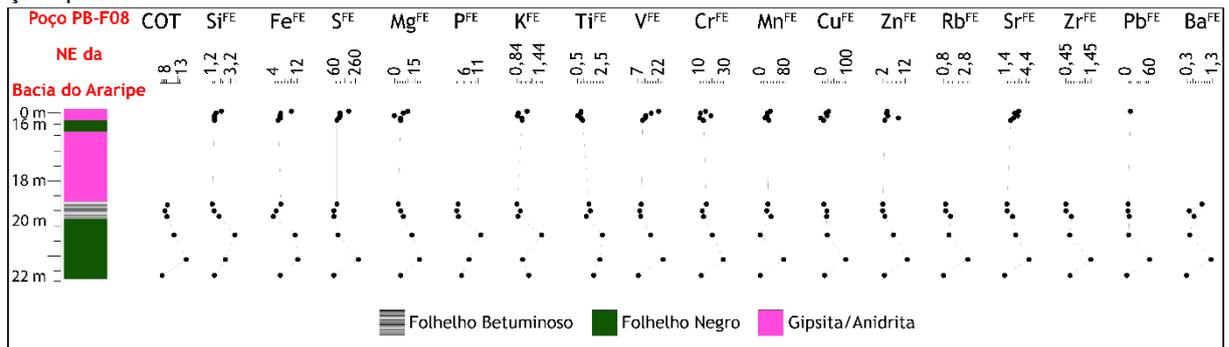


Fonte: O Autor (2022).

6.1.2 Formação Ipubi

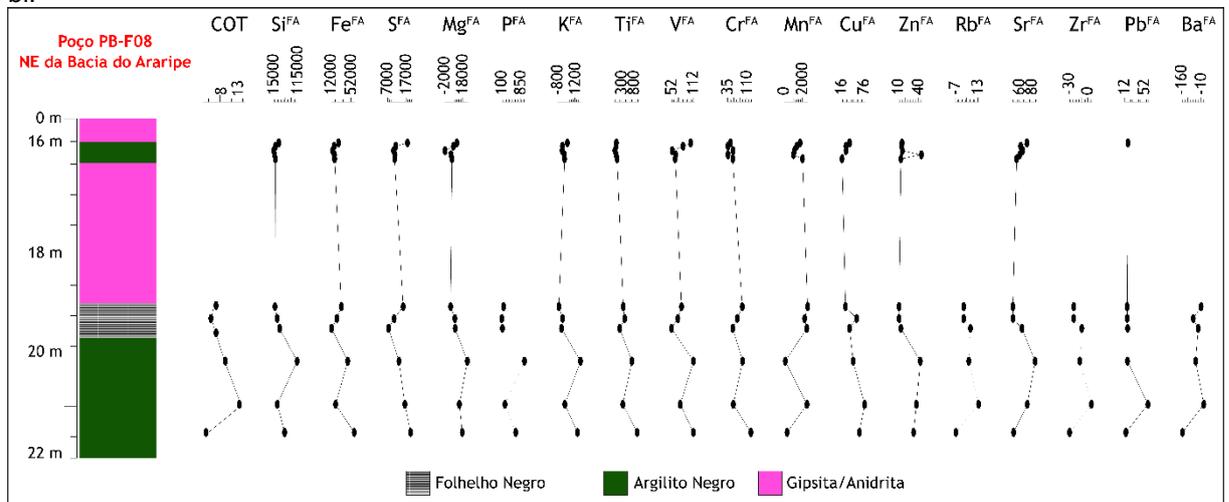
O fator de enriquecimento dos elementos maiores das amostras do poço PB-F08 (N da Bacia do Araripe) se encontra na Figura 33 e Tabela 14, que mostra que a maioria das amostras são enriquecidas em relação ao AS (exceto para K, Rb, Zr e Ba que se mostram empobrecidos em algumas amostras) e seus perfis quimioestratigráficos são similares. Para melhor entendimento desse comportamento, a fração autigênica foi calculada (Figura 34; Tabela 15). Percebe-se que para os elementos empobrecidos em relação ao AS, os valores de FA são negativos. Sabe-se que a deposição de rochas ricas em matéria orgânica é consideravelmente misturada – em relação a sua fonte detrítica e autigênica (POTTER *et al.*, 2005). Dessa forma, os valores empobrecidos e negativo para FE e FA, respectivamente, obtidos nas amostras estudadas sugerem que aqueles elementos (K, Rb, Zr e Ba) possuem fonte detrítica.

Figura 33 – Perfis quimioestratigráficos do Fator de Enriquecimento dos folhelhos negros da Formação Ipubi.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 34 – Perfis quimioestratigráficos da Fração Autigênica dos folhelhos negros da Formação Ipubi.



Fonte: O Autor (2022).

Tabela 14 – Fator de Enriquecimento calculado para os folhelhos negros da Formação Ipubi.

Amostra	Si	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Ba	Sr	Zr	Cr	V	Rb	Zn	Cu	Pb	S
PB18	2,3 1	0,8 4	10, 17	35, 98	10, 14	119, 73	1,1 3	-	-	3,4 3	-	15, 48	22, 49	-	4,1 7	30, 96	12, 75	202, 98
PB19	1,7 6	0,8 0	6,6 3	26, 39	6,7 1	122, 95	0,9 0	-	-	2,8 5	-	11, 44	16, 99	-	3,8 5	21, 44	-	120, 01
PB20	1,6 1	0,5 7	6,4 0	24, 94	0,0 0	151, 38	0,8 7	-	-	3,2 6	-	19, 65	12, 97	-	4,4 1	24, 56	-	122, 90
PB21	1,6 1	0,8 2	6,6 4	18, 98	4,7 3	120, 13	0,9 9	-	-	2,7 1	-	10, 89	12, 58	-	9,1 6	0,0 0	-	110, 47
PB22	1,6 1	0,9 7	5,8 1	30, 93	4,7 5	97,7 4	1,0 0	-	-	2,3 0	-	13, 82	10, 65	-	3,1 0	11, 52	-	91,6 2
PB09a	1,3 9	1,4 9	6,7 4	27, 61	2,9 9	56,9 8	0,8 6	2,5 7	0,9 2	1,7 7	0,4 7	16, 02	9,5 2	1,0 2	2,1 6	12, 01	6,5 9	91,7 5
PB09b	1,5 6	1,6 1	5,1 8	24, 21	4,8 7	57,5 4	0,9 5	1,9 7	0,4 2	1,7 8	0,4 7	12, 82	8,4 7	1,0 2	2,1 6	24, 04	6,6 0	62,6 8
PB09c	2,0 7	1,2 8	4,2 3	38, 26	6,7 5	88,2 7	0,8 8	2,7 2	0,6 1	2,5 6	0,6 8	13, 89	9,1 7	1,4 7	3,1 2	23, 15	9,5 3	64,0 2
PB10	3,6 8	2,5 9	11, 44	2,6 9	13, 21	12,4 7	1,5 1	12, 37	0,4 4	3,0 0	0,6 2	20, 84	16, 51	1,3 3	7,0 1	26, 05	8,5 8	101, 18
PB11	2,7 2	2,3 8	12, 26	80, 08	18, 82	207, 22	1,0 1	7,3 1	1,2 8	4,8 7	1,4 4	29, 30	25, 80	3,1 1	13, 15	97, 67	60, 33	294, 32
PB12	1,6 0	1,8 8	6,5 4	2,7 7	4,8 1	11,3 7	1,1 7	4,0 9	0,3 1	1,4 3	0,6 3	12, 02	7,3 7	0,8 2	2,8 9	15, 03	3,5 4	62,4 8

Fonte: O Autor (2022).

Tabela 15 – Fração Autigênica (em ppm) calculada para os folhelhos negros da Formação Ipubi.

Amostra	Si	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Ba	Sr	Zr	Cr	V	Rb	Zn	Cu	Pb	S
PB18	37724	-48,74	26896	1749,97	11700	331993	316,31	-	-	70,84	-	46,77	105,11	-	15,20	38,71	-	17762
PB19	23853	-63,53	17902	1375,82	7913	369321	276,50	-	-	58,42	-	36,50	84,70	-	14,80	28,60	-	11334
PB20	16582	-122,48	14965	1132,70	1210	397635	290,70	-	-	62,43	-	56,95	55,38	-	15,46	28,78	-	10136
PB21	19955	-59,79	18813	1023,10	5424	378899	-29,49	-	-	56,83	-	36,33	64,44	-	44,54	-	-	10949
PB22	23435	-11,57	18966	2012,75	6459	363641	-4,85	-	-	50,80	-	55,66	63,43	-	13,55	18,26	-	10711
PB09a	21710	282,43	32548	2573,28	-	302663	684,46	183,21	-9,17	43,62	22,28	93,76	80,54	0,38	10,72	27,50	16,97	15429
PB09b	31129	352,84	23702	2243,35	9557	305447	241,14	113,30	69,09	43,66	22,25	73,76	70,55	0,39	10,73	57,50	16,97	10480
PB09c	41142	110,46	12666	2493,09	9848	326380	378,22	139,21	32,44	61,00	-9,25	55,68	53,46	6,42	13,58	38,27	17,90	7412
PB10	114788	706,16	45521	125,67	23218	47635	1869,38	1020,25	51,58	86,68	12,49	95,20	112,73	4,92	42,87	48,08	17,67	13089
PB11	31390	260,59	20950	2508,28	14458	365597	20,67	241,70	10,92	71,51	6,13	57,95	76,90	13,56	36,96	16354	79,18	59,01
PB12	62318	952,91	58572	319,63	17575	104528	1519,43	672,21	152,25	44,87	28,85	128,36	112,37	6,60	32,70	19492	65,34	14,34

Fonte: O Autor (2022).

Correlação positiva ($r=0,7$) entre Al_2O_3 e SiO_2 (Figura 31) sugere que o principal conteúdo de sílica nas amostras encontra-se como argilominerais e quartzo, que pode estar controlado pela relativa fonte detrítica (FERREIRA *et al.*, 2020). De acordo com Felix (1977), razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ podem indicar que esses elementos se encontram nos argilominerais: as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para montmorillonita pura possui valores entre 2,8–3,31, enquanto para caolinita possui média de 1,18. As amostras aqui estudadas possuem razões entre 6,25-16,57 (Tabela 16), o que sugere illita-esmectita como a fase argilomineral predominante. Além disso, correlações positivas (Figura 31) de K_2O com Al_2O_3 ($r=0,9$) e com SiO_2 ($r=0,9$), e razões $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,18-0,32) também sugerem illita-esmectita como argilomineral predominantes que compõem as amostras, além de muscovita. Tipicamente, a razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em argilominerais encontra-se entre 0–0,3, enquanto em K-feldspato a razão varia entre 0,3–0,9 (COX *et al.*, 1995). Esta razão em rochas ricas em illita está entre 0,2–0,3 (ZHOU *et al.*, 2015), enquanto em caolinita, esmectita e vermiculita é próxima a zero (COX *et al.*, 1995). Essas fases minerais (illita-esmectita, quartzo e muscovita) também foram identificadas por DRX (Figura 25) nas amostras da Bacia do Araripe.

A relação positiva ($r=0,9$; Figura 31) entre TiO_2 e Al_2O_3 sugere que o Ti esteja ligado ou em argilominerais, ou em grãos detríticos (ROSS & BUSTIN, 2009). $\text{Fe}_2\text{O}_3^{(\text{T})}$ mostra correlação positiva (Figura 32) com elementos terrígenos, como Al_2O_3 ($r=0,8$), K_2O ($r=0,9$) e TiO_2 ($r=0,9$) – o que sugere afinidade com argilominerais (Moradi *et al.*, 2016). O Ca^{FE} mostrou-se positivamente correlacionado (Figura 32) com S^{FE} ($r=0,8$) e Mn^{FE} ($r=0,8$), o que pode sugerir que esses elementos estão associados à presença de sulfatos (gipsita/anidrita) e rodocrosita, respectivamente. Além disso, S^{FA} possui correlação positiva ($r=0,7$; Figura 32) com Fe^{FA} – o que pode ser associado a presença de pirita (sulfeto de Fe) e romerita (sulfato de Fe). Correlação positiva ($r=0,8$; Figura 32) também foi observada entre Si^{FE} e Mg^{FE} , o que pode estar relacionado à presença de palygorskita. Essas fases minerais também foram identificadas por DRX (Figura 25) nas amostras da Bacia do Araripe.

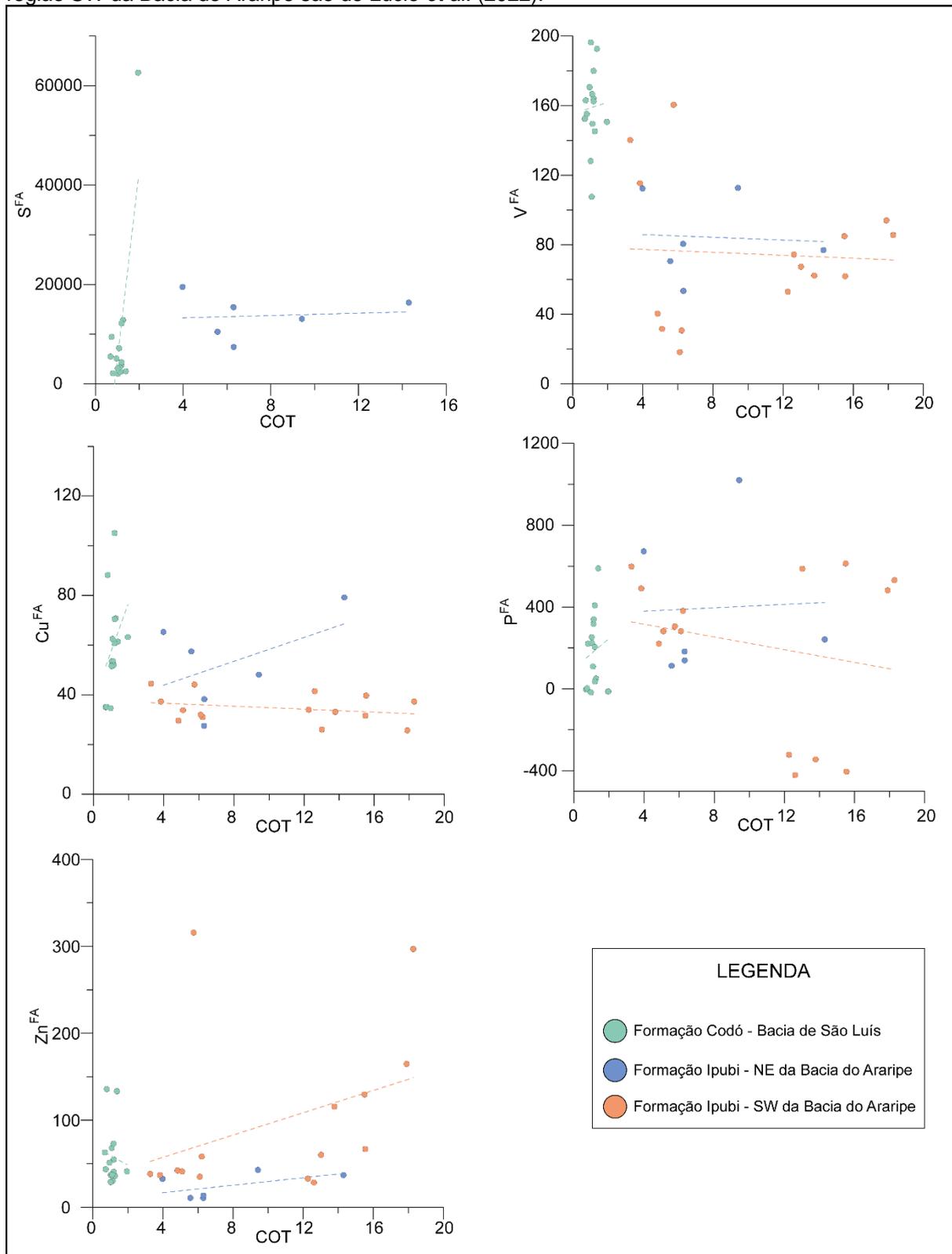
6.1.3 Correlação entre as Formações Codó e Ipubi

A partir dos dados apresentados acima, percebe-se que os folhelhos negros das formações Codó e Ipubi possuem algumas consideráveis semelhanças a serem discutidas. As formações apresentam correlações positivas entre SiO_2 , TiO_2 , K_2O , e

Fe_2O_3 vs. Al_2O_3 – sugerindo aporte terrígeno para o arcabouço dessas rochas. Entretanto, correlações negativas entre SiO_2 , TiO_2 , K_2O , e Fe_2O_3 vs. CaO revelam fases minerais dissolvidas/substituídas por fases carbonáticas, além de refletir mistura de detritos terrígenos com carbonatos autigênicos/biogênicos. Além disso, as concentrações de MnO não ultrapassam 0,4 % nas duas formações sedimentares (média de ~0,1 %) – o que pode sugerir que Mn não está estável em sua forma de óxidos. De acordo com as correlações e dados de DRX acima, o Mn estaria estável na forma de sulfetos e sulfatos.

Destaca-se o comportamento de alguns elementos químicos com o conteúdo de matéria orgânica das amostras. As amostras da Bacia de São Luís (furo 2-ANP-5-MA) mostram valores de correlações entre S^{FA} ($r=0,8$), P^{FA} ($r=0,1$), V^{FA} ($r=0,04$), Cu^{FA} ($r=0,3$) e Zn^{FA} ($r=-0,1$) vs. COT diferentes das amostras da parte cearense da Bacia do Araripe (furo PB-F08) – que possuem tais valores para as correlações entre S^{FA} ($r=0,9$), P^{FA} ($r=0,6$), V^{FA} ($r=0,9$), Cu^{FA} ($r=0,9$) e Zn^{FA} ($r=0,9$) vs. COT (Figura 35). Essas divergências nas correlações entre as bacias podem estar relacionadas a diferentes fatores paleoambientais, como tipo de matéria orgânica, condições *redox* e concentrações dos elementos químicos na composição da água do mar.

Figura 35 – Correlações entre Fração Autigênica (em ppm) de alguns elementos com Carbono Orgânico Total (em %) dos folhelhos negros das formações Codó e Ipubi. Dados da Formação Ipubi na região SW da Bacia do Araripe são de Lúcio *et al.* (2022).



Fonte: O Autor (2022).

Esses comportamentos apresentados acima também foram identificados em rochas ricas em matéria orgânica cretáceas do Mar Vermelho, Mar Negro, Golfo da

Califórnia, Mar Báltico, Bacia de Cariaco, Enseada de Saanich, e na Baía de Angola por Yano *et al.* (2020). Lúcio *et al.* (2022) encontraram as mesmas correlações nas amostras de folhelhos negros da Formação Ipubi na região sudoeste da Bacia do Araripe.

6.2 PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL

Diversos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de definir condições paleoambientais e consequente origem da matéria orgânica em folhelhos negros e rochas carbonáticas baseando-se nas concentrações e relações entre elementos químicos (AKINLUA *et al.*, 2007; BARWISE, 1990; GALAGARRA *et al.*, 2008; LEWAN, 1984; LO MÓNACO *et al.*, 2002).

6.2.1 Condições Paleorredox

Alguns elementos químicos (*e.g.*, Fe, V, Cr e Al), as composições isotópicas de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ e razões COT/NT foram utilizados para avaliar as condições de oxidação-redução (*redox*) durante a sedimentação dos folhelhos negros das formações Codó e Ipubi.

As razões Fe/Al e V/Cr vêm sendo utilizadas para investigar as condições de oxidação-redução durante a deposição de folhelhos negros (LYONS *et al.*, 2003; LYONS & SEVERMANN, 2006; JONES & MANNING, 1994; ERIC *et al.*, 2019a; 2019b). Oxi-hidróxido de Fe^{+3} ocorrem em baixas condições redox devido à dissolução redutiva uma vez que Fe^{+2} solúvel é adsorvido por sulfetos na presença de H_2S , fazendo com que limite a difusão de Ferro da zona redutora até a coluna d'água em ambientes redutores (*e.g.*, CALVERT & PEDERSEN, 1993; TRIBOVILLARD *et al.*, 2006). Vanádio se comporta de forma diferente a depender do tipo do ambiente deposicional em que se encontra: (i) em condições marinhas, V(IV) pode ser removido da água para o sedimento por adsorção ou por ligações organometálicas (EMERSON & HUESTED, 1991; MORFORD & EMERSON, 1999); (ii) em condições óxicas, Vanádio ocorre como V(V) (SADIQ, 1988; WEHRLI & STUMM, 1989); (iii) em condições redutoras moderadas, V(V) reduz para V(IV) e forma complexos hidróxidos e hidroxilas (VAN DER SLOOT *et al.*, 1985); (iv) em condições euxínicas, a presença de H_2S liberado por ação bacteriana causa redução do V para V(III), que pode se precipitar como óxido-hidróxido ou ser adsorvido pela matéria orgânica formando

geoporfirinas (BREIT & WANTY, 1991; WANTY & GOLDBERGER, 1992). Por fim, o Cr é geralmente incorporado nos sedimentos substituindo o Al em argilominerais, ser adsorvido ou ocorrer na forma de cromita (BJORLYKKE, 1974).

De acordo com Ernst (1970), valores de V/Cr acima de 2 representam condições anóxicas, enquanto valores abaixo de 2, condições óxicas. Esse autor ainda sugere que alguns fatores (tamanho do grão, teor de TOC) podem afetar essas razões. Para a razão Fe/Al, quanto mais redutor o sistema, maior a razão (LYONS *et al.*, 2006). Além disso, essa razão geralmente é correlacionada com o a razão Fe/Al do AS (0,5; TAYLOR & MCLENNAN, 1985), que sugere condições óxicas para a deposição de folhelhos negros.

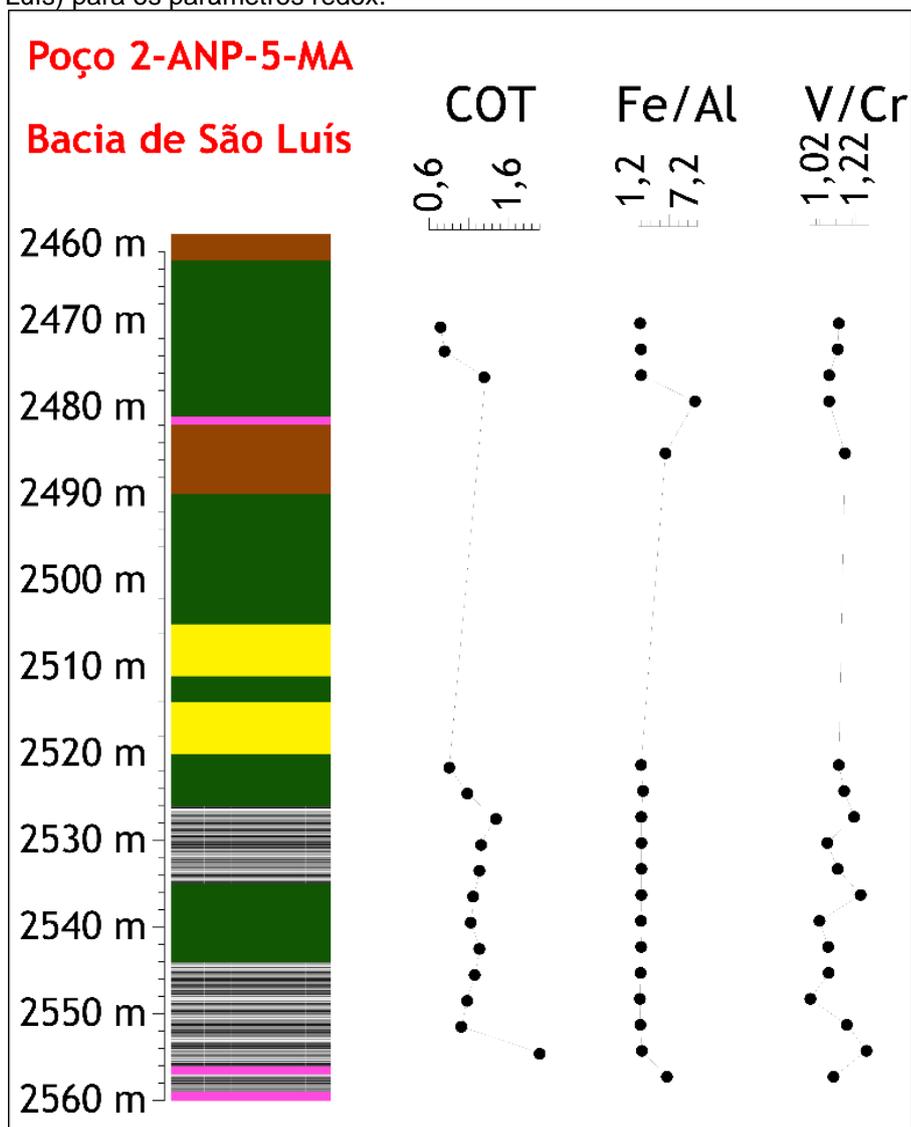
Elevadas razões COT/NT são geralmente encontradas em sedimentos sob condições óxicas (CALVERT *et al.*, 1992; 1996). De acordo com Sigman *et al.* (2009), fixação do N, nitrificação, assimilação do N, e denitrificação são reações primárias do N que ocorrem em diferentes condições redox. Em condições subóxicas, há o predomínio da denitrificação resultando em enriquecimento nos valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (ALTABET, 2006; QUAN *et al.*, 2008, 2013b). O processo de nitrificação é mínimo em condições anóxicas, ocasionando baixas concentrações de denitrificação; entretanto, os valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ são semelhantes à fixação do N – que possui baixo fracionamento resultando em valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ levemente empobrecidos (QUAN & FALKOWSKI, 2009; QUAN *et al.*, 2013b; TUIE & MACKO, 2013). Condições óxicas inibem a denitrificação resultando a predominância dos outros processos (*e.g.*, fixação do N, nitrificação, assimilação do N), o que ocasiona em baixos valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ na matéria orgânica (TALBOT, 2001; ALTABET, 2006; QUAN *et al.*, 2008, 2013b).

6.2.1.1 Formação Codó

A razão Fe/Al das amostras do poço 2-ANP-5-MA variou de 1,45-8,52, (Tabela 16; Figura 36). De acordo com a classificação proposta por Lyons *et al.* (2006), as amostras aqui estudadas teriam se depositado em condições redutoras. Entretanto, esses autores sugerem que amostras apresentando fator de enriquecimento do Fe superior a 1 podem interferir nas razões Fe/Al e, conseqüentemente, na classificação das condições redox. Como dito anteriormente, as amostras aqui estudadas possuem Fe^{FE} muito superiores a 1 (Tabela 10). A razão V/Cr variou entre 0,94-1,29

para as amostras do poço 2-ANP-5-MA – sugerindo que elas se depositaram em condições óxicas (Tabela 14; Figura 36). Por fim, os dados de COT/NT (6,73-13,00) e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (3,66-6,87 ‰) também sugerem condições óxicas-subóxicas durante a deposição das amostras aqui estudadas no poço 2-ANP-5-MA.

Figura 36 – Perfis quimioestratigráficos dos folhelhos da Formação Codó (Bacia de São Luís) para os parâmetros redox.



Fonte: O Autor (2022).

Gonzalez *et al.* (2020) classificaram as condições redox dos folhelhos do poço 2-ANP-5-MA baseando-se em estudos palinológicos. Segundo esses autores, essas rochas teriam se depositado em condições óxicas-subóxicas.

As amostras do afloramento Grajaú possuem razão Fe/Al entre 1,59-1,87. Como supracitado, essas amostras possuem Fe^{FE} superiores a 1 – o que as classificariam como óxicas-subóxicas de acordo com o proposto por Lyons *et al.* (2006). A

razão V/Cr variou entre 0,82-1,28 para essas amostras – sugerindo que elas se depositaram em condições óxicas (Tabela 14). Por fim, os dados de COT/NT (27,86-47,15) e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (-0,24-7,39 ‰) também sugerem condições óxicas-subóxicas durante a deposição das amostras aqui estudadas no afloramento Grajaú.

Tabela 14 – Parâmetros geoquímicos paleoambientais calculados para os folhelhos negros da Formação Codó.

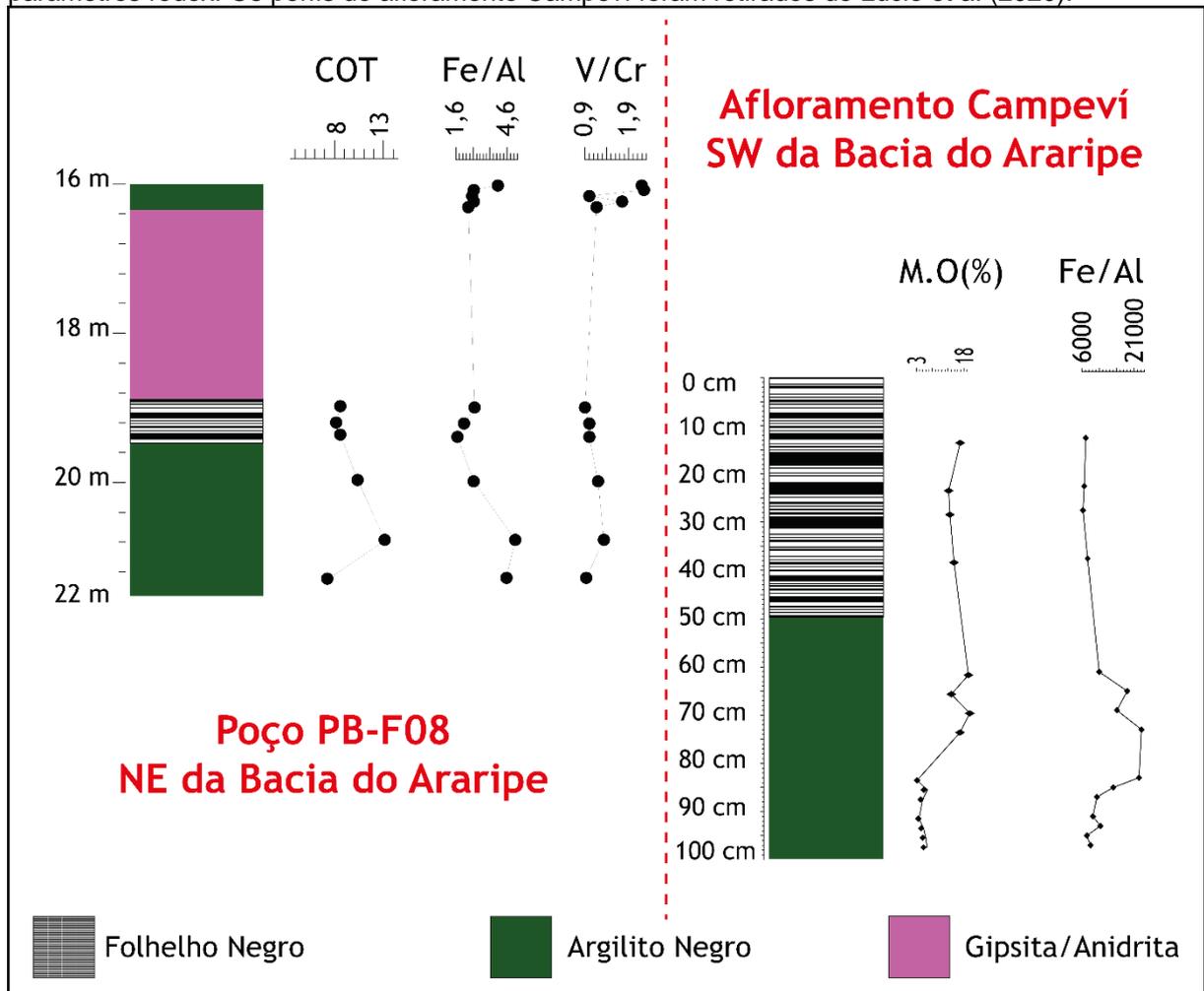
Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	K ₂ O/Al ₂ O ₃	Fe/Al	V/Cr	Rb/Sr	Sr/Cu	Fe/Mn	Sr/Ba	Al+Fe/Ca+Mg
CD01	4,09	0,22	1,46	1,12	0,71	1,40	458,89	0,10	13,21
CD02	3,85	0,23	1,57	1,11	0,71	1,40	485,61	0,04	12,48
CD03	3,82	0,21	1,59	1,06	0,71	0,78	332,92	0,07	6,10
CD04	6,53	0,82	8,52	1,06	0,13	1,75	61,86	0,16	1,02
CD06	3,85	0,43	4,73	1,16	0,79	0,95	533,09	0,22	6,01
CD13	4,24	0,29	1,59	1,12	0,60	0,91	361,22	0,02	8,52
CD14	4,02	0,29	1,84	1,15	0,45	1,57	238,44	0,04	5,99
CD15	3,83	0,27	1,61	1,21	0,75	1,00	452,00	0,08	14,42
CD16	3,56	0,26	1,63	1,05	0,75	1,00	288,35	0,06	19,04
CD17	4,17	0,26	1,62	1,11	0,67	1,00	459,47	0,03	10,62
CD18	4,94	0,22	1,62	1,25	0,56	1,29	812,10	0,14	8,15
CD19	4,70	0,23	1,57	1,00	0,40	1,25	132,17	0,02	3,51
CD20	3,62	0,25	1,60	1,05	0,75	0,62	231,51	0,03	4,49
CD21	3,46	0,25	1,52	1,06	0,67	1,29	193,04	0,10	20,71
CD22	3,43	0,24	1,45	0,94	0,75	1,14	336,74	0,08	13,06
CD23	3,61	0,23	1,49	1,17	0,67	1,80	205,42	0,01	8,18
CD24	3,64	0,21	1,70	1,29	0,27	1,88	208,42	0,04	1,66
CD25	3,60	0,44	4,91	1,09	0,55	2,06	548,02	0,17	4,10
GJ01	4,48	0,28	1,64	1,29	0,67	1,29	-	-	8,10
GJ02	4,63	0,26	1,61	1,06	0,67	1,00	-	-	6,17
GJ03	4,43	0,25	1,61	1,13	0,67	0,90	-	-	11,03
GJ04	4,45	0,26	1,75	1,06	0,63	1,60	-	-	10,20
GJ05	4,21	0,24	1,68	1,06	0,67	1,50	-	-	8,72
GJ06	4,44	0,26	1,87	0,82	0,67	1,13	-	-	11,41
GJ07	4,20	0,24	1,78	0,88	0,56	1,29	-	-	9,42
GJ08	4,39	0,25	1,81	1,00	0,56	1,80	-	-	9,50
GJ09	4,61	0,25	1,62	0,94	0,56	1,13	-	-	9,78
GJ10	4,46	0,26	1,59	0,94	0,67	1,29	-	-	-

Fonte: O Autor (2022).

6.2.1.2 Formação Ipubi

A razão Fe/Al para as amostras do poço PB-F08 (N da Bacia do Araripe) variou entre 1,69-5,08, enquanto a razão V/Cr, entre 0,9-2,25 (Tabela 17; Figura 37). Da mesma forma que as amostras da Formação Codó, as amostras de folhelho negro da Formação Ipubi se depositaram em condições óxicas-subóxicas. Os valores elevados para a razão Fe/Al também se justificam devido ao Fe^{FE} ser muito superior a 1. Condições subóxicas também são sugeridas pelos elevados valores das razões COT/NT (20,48-78,88) nas amostras do poço PB-F08. Além disso, os valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (7,68-12,73 ‰) obtidos nessas amostras são condizentes com o processo de denitrificação que caracteriza ambiente subóxico.

Figura 37 – Perfis quimioestratigráficos dos folhelhos da Formação Ipubi (Bacia do Araripe) para os parâmetros redox. Os perfis do afloramento Campeví foram retirados de Lúcio et al. (2020).



Fonte: O Autor (2022).

Estudos anteriores realizados na Formação Ipubi (na região pernambucana da Bacia do Araripe) sugerem condições anóxicas para a deposição dessas rochas

(CASTRO *et al.*, 2017; MOURA *et al.*, 2021; LÚCIO *et al.*, 2022). As condições redox divergentes entre as regiões SW e NE dos folhelhos negros da Formação Ipubi podem ser explicadas devido a estudos geoquímicos recentes baseados na razão isotópica $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (LÚCIO *et al.*, 2020) e na geoquímica multielementar (LÚCIO *et al.*, 2022) sugerirem que a região SW da Bacia do Araripe se comporta como uma bacia restrita/isolada devido à paleogeografia na época de deposição dessas rochas (ver discussão na sessão 6.5).

Tabela 17 – Parâmetros geoquímicos paleoambientais calculados para os folhelhos negros da Formação Ipubi.

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	K ₂ O/Al ₂ O ₃	Fe/Al	V/Cr	Sr/Cu	Fe/Mn	Al+Fe/Ca+Mg
PB18	10,40	0,24	4,06	2,20	2,50	16,57	0,11
PB19	7,94	0,19	2,65	2,25	3,00	14,74	0,08
PB20	7,24	0,19	2,55	1,00	3,00	15,03	-
PB21	7,24	0,21	2,65	1,75	-	20,51	0,08
PB22	7,23	0,21	2,32	1,17	4,50	11,01	0,09
PB09a	6,26	0,18	2,69	0,90	3,33	14,31	0,17
PB09b	7,02	0,20	2,07	1,00	1,67	12,55	0,13
PB09c	9,31	0,19	1,69	1,00	2,50	6,48	0,08
PB10	16,57	0,32	2,64	1,20	2,83	46,08	0,64
PB11	12,24	0,21	5,08	1,33	4,00	56,91	0,14
PB12	7,20	0,25	4,57	0,93	2,60	249,40	0,56

Fonte: O Autor (2022).

6.2.2 Paleoclima

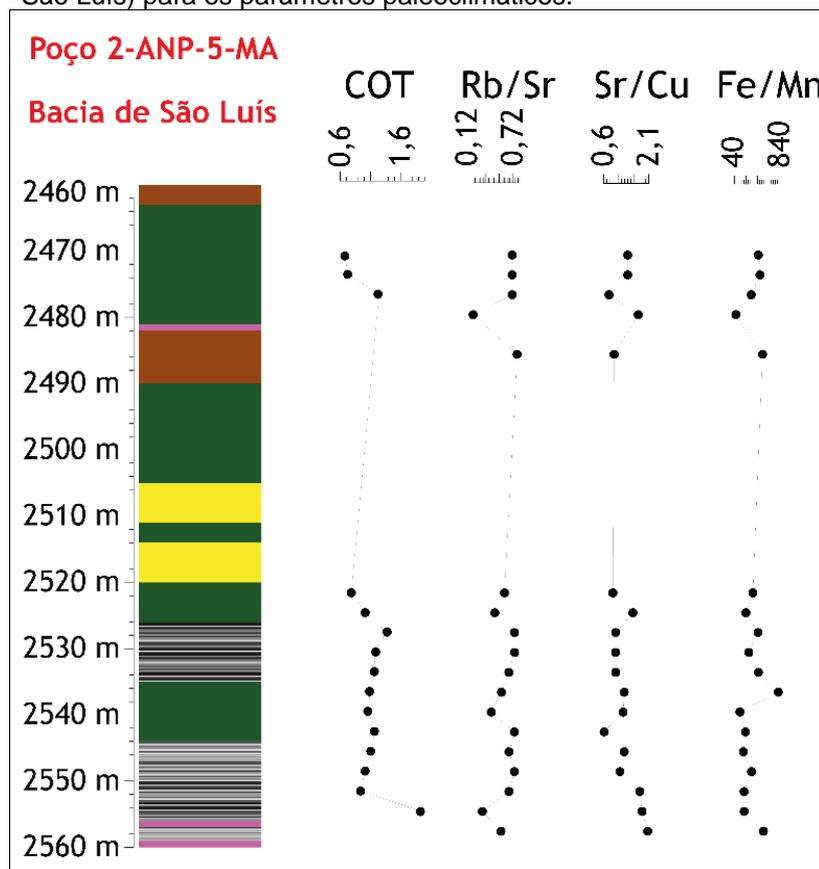
O paleoclima é a principal condição para determinar a profundidade da água, intemperismo, transporte de sedimentos e condições aquáticas (*e.g.*, JIANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2015). A distribuição e a relativa concentração de alguns elementos químicos podem sugerir condições paleoclimáticas onde os sedimentos se encontram (WORASH, 2002). Assim, as razões Rb/Sr, Sr/Cu e Fe/Mn revelam informações paleoclimáticas (*e.g.*, MEYER *et al.*, 2011; LIU & ZHOU, 2007; XU *et al.*, 2021). Durante períodos de clima quente-úmido, a razão Rb/Sr tende a decair (JIN & ZHANG, 2002; MEYER *et al.*, 2011; BAI *et al.*, 2015). A razão Sr/Cu <5 sugere condições úmidas, entre 5-10 indica condições semiúmidas-semiáridas e razões superiores a 10, condições áridas (LIU & ZHOU, 2007; JIA *et al.*, 2013; ADEGOKE *et al.*, 2014; CAO *et al.*, 2015; BAI *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2016). Durante períodos de clima quente-úmido, o parâmetro Fe/Mn se eleva (LERMAN *et al.*, 1995; VOGEL *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2021).

6.2.2.1 Formação Codó

As amostras do afloramento Grajaú possuem razões Rb/Sr variando entre 0,55-0,66 e razões Sr/Cu variando entre 0,9-1,8 (Tabela 16). De acordo com os valores obtidos dos dois *proxies* acima, as amostras de folhelhos negros da Formação Codó depositaram-se em condição paleoclimática quente-úmida. Além disso, excursões negativas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ nas amostras do afloramento Grajaú representam uma resposta ao clima quente-úmido durante a deposição das amostras estudadas.

Para a razão Sr/Cu, as amostras do poço 2-ANP-5-MA variaram de 0,62-2,06 e a razão Fe/Mn variou entre 61,86 até 812,10 (Tabela 16; Figura 38) – sugerindo condições quente-úmidas. Além disso, excursões negativas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ no poço 2-ANP-5-MA representam uma resposta ao clima quente e úmido durante a deposição das amostras estudadas.

Figura 38 – Perfis quimioestratigráficos dos folhelhos da Formação Codó (Bacia de São Luís) para os parâmetros paleoclimáticos.



Fonte: O Autor (2022).

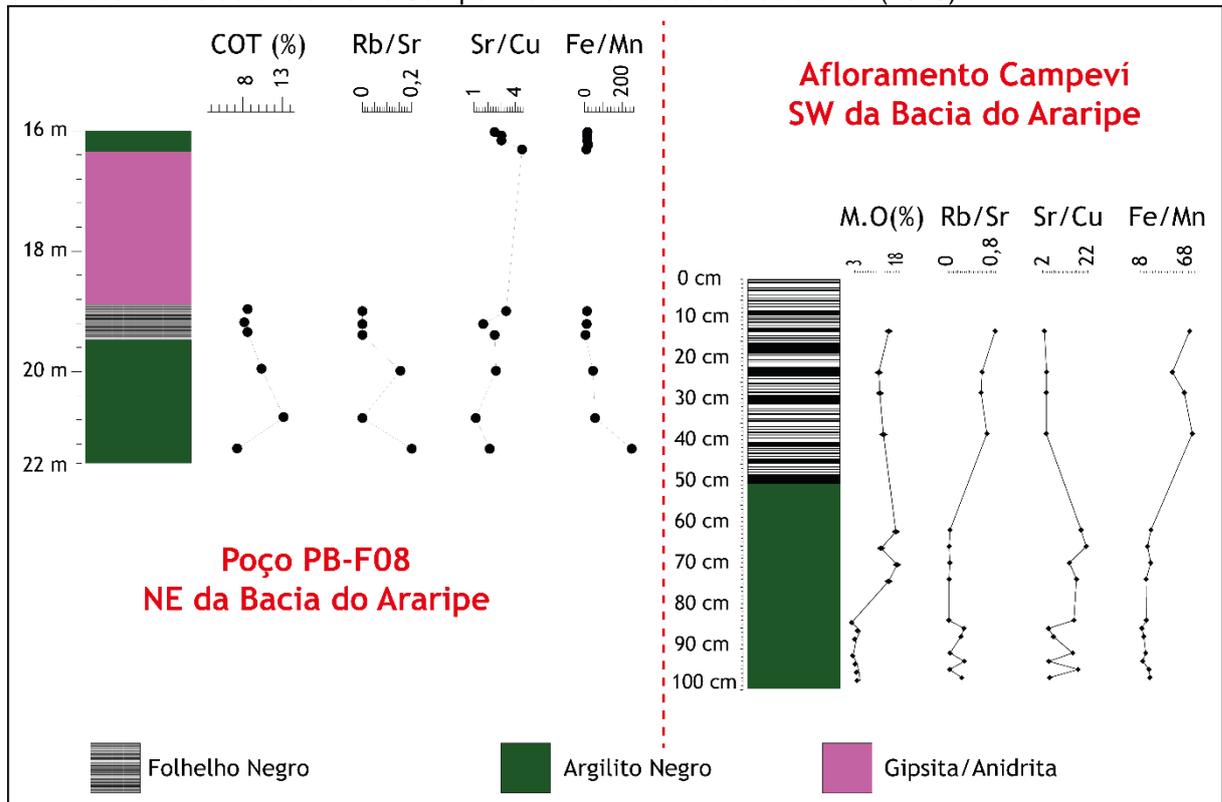
De acordo com Gonzalez *et al.* (2020), as amostras de folhelho negro do poço 2-ANP-5-MA referentes à Formação Codó teriam se depositado em condições quentes e áridas baseando-se em estudos de palinofácies (presença de fitoclastos e es-

poromorfos). Entretanto, Santos *et al.* (2022) utilizaram quatro *proxies* para interpretação paleoclimática (palinoflora, grão de esporo e pólen, frequência de palinomorfos retrabalhados e fácies sedimentares) dos folhelhos negros do poço 2-ANP-5-MA. Alguns intervalos analisados sugerem condições úmidas para a deposição dessas rochas, uma vez que os autores identificaram elevada concentração de esporomorfos, mudança na assembleia de palinoflora, elevada frequência de *Araucariacites*, *Inaperturopollenites*, *Cicatricosisporites*, *Crybelosporites* e *Leptolepidites*, além de alta frequência de palinomorfos paleozoicos retrabalhados associados à fácies deltaica. Além disso, Santos *et al.* (2022) identificaram condições de elevada salinidade e, conseqüentemente, condições quentes baseando-se em estudos de icnofósseis e palinomorfos. Essas mesmas condições (quente-úmida) foram sugeridas em outras bacias sedimentares (*e.g.*, Sergipe, Parnaíba e Araripe) brasileiras (CARVALHO *et al.*, 2017; LINDOSO *et al.*, 2018; ARAI & ASSINE, 2020; LÚCIO *et al.*, 2022).

6.2.2.2 Formação Ipubi

A razão Sr/Cu para as amostras do poço PB-F08 (N da Bacia do Araripe) variou entre 1,7-4,5, enquanto a razão Fe/Mn, entre 6,5-249,4 (Tabela 17; Figura 39). De acordo com os valores obtidos, as amostras de folhelhos negros da Formação Ipubi depositaram-se em condições quentes-úmidas. Além disso, excursões negativas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ nas amostras sugerem as mesmas condições climáticas para a deposição das rochas aqui estudadas.

Figura 39 – Perfis quimioestratigráficos dos folhelhos da Formação Ipubi para os parâmetros paleoclimáticos. Perfis do afloramento Campeví foram retirados de Lúcio et al. (2020).



Fonte: O Autor (2022).

Condições quentes-úmidas nas Formação Ipubi também foram identificadas em alguns estudos recentes. Pereira *et al.* (2020) encontram elevada frequência de *Classopolis* e *Frenelopsis* em estratos dos folhelhos negros da Formação Ipubi, que são indicativos de clima quente. Análises faciológicas e de sequência estratigráficas também sugerem clima quente para a deposição da sequência deposicional a Formação Ipubi (NASCIMENTO JR *et al.*, 2016; FABIN *et al.*, 2018). Análises de fósseis (*V. comptoni* e *C. gardneri*) nos folhelhos negros da Formação Ipubi demonstraram que a fossilização ocorreu em diferentes condições climáticas (SOUSA FILHO *et al.*, 2016). Por fim, estudos recentes de Lúcio *et al.* (2022) demonstraram, a partir da geoquímica elementar (e.g., Sr/Cu, Rb/Sr e Fe/Mn) dos folhelhos na região SW da Bacia do Araripe, que essas rochas se depositaram em condições quentes-úmidas.

6.2.3 Paleossalinidade

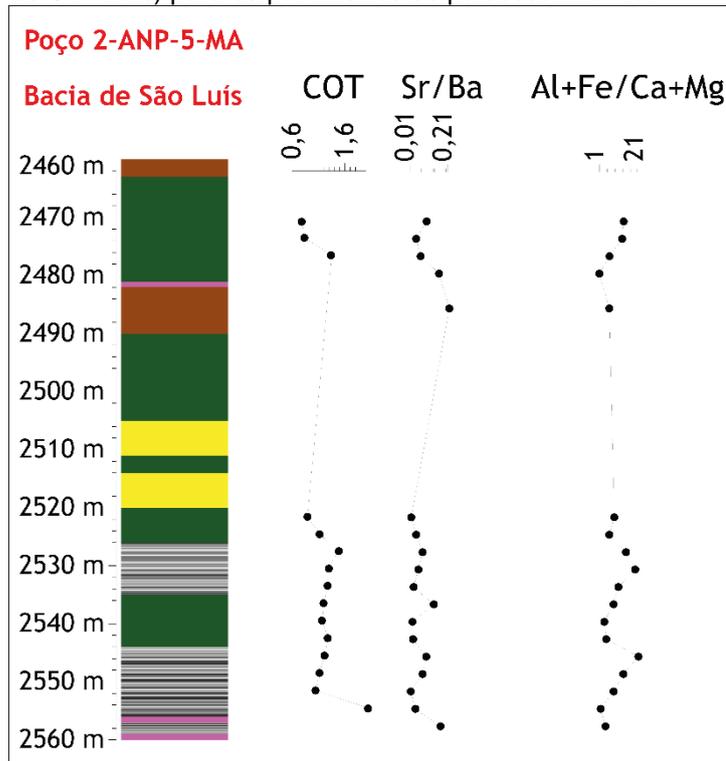
A salinidade afeta a coluna d'água em uma bacia sedimentar lacustre ou marinha e tem um papel fundamental na formação de rochas geradoras. Para reconstruir a paleossalinidade de um ambiente, a razão Sr/Ba é comumente utilizada uma vez que Sr e Ba são elementos que possuem diferentes taxas de mobilidade durante

as mudanças de salinidade (CAO *et al.*, 2015). Assim, elevados valores desse *proxy* correspondem à alta salinidade no correspondente corpo d'água (EPSTEIN & MAYEDA, 1953; MENG *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2015). De acordo com Wei & Algeo (2020), sedimentos depositados em condições marinhas possuem elevadas razões Sr/Ba ($> 0,5$) enquanto sedimentos em lagos salinos possuem valores intermediários (0,2-0,5). Por fim, sedimentos em águas doces possuem os menores valores dessa razão ($< 0,2$).

6.2.3.1 Formação Codó

As amostras do poço 2-ANP-5-MA aqui analisadas possuem valores Sr/Ba variando entre 0,01-0,22 (Tabela 16; Figura 40), que sugerem águas doces durante a deposição dos folhelhos negros da Formação Codó. Além disso, devido às concentrações de Mg (~0,59 %) serem menores que as de Ca (~1,70 %) e, consequentemente, baixa razão Mg/Ca (0,10-2,97), é sugerido uma variação na salinidade da água do paleoambiente, entretanto sendo a mesma predominantemente baixa, durante a deposição das rochas que constituem as amostras estudadas. A relação $(Al + Fe)/(Ca + Mg)$ pode sugerir a profundidade do corpo d'água, onde elevados valores correspondem à maior profundidade (JIANG *et al.*, 2020). Assim, as amostras do poço 2-ANP-5-MA aqui estudadas possuem valores variando entre 1,02-20,70 (Tabela 16; Figura 40), que sugerem variações entre corpo d'água raso e fundo.

Figura 40 – Perfis quimioestratigráficos dos folhelhos da Formação Codó (Bacia de São Luís) para os parâmetros de paleossalinidade.



Fonte: O Autor (2022).

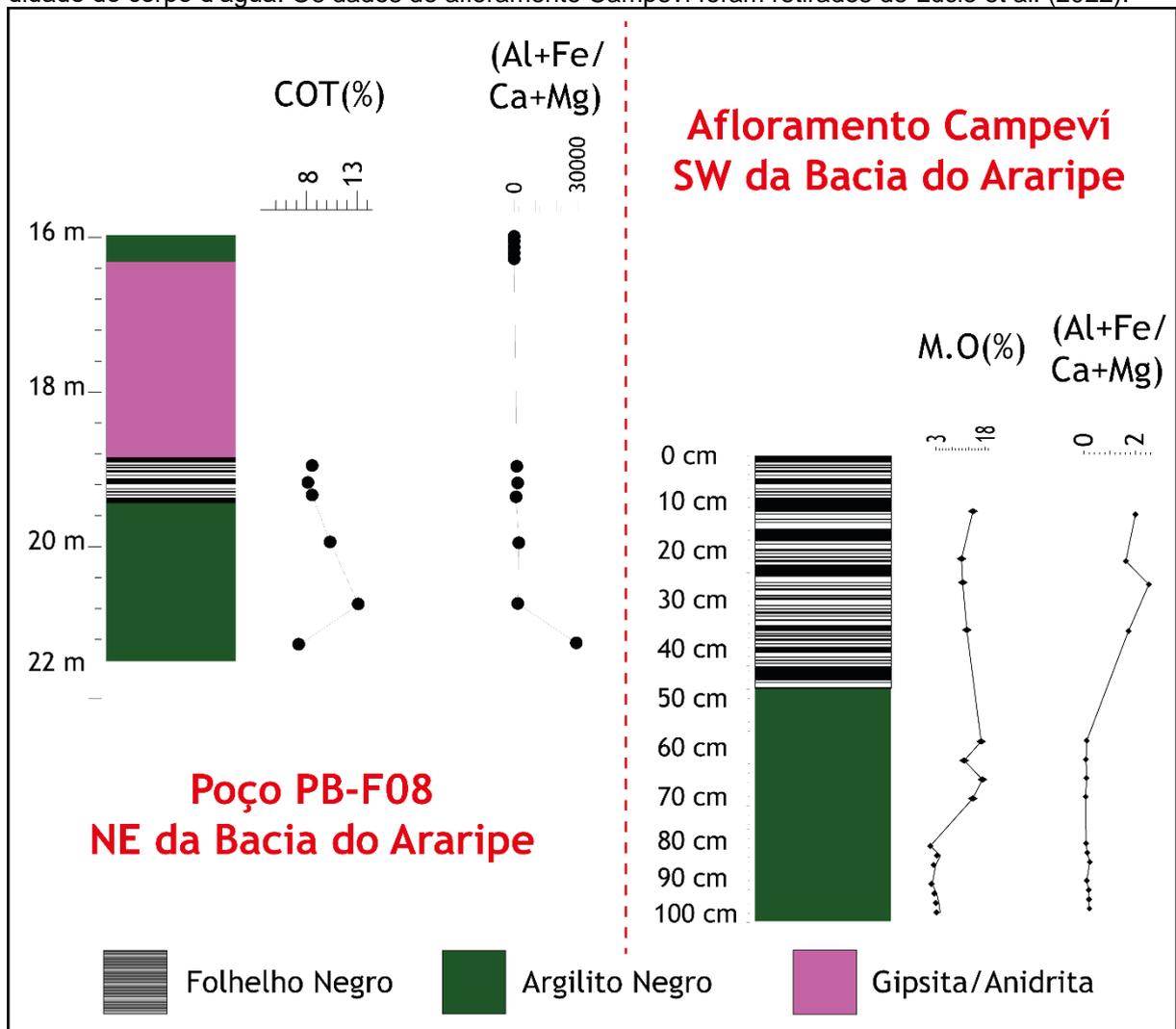
Para as amostras do afloramento Grajaú, a relação $(Al + Fe)/(Ca + Mg)$ variou entre 6,16-11,40 (Tabela 16) – sugerindo corpo d'água estratificado. Além disso, baixa razão Mg/Ca (0,43-0,92) e concentração de Mg ser menor do que a de Ca é sugerido condição de baixa salinidade da água do paleoambiente, durante a deposição desses folhelhos.

Nota-se que o corpo d'água onde os folhelhos negros da Formação Codó se depositaram sofreu algumas variações de profundidade durante o processo de sedimentação e, conseqüentemente, estratificação. Bastos *et al.* (2020) encontraram uma elevada abundância do biomarcador gammacerano em amostras de folhelhos da Formação Codó (bacias de São Luís e Grajaú), que sugerem estratificação do corpo d'água e hipersalinidade. A presença de rastros de icnofósseis (*e.g.*, *Thalassinoides*, *Rhizocorallium*, *Palaeophycus herberti* e *Phycosiphon*) também revelam oscilações no corpo d'água e, conseqüentemente, variações de salinidade durante a deposição dessas rochas (GONZALEZ *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2022). Além disso, de acordo com estudos de Santos *et al.* (2022) no poço 2-ANP-5-MA, a presença de icnofósseis sugere influência marinha antes, durante e depois das condições úmidas enquanto os folhelhos negros da Formação Codó se depositavam.

6.2.3.2 Formação Ipubi

Para as amostras do furo PB-F08 (N da Bacia do Araripe), as amostras de folhelhos negros apresentaram valores para a razão $(Al + Fe)/(Ca + Mg)$ entre 0,08 e 0,64 (Figura 41) – sugerindo deposição em águas rasas. Devido às baixas concentrações de Mg (1,30 %) em relação ao Ca (30,36 %) e baixas razões Mg/Ca (0,01-0,48), sugere-se que as rochas das amostras aqui estudadas se depositaram em condições de baixa salinidade.

Figura 41 – Perfis quimioestratigráficos dos folhelhos da Formação Ipubi para a parâmetro de profundidade do corpo d'água. Os dados do afloramento Campeví foram retirados de Lúcio et al. (2022).



Fonte: O Autor (2022).

Estudos recentes de Lúcio *et al.* (2022) demonstraram que os folhelhos negros da Formação Ipubi (SW da Bacia do Araripe) se depositaram em condições de baixa a elevada salinidade em um corpo d'água lacustre-marinho estratificado (raso a profundo). A partir das concentrações de Mg (~2,79 %) e Ca (~17,11 %) mostradas

por esses autores, percebe-se os folhelhos se depositaram em condições de variada salinidade da água do paleoambiente (Mg/Ca variando entre 0,03 e 2,43).

Estudos baseados em biomarcadores (*n*-alcanos e *i*-C25) demonstraram que essas rochas depositaram em condições hipersalinas ao redor da Bacia do Araripe (e.g., CASTRO *et al.*, 2017; MOURA *et al.*, 2020). Além disso, Souza Neto *et al.* (2013) associaram elevadas concentrações de BaO (> 2 %) como indicativas de hipersalinidade nos folhelhos negros da Formação Ipubi (N e SW da Bacia do Araripe).

6.3 ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA

O conteúdo de protoproteína em microalgas lacustres é maior do que em plantas terrestre, e as razões COT/NT de 4-10 e > 15 são indicativas de plantas marinhas e de plantas não-marinhas, respectivamente (REDFIELD, 1963; OREM *et al.*, 1991; MEYERS, 1994, 1997). Dessa forma, o aumento nessa razão em sedimentos é frequentemente interpretado como aumento na entrada de matéria orgânica não-marinha. Alguns estudos (e.g., FINLAY & KENDALL, 2007 e referências mencionadas) sugerem que esse proxy é incerto para distinguir fonte de matéria orgânica, uma vez que razões semelhantes são encontradas para plantas aquáticas.

Além disso, devido à diferença de utilização do Carbono entre organismos terrestres, lacustres e marinhos, excursões positivas e negativas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ são comuns (ANDO *et al.*, 2003; URAMOTO *et al.*, 2007; SCHNYDER *et al.*, 2009; HONG & YONG, 2013). Devido a isso, é necessário considerar sabiamente os valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ para determinar fonte de matéria orgânica. Entretanto, é sabido que a maioria das plantas fotossintetizantes incorpora Carbono na matéria orgânica usando a denominada rota Calvin C₃, que bioquimicamente discrimina sobre a produção de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ na faixa de -20 ‰ oriundo da razão isotópica do carbono inorgânico (MEYERS, 1994). Por outro lado, existem plantas que utilizam a chamada rota Hatch-Slack C₄, que cria um isótopo difusor na faixa de -7 ‰. Matéria orgânica produzida pelas plantas a partir da captação de CO₂ atmosférico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \sim -7$ ‰) que utilizam a configuração C₃, conseqüentemente, possui uma média de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de -27 ‰ (VPDB) e aquelas que utilizando a configuração C₄, -14 ‰ (O'LEARY, 1988). Algas lacustres utilizam CO₂ dissolvido, que está geralmente em equilíbrio com o CO₂ atmosférico. Como consequência, a composição isotópica de C de uma matéria orgânica lacustre é tipicamente indistinguível de uma matéria orgânica oriunda de corpos d'água

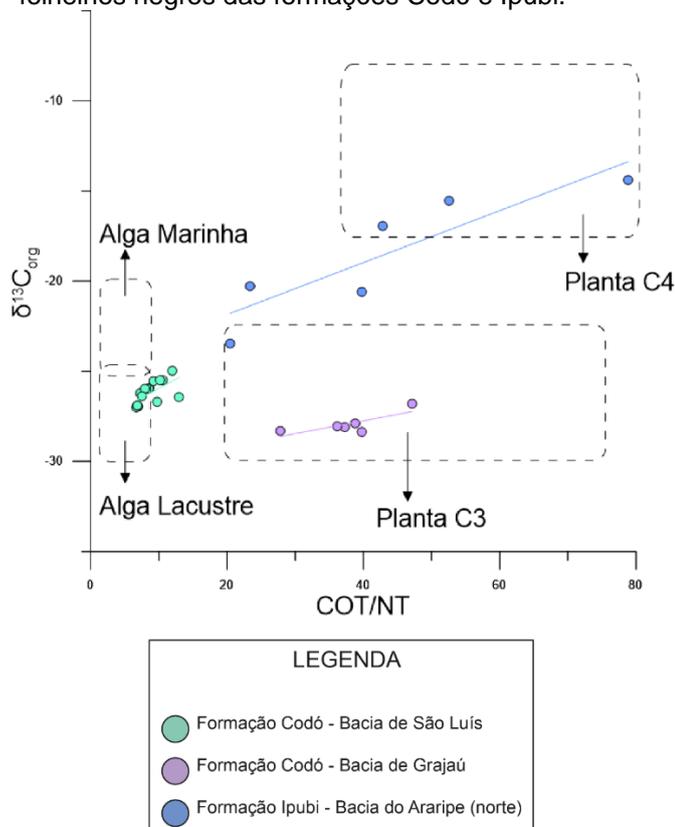
(e.g., rios, aquíferos) que cercam o lago (e.g., NAKAI, 1972; BENSON *et al.*, 1991). A fonte inorgânica de carbono para algas marinhas é bicarbonato dissolvido, que possui $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ na faixa de ~ 0 ‰. Tipicamente, matéria orgânica marinha possui valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ entre -22 e -20 ‰. A diferença de ~ 7 ‰ entre matéria orgânica produzida por plantas C_3 e algas marinhas tem sido utilizada com sucesso para traçar fontes e distribuição da matéria orgânica em sedimentos de costas oceânicas (e.g., HUNT, 1970; NEWMAN *et al.*, 1973; GEARING *et al.*, 1977). Entretanto, é importante ressaltar que distinguir fontes de matéria orgânica em algumas áreas costeiras que recebem influência de matéria orgânica de plantas C_3 e C_4 podem se tornar complicadas (e.g., FRY *et al.*, 1977). Neste caso, recomenda-se utilizar relações entre COT/NT vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ uma vez que a combinação de carbono elementar e isotópico podem ser usados para distinguir fontes diversas da matéria orgânica, além de mostrar possíveis misturas de fontes (MEYERS, 1994).

6.3.1 Formação Codó

A razão COT/NT das amostras oriundas do poço 2-ANP-5-MA (Bacia de São Luís) variaram entre 6,73-13,00 evidenciando a predominância de matéria orgânica de origem marinha. Entretanto, algumas amostras (CD19 e CD24) possuem contribuição de plantas não-marinhas. Esses valores também refletem o fracionamento de N em amostras empobrecidas em matéria orgânica, como é o caso das amostras aqui analisadas que possuem COT baixo (0,69-1,26 ‰). De acordo com o diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vs. COT/NT (Figura 44), as amostras da Bacia de São Luís aqui analisadas caem no campo/tendência referente à matéria orgânica de origem lacustre. Porém, baixos valores de NT (0,09-0,15), da razão COT/NT e excursões positivas e negativa na base e no topo da sessão, respectivamente, sugerem origem mista para a matéria orgânica dos folhelhos negros da Formação Codó na Bacia de São Luís.

Para as amostras do afloramento Grajaú, a razão COT/NT (27,86-47,15) evidencia a origem não-marinha da matéria orgânica nos folhelhos negros da Formação Codó. O diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vs. COT/NT (Figura 44) mostra que as amostras da Bacia do Grajaú caem no campo/tendência das plantas C_3 .

Figura 44 – Relação $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vs. COT/NT para origem da matéria orgânica dos folhelhos negros das formações Codó e Ipubi.



Fonte: modificado de Meyers (1994).

De acordo com os estudos realizados no poço 1-PI-UN-24 por Bastos *et al.* (2020), elevados valores obtidos para IH sugerem matéria orgânica amorfa que pode estar relacionada à compostos lipídicos de origem algal ou bacteriana (querogênio dos tipos I e II). Esses autores também sugerem que os folhelhos negros da Formação Codó possam ter influência pontual de matéria orgânica de origem marinha (durante ingressões marinhas) devido à presença do esterano C_{30} , entretanto essas rochas possuem influência de matéria orgânica de origem não-marinha devido à presença dos esteranos C_{28} e C_{29} , além de específicos indicadores como 17β trisnorhopano C_{27} , esteranos $\text{C}_{29}\alpha\beta$ e $\text{C}_{29}\alpha\alpha\alpha\text{R}$. Essas mesmas sugestões foram realizadas por Bastos *et al.* (2014) em estudo semelhante no mesmo intervalo do poço 1-PI-UN-24. Gonzalez *et al.* (2020) encontraram distribuição de *n*-alcanos e isoprenoides de longas cadeias (*n*- C_{22} – *n*- C_{35}), que são associadas à matéria orgânica de origem não-marinha nos folhelhos do poço 2-ANP-5-MA. Esses autores também sugerem matéria orgânica de origem não-marinha baseando-se na razão aquático-terrestre ($\text{ATR} = 0,21-0,036$), na presença dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} e na ausência dos biomarcadores 28,30-bisnorhopano e 25,28,30-trisnorhopano. Entretanto, Gonzalez *et al.* (2020)

sugerem, também, pontuais ingressões marinhas durante a deposição dos folhelhos negros da Formação Codó devido à presença do esterano C₃₀ e elevadas razões esteranos/hopanos (> 1) em algumas amostras analisadas – sugerindo matéria orgânica de origem marinha. Bastos *et al.* (2022) encontraram os mesmos biomarcadores sugestivos de matéria orgânica de origem não-marinha com influência de matéria orgânica de origem marinha, citados acima, em poço na Bacia de São Luís (1-PI-UN-32). Por fim, a presença de dinocistos do gênero *Subtilisphaera* no poço 2-ANP-5-MA também é um indicador de que há matéria orgânica de origem marinha nesses folhelhos (SANTOS *et al.*, 2022).

6.3.2 Formação Ipubi

No poço PB-F08 (N da Bacia do Araripe), as amostras tiveram razões COT/NT variando entre 20,48-78,88, que sugerem origem não-marinha para a matéria orgânica. A considerável elevada razão desse *proxy* nas amostras mencionadas pode estar relacionada à combinação da destruição, por bactérias, de compostos ricos em N com a produção de biomassa algálica com C e N em excesso, como é percebido em algumas superfícies do oceano ao redor do globo – onde a produtividade é limitada pela biodisponibilidade de N (HANSELL & WATERHOUSE, 1997; COPIN-MONTÉGUT, 2000). De acordo com o diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vs. COT/NT (Figura 44), as amostras da Formação Ipubi teriam influência de plantas do tipo C₃ e C₄. Além disso, baixos valores de NT (0,08-0,46) e da razão COT/NT e excursões predominantemente negativas da sessão sugerem origem não-marinha para a matéria orgânica dos folhelhos negros da Formação Ipubi.

Estudos anteriores realizados nos folhelhos negros da Formação Ipubi revelaram que a fonte da matéria orgânica é mista: biomarcadores (*n*-alcanos, esteranos regulares, razão RMD) são indicativos de matéria orgânica de origem, predominantemente, não-marinha (CASTRO *et al.*, 2017), mas também razões geoquímicas (Pr/*n*-C17 vs. Fi/*n*-C18) indicam um predomínio de algas de origem marinha (MOURA *et al.*, 2020); análises em querogênio classificaram a matéria orgânica dessas rochas como sendo do Tipo I – material algálico de origem lacustre (CASTRO *et al.*, 2017).

6.4 SISTEMA Re-Os NOS FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO CODÓ (BACIA DE GRAJAÚ)

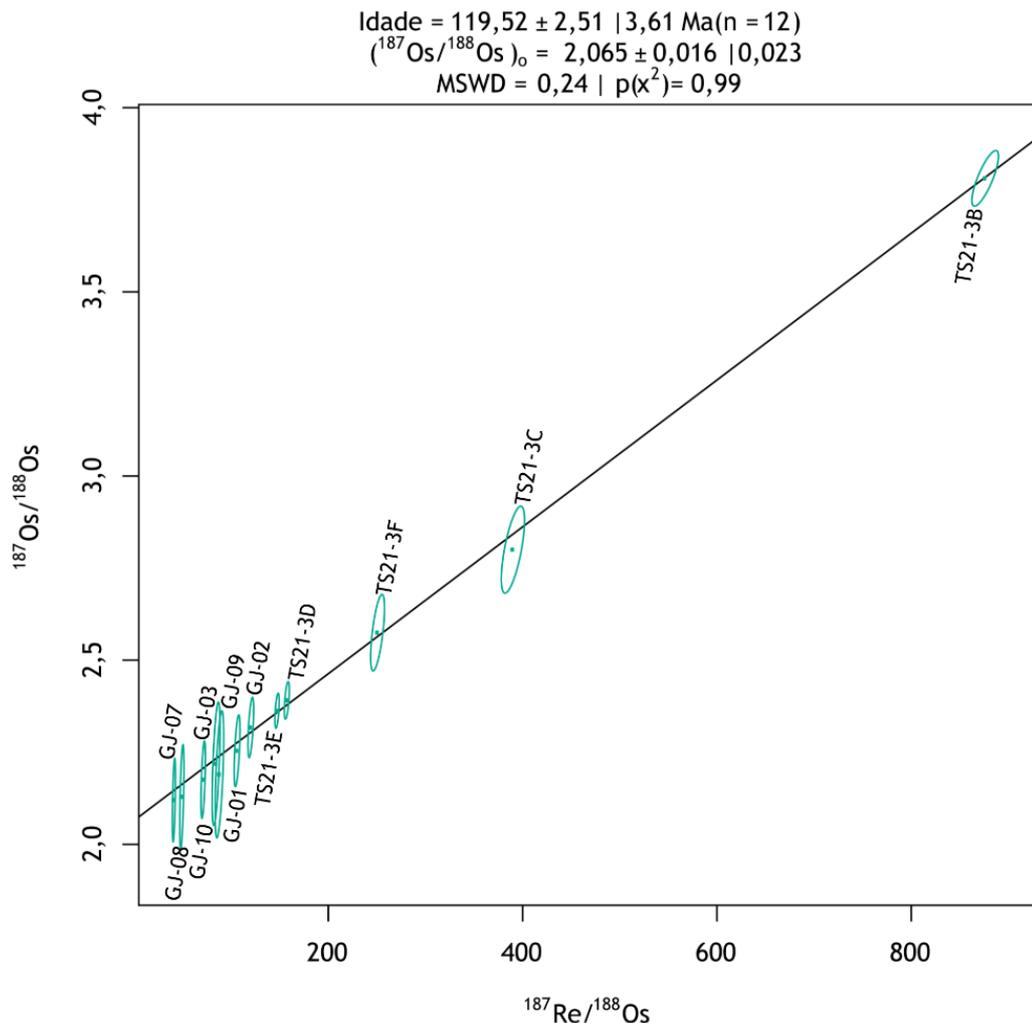
A aplicação do geocronômetro Re-Os tem permitido a determinação acurada e precisa de idade deposicional de rochas (lacustres, flúvio-deltaicas e marinhas) ricas em matéria orgânica (e.g., RAVIZZA & TUREKIAN, 1989; COHEN *et al.*, 1999; KENDALL *et al.*, 2004; SELBY & CREASER, 2005; KENDALL *et al.*, 2006; SELBY, 2007; CREASER *et al.*, 2008; KENDALL *et al.*, 2009; SELBY *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2009; POIRIER & HILLAIRE-MARCEL, 2009, 2011; BAIΟΥMY *et al.*, 2011; CUMMING *et al.*, 2012; CUMMING *et al.*, 2013; TRIPATHY & SINGH, 2015; XU *et al.*, 2017; PIETRAS *et al.*, 2020; LÚCIO *et al.*, 2020). Devido ao comportamento calcófito, siferófilo e organofílico do Re e do Os, eles são encontrados primordialmente nas fases orgânicas e sulfetadas. Em unidades sedimentares ricas em matéria orgânica, Re e Os têm se mostrado como hidrogenados (derivados da coluna d'água do sistema deposicional) e associados a matéria orgânica (RAVIZZA & TUREKIAN, 1989; COHEN *et al.*, 1999; SELBY & CREASER, 2003; MORFORD *et al.*, 2005; GEORGIEV *et al.*, 2011; ROONEY *et al.*, 2012).

Assim como para outros métodos geocronológicos (e.g., Rb-Sr), o sistema Re-Os utiliza a técnica da isócrona para formar a melhor reta com os dados de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. O grau de ajuste à linha da isócrona depende das incertezas associadas aos dados de Re e Os (YORK, 1969) e são representados como um modelo de classificação (Modelos 1, 2 ou 3), que são baseados no MSWD (parâmetro R^2 reduzido; LUDWIG, 2003; 2012). O Modelo 1 assume que os erros atribuídos são a única razão pela dispersão dos pontos dos dados na linha isócrona. Esses pontos são, portanto, recalculados proporcionalmente ao quadrado inverso destes erros. Se essa probabilidade for > 15 %, então os cálculos feitos pelo Modelo 1 são aceitáveis, e a regressão está completa. Caso contrário (probabilidade < 15 %), outro tipo de Modelo (2 ou 3) deve ser escolhido. O Modelo 2 atribui pesos iguais e correlações de erro zero a cada ponto plotado, o que evita o erro de cálculo dos pontos quando se há alguma outra causa para a dispersão deles. Por fim, o Modelo 3 assume que a dispersão se deve pela combinação dos erros atribuídos a mais de uma variação desconhecida, mas normalmente distribuídas nos valores do eixo Y.

6.4.1 Considerações Sobre a Idade de Deposição

A partir dos resultados obtidos, percebe-se que todas as amostras do poço FSS08-GJ e do afloramento na mineração Grupo Gesso Integral (ambos localizados na Bacia do Grajaú) selecionadas para as análises de Re-Os possuem valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{inicial}}$ semelhantes (2,01-2,08). Essas amostras são as que apresentam a menor dispersão em relação à linha de melhor isócrona. Dessa forma, essas doze amostras mostraram uma idade Modelo 1 de $119,52 \pm 2,51$ Ma, com $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{inicial}} = 2,065 \pm 0,016$ e $\text{MSWD} = 0,24$ (Figura 45). A idade obtida posiciona os folhelhos negros da Formação Codó (Bacia de Grajaú) no intervalo Barremiano Superior-Aptiano Inferior (117,2-125,4 Ma), de acordo com a Carta Estratigráfica Internacional (COHEN *et al.*, 2022) – anterior ao Evento Anóxico Oceânico 1a (ARTHUR *et al.*, 1990; TEJADA *et al.*, 2009; JENKYNS, 2010).

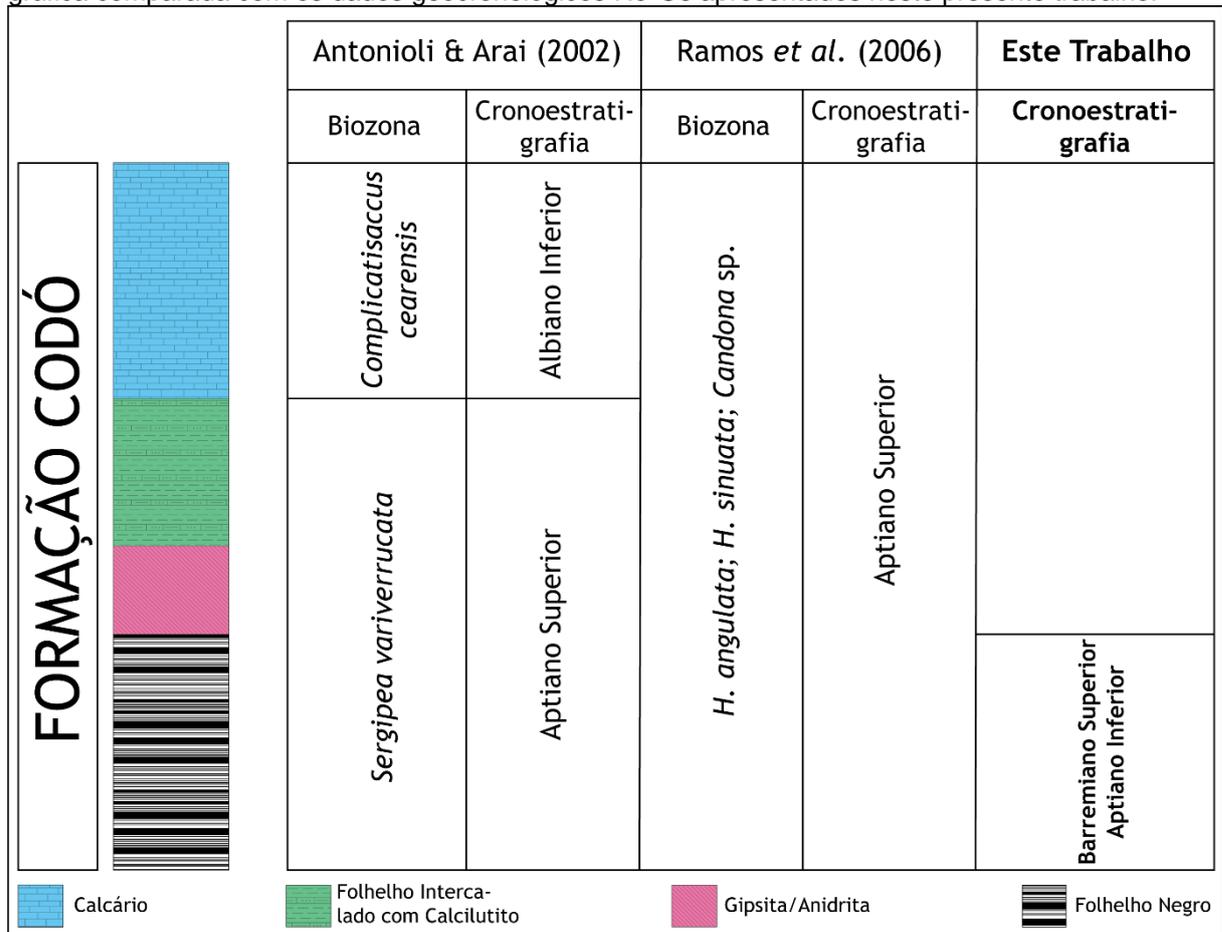
Figura 45 – Isócrona Re-Os das amostras de folhelho negro da Formação Codó (Bacia de Grajaú).



Fonte: O Autor (2022).

Em relação à idade de deposição, as litologias da Formação Codó estão associadas à palinozona *Sergipea Variverrucata* (P-270; REGALI & SANTOS, 1999). De acordo com sua distribuição e correlação com outras bacias sedimentares brasileiras, essa palinozona se restringe ao Aptiano Superior (CARVALHO *et al.*, 2017; ARAI & ASSINE, 2020). Destaca-se que Santos *et al.* (2020) encontraram espécies referentes à biozona P-270 nas amostras do poço 2-ANP-5-MA (localizado na Bacia de São Luís). Ramos *et al.* (2006) identificaram espécies-guia de ostracode (e.g., *H. angulata*, *H. sinuata* e *Candona* sp. (Ostracode sp. 207)), que posicionam a Formação Codó no Aptiano Superior (Figura 46). Nota-se que a idade ($119,52 \pm 2,51$ Ma) de deposição apresentada nesta tese de doutorado posiciona os folhelhos negros da Formação Codó no intervalo Barremiano Superior- Aptiano Inferior, que contrasta com os dados previamente expostos pela datação relativa, que indicavam deposição durante o Aptiano Superior.

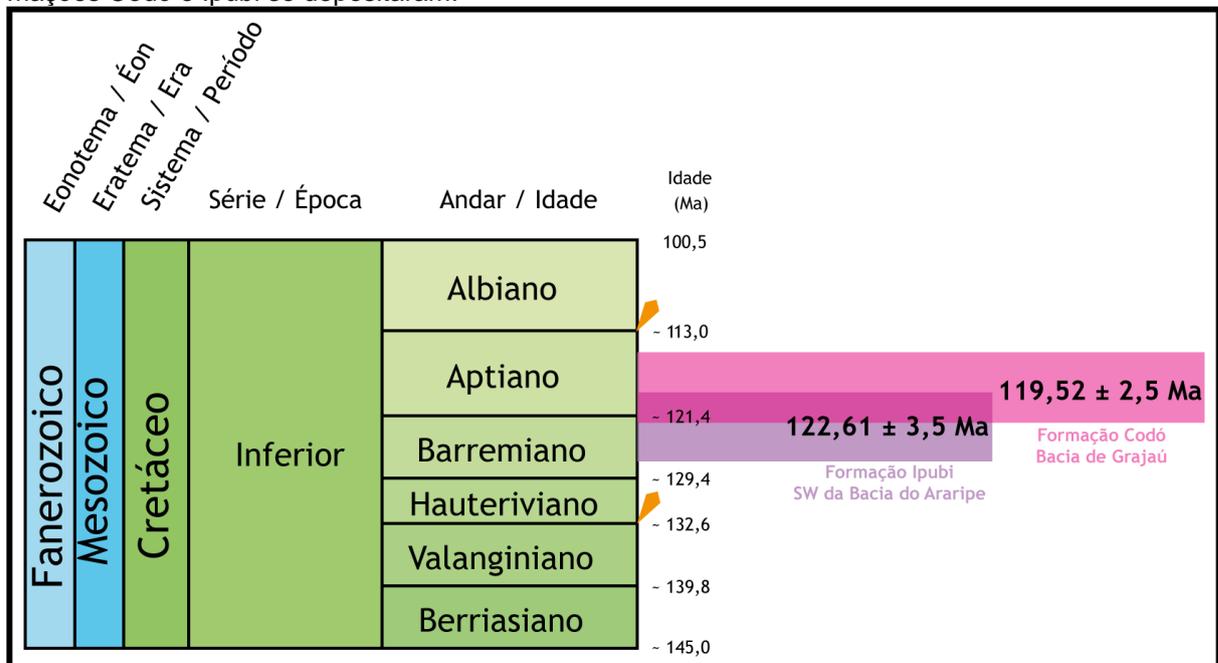
Figura 46 – Coluna estratigráfica simplificada da Formação Codó e respectiva assembleia bioestratigráfica comparada com os dados geocronológicos Re-Os apresentados neste presente trabalho.



Fonte: O Autor (2022).

É sabido que, devido ao conteúdo fossilífero, a Formação Codó (Bacia de São Luís-Grajaú) vem sendo correlacionada ao Grupo Santana (Bacia do Araripe) (Lindoso *et al.*, 2011). Recentemente, os folhelhos negros da Formação Ipubi (SW da Bacia do Araripe) foram datados em $122,61 \pm 3,5$ Ma (geocronologia Re-Os; Lúcio *et al.*, 2020). Neste presente trabalho é apresentada uma idade de $119,52 \pm 2,51$ Ma para a deposição dos folhelhos negros da Formação Codó (Bacia de Grajaú). Com os dados supracitados, pode-se inferir que, dentro da margem de 95 % de confiabilidade do método – representado pelo desvio padrão (\pm) –, os folhelhos negros da Formação Ipubi depositaram-se cerca de 3 Ma anteriormente aos folhelhos negros da Formação Codó (Figura 47).

Figura 47 – Carta estratigráfica do Cretáceo Inferior mostrando o intervalo de tempo em que as formações Codó e Ipubi se depositaram.



Fonte: O Autor (2022).

6.4.2 Considerações sobre o Paleoambiente Depositional

A composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da água oceânica atual é em torno de 1,06 - que reflete o equilíbrio entre fontes radiogênicas (composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 1,4$ do intemperismo da crosta continental) e não-radiogênicas (composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 0,13$ para poeira cósmica, fluidos hidrotermais e intemperismo de rochas máficas e ultramáficas; ESSER AND TUREKIAN, 1993; LEVASSEUR *et al.*, 1998; SHARMA *et al.*, 1999; WOODHOUSE *et al.*, 1999; PEUCKER-EHRENBRINK AND RAVIZZA, 2000; HANNAH *et al.*, 2004). A melhor estimativa para a composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da água

do mar durante o intervalo Barremiano Superior-Aptiano Inferior (idade de deposição dos folhelhos negros da Formação Codó na Bacia de Grajaú aqui apresentada) é em torno de 0,6-0,7 (TEJADA *et al.*, 2009; BOTTINI *et al.*, 2012).

Em sistemas deposicionais lacustre, flúvio-deltáico e marinho restrito a composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da coluna d'água pode ser elevadamente radiogênicos (≥ 1 até 7,8; PEUCKER-EHRENBRINK AND RAVIZZA, 1996; CREASER *et al.*, 2008; POIRIER AND HILLAIRE-MARCEL, 2009, 2011; BAIΟΥMY *et al.*, 2011; CUMMING *et al.*, 2012; DU VIVIER *et al.*, 2014; TRIPATHY *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2017; PIETRAS *et al.*, 2020). Devido à diferença entre a composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ das amostras de folhelhos negros da Formação Codó aqui estudadas (~2,06) e daqueles do intervalo Barremiano Superior-Aptiano Inferior (~0,65), sugere-se uma fonte predominantemente continental para o Os da rocha aqui estudada. Além disso, correlacionando todos os dados aqui apresentados (conteúdo fossilífero, geoquímica orgânica, inorgânica e isotópica), é proposto que os folhelhos negros da Formação Codó se depositaram em uma configuração onde a Bacia do Grajaú se comportava como uma bacia restrita.

6.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PALEOGEOGRAFIA DAS BACIAS DE SÃO LUÍS-GRAJAÚ E DO ARARIPE

Estudos a respeito da incursão marinha cretácea no Nordeste do Brasil vêm sendo realizados há décadas. Dois modelos desse processo encontram-se em discussão: (i) o progressivo avanço do mar ocorreu de Sul para Norte durante a abertura de Gondwana (ASSINE, 1994; SCHERER *et al.*, 2015; ASSINE *et al.*, 2016); e (ii) a incursão marinha foi resultado de águas oceânicas oriundas do hemisfério norte a partir do Mar de Tethys (ARAI, 2005, 2007, 2011, 2014, 2016).

Existem três vias possíveis para a incursão do Mar de Tethys pelo Nordeste brasileiro (Figura 48): (i) pela Bacias do Parnaíba-São Luís-Grajaú (BEURLIN, 1963, 1964, 1966; ARAI *et al.*, 1994); (ii) pela Bacia de Sergipe-Alagoas (TINOCO & MABESOONE, 1975; SILVA-SANTOS, 1991); e (iii) pela Bacia de Potiguar (LIMA, 1978; VIANA, 1998). Estudos demonstram que a Bacia do Araripe estaria no meio do encontro entre essas três possíveis entradas oceânicas, em um extenso *seaway* com orientação NW-SE (ARAI, 1999; 2009; SILVA SANTOS, 1991; VALENÇA *et al.*, 2003).

Figura 48 – Reconstrução do mapa paleogeográfico para ~120 Ma durante a separação da Gondwana. SLG: Bacia de São Luís-Grajaú; ARP: Bacia do Araripe; PTG: Bacia do Potiguar; SEAL: Bacia de Sergipe-Alagoas; RTJ: bacias de Reconcavo-Tucano-Jatobá. Setas em azul indicam as possíveis entradas do Mar de Tethys no Nordeste do Brasil.



Fonte: Modificado de Heine et al. (2013).

Análises de paleocorrentes realizadas em sistemas deposicionais terrestres onde o declive topográfico controla o sentido do fluxo d'água sugerem o mergulho deposicional e a drenagem durante a deposição de diferentes sequências sedimentares. Assine (1994) reportou paleocorrentes fluviais nas formações Barbalha (Bacia do Araripe) e Marizal (Bacia do Tucano Norte) com direções Sul-Sudeste - sugerindo que as ingressões marinhas na Bacia do Araripe teriam sido provenientes da Bacia de Sergipe-Alagoas. Além disso, de acordo com esse autor, a Bacia do Araripe fazia parte de uma paleodrenagem continental que fluía para Sul em direção à Bacia do Recôncavo-Tucano – uma vez que a distribuição geográfica de suas sequências deposicionais seria devido à preservação apenas parcial de sub-bacias extensas que teria sua distribuição determinada por erosão ou rebaixamento dos blocos de falhas. Entretanto, na porção Oeste da Bacia do Araripe não há, até o momento, registro da Formação Barbalha – o que faria enfatizar essas sugestões. Porém, nessa área da bacia sedimentos marinhos do Grupo Santana recobrem diretamente o embasamento cristalino – o que justificaria a entrada do mar ser de Sul-Sudeste para Norte-Noroeste (SANTOS, 1982).

Por outro lado, Arai (2007, 2009, 2011, 2014) promoveu estudo detalhado de dinoflagelados (*Subtilisphaera genera*) nas bacias sedimentares brasileiras para reconstruir a paleogeografia da sequência aptiana-albiana. Segundo esse autor, as

ingressões marinhas nas bacias sedimentares do Nordeste brasileiro não teriam relação com a abertura continental e consequente formação de novos oceanos – uma vez que a separação de Gondwana evoluiu de sul para norte. Arai (2007, 2009, 2011, 2014) sugere que a entrada de águas marinhas (oriundas do Mar de Tethys) teria ocorrido pelas bacias de São Luís-Grajaú e Parnaíba – uma vez que nestas bacias há abundância dos dinoflagelados do gênero *Subtilisphaera* em comparação às bacias de Potiguar e Sergipe. Além disso, esse autor defende que o Alto de Rio Grande dividiu o Oceano Atlântico Sul em dois seguimentos (Setentrional e Meridional) – o que dificultaria a passagem de águas marinhas no sentido de sul para norte.

Pontua-se que Sohl (1987) demarcou o chamado Domínio Tetiano entre os paralelos 30 °N e 30 °S baseando-se na ocorrência de recifes compostos de bivalves rudistas, que tiveram sua maior extensão durante o Aptiano-Albiano. Entretanto, o Domínio Tetiano foi ampliado para entre os paralelos 40 °N e 40 °S – com extensão até ao Albiano-Turoniano (DIAS-BRITO, 1992; 2000) devido à distribuição geográfica de pitonélideos encontrados nas bacias marginais brasileiras. Por causa dessa extensão, os estudos sobre a influência tetiana nas bacias brasileiras são baseados em faunas típicas como dinoflagelados (REGALI, 1989; ARAI *et al.*, 1994; ANTONIOLI & ARAI, 2002), crustáceos (LINDOSO *et al.*, 2013), peixes (SILVA-SANTOS, 1991; MAISEY & MOODY, 2001; BRITO *et al.*, 2008), tartarugas (BATISTA & CARVALHO, 2007), moluscos e equinóides (PEREIRA *et al.*, 2017).

Recentemente, Bastos *et al.* (2022) sugerem um novo modelo para a paleogeografia das ingressões marinhas nas bacias sedimentares do nordeste brasileiro. Baseando-se em estudos geoquímicos (orgânicos e isotópicos), esses autores inferem que as ingressões marinhas teriam ocorrido pela Bacia de Potiguar e teriam chegado até às bacias da margem sudeste brasileira a partir da Bacia do Recôncavo-Tucano. Por outro lado, a integração entre foraminíferos, ostracodes e outros microfósseis, elaborada por Melo *et al.* (2020), sugere uma ingressão marinha tetiana no Nordeste brasileiro a partir da margem equatorial.

Com o que vem sendo explanado nesta presente tese de doutorado, observa-se que os 04 pontos aqui estudados (01 na Bacia de São Luís, 01 na Bacia do Grajaú e 02 na Bacia do Araripe) são distintos entre em termos de paleoambiente deposicional (Tabela 18).

Tabela 18 – Resumo do paleoambiente deposicional dos 04 pontos em que foram feitas coletas de amostras para esta presente tese.

Afloramento/Poço	Unidade Sedimentar	Bacia Sedimentar	Condição Redox	Paleoclima	Paleossalinidade/Paleoambiente	Origem da M.O.
2-ANP-5-MA	Formação Codó	Bacia de São Luís	Óxico-Subóxico	Quente-úmido	Lacustre doce com ingressões marinhas	Não-Marinho + Marinho
GRAJAÚ	Formação Codó	Bacia do Grajaú	Óxico-Subóxico	Quente-úmido	Lacustre salino	Não-Marinho
PB-F08	Formação Ipubi	Bacia do Araripe (NE)	Óxico-Subóxico	Quente-úmido	Lacustre doce	Não-Marinho
CAMPEVÍ ¹	Formação Ipubi	Bacia do Araripe (SW)	Subóxico-Anóxico	Quente-úmido a Árido	Lacustre salino com ingressões marinhas	Não-Marinho + Marinho

Fonte: O Autor (2022).

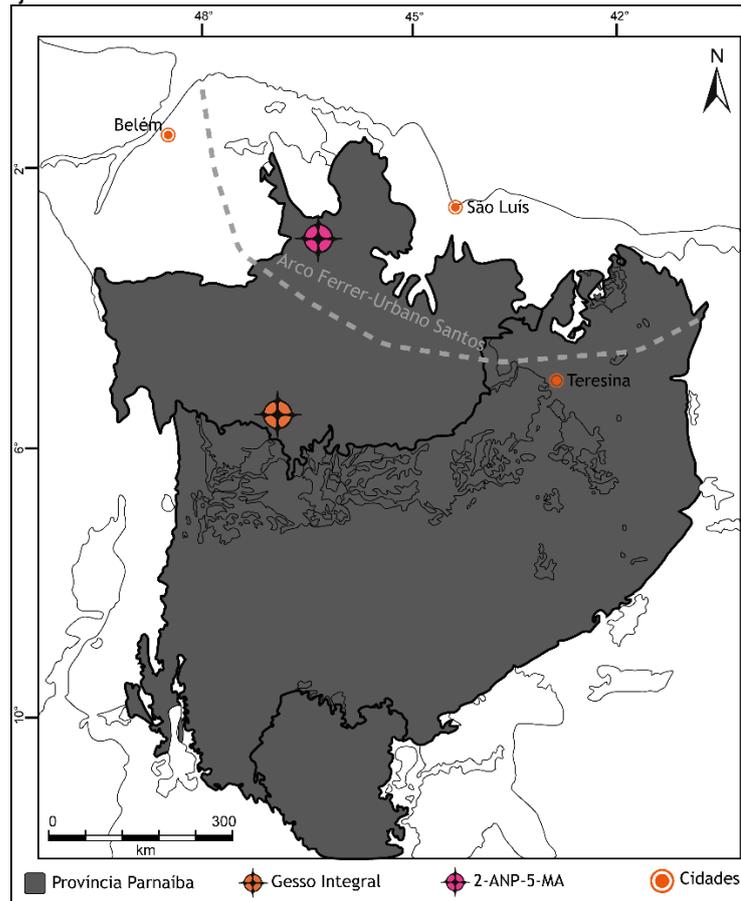
¹Lúcio *et al.* (2020).

Isso se deve, provável e principalmente, devido ao contexto paleogeográfico em que essas bacias se encontravam durante o intervalo Barremiano Superior-Aptiano Inferior (idade de deposição dos folhelhos negros das formações Codó e Ipubi (este trabalho; Lúcio *et al.* (2020)). De forma a procurar uma elucidação para esse contexto paleogeográfico, se faz os seguintes apontamentos:

- I. O poço 2-ANP-5-MA está localizado na Bacia de São Luís, próximo à costa (Figura 49). De acordo com seu contexto paleoambiental e paleogeográfico, os folhelhos negros da Formação Codó nesse poço sofreram baixa influência da entrada do mar pela Bacia de São Luís – uma vez que, de acordo com os dados aqui explanados e os da literatura já existentes, essas rochas se depositaram em um paleoambiente lacustre doce com influência de ingressões marinhas, com picos de salinidade elevada;
- II. O afloramento localizado na mineração Grupo Gesso Integral localiza-se na Bacia de Grajaú (Figura 9). De acordo com o que foi explicitado aqui, os folhelhos negros da Formação Codó nessa região depositaram-se em condições lacustres levemente salinas. Percebe-se que durante a deposição dessas rochas não houve influência de ingressões marinhas, o que leva a crer que devido ao contexto paleogeográfico onde se encontrava havia barreiras para que a entrada no mar avançasse até essa região. É importante salientar que à

Norte da Bacia de Grajaú encontra-se o Arco Ferrer-Urbano Santos, que, além de a separar da Bacia de São Luís, pode ter impedido que o mar que ingressou a Bacia de São Luís na região do poço 2-ANP-5-MA atingisse a área do afloramento na mineração Grupo Gesso Integral;

Figura 49 – Mapa da Província Parnaíba destacando as localizações de amostragem e o Arco Ferrer-Urbano Santos que limita as bacias de São Luís e Grajaú.

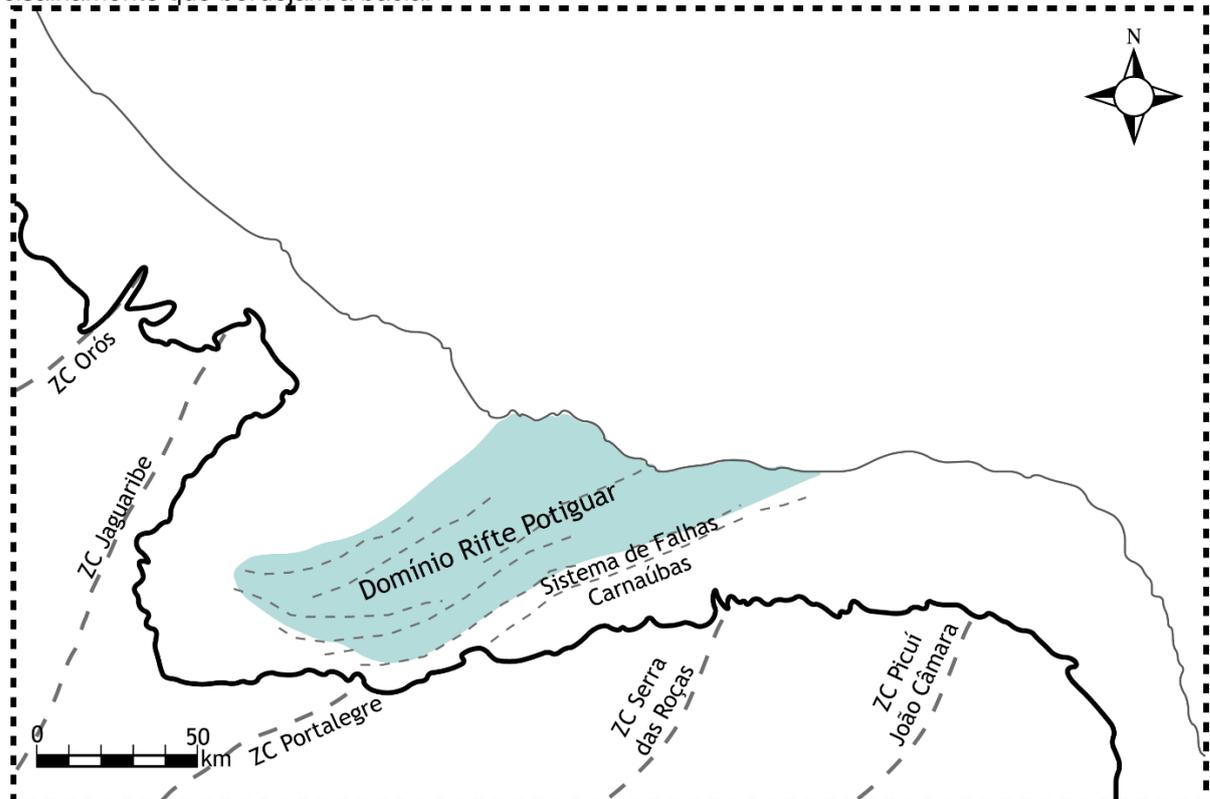


Fonte: Modificado de Goes (1995).

- III. De acordo com Viana (1998) e Bastos *et al.* (2022), uma possível entrada do Mar de Tethys na Bacia do Araripe seria pela Bacia do Potiguar. Essa ingresso poderia ter sido facilitada devido ao Domínio Rifte Potiguar (DRP; Pedrosa Jr et al., 2010), que vai de encontro ao Domínio Jaguaribeano (DJG) na Província da Borborema (Figura 50). Entretanto, mais a sul do DJG estão localizadas as bacias de Iguatu, Icó, Malhada Vermelha, Rio do Peixe e Lima Campos que, até então, não possuem registro marinho em suas sequências estratigráficas (Figura 51; Arai, 2006). Porém, mais a leste do DRP localizam-se as zonas de cisalhamento Serra das Roças e Picuí João Câmara, que se

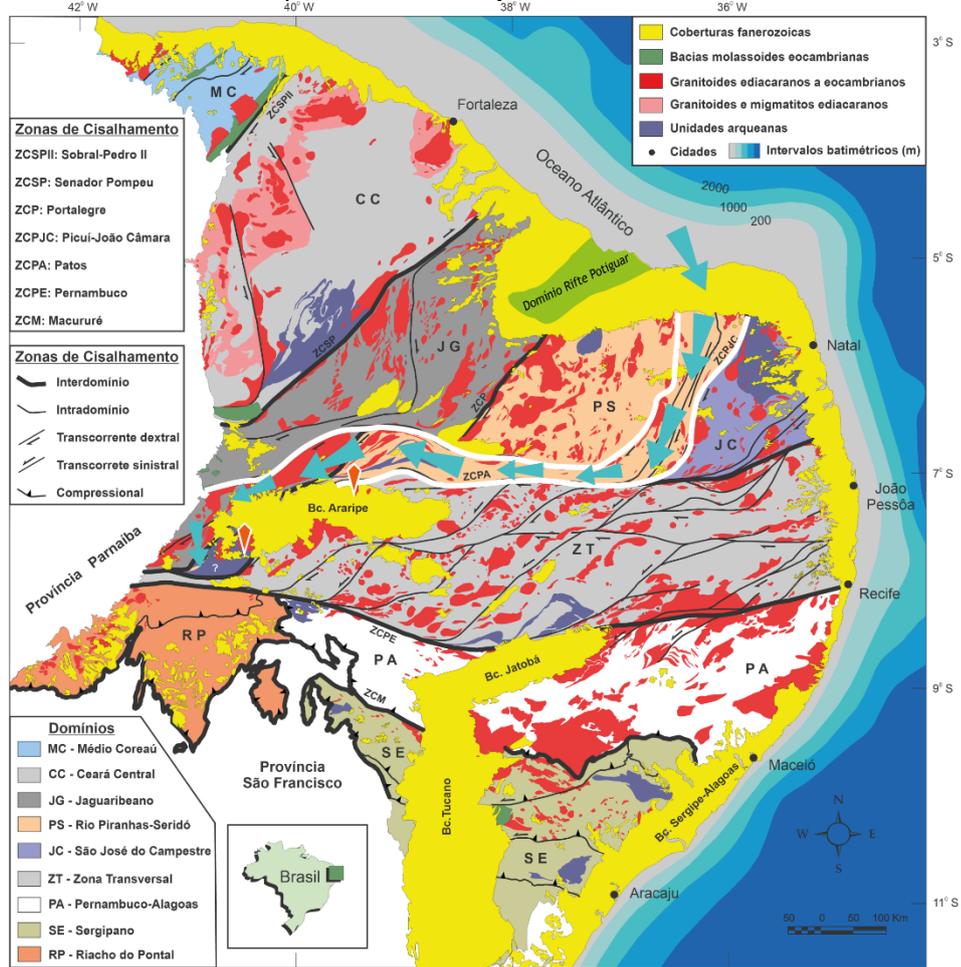
encontram mais a sul com as zonas de cisalhamento Jaguaribe e Patos, respectivamente (Figura 51). Esta que limita a região NE da Bacia do Araripe. Dessa forma, sugere-se que a ingressão marinha percorreu a zona entre os lineamentos supracitados e atingiu a área SW da Bacia do Araripe (onde está localizado o afloramento da Mineração Campeví) devido à uma região rebaixada nessa bacia (Plataforma Araripe-Arariquina). Essa proposição vai de acordo com Silva Santos (1991) e Arai (1999), que sugerem que a Bacia do Araripe se encontra na rota de uma ingressão marinha de orientação NW-SE. Além disso, sugere-se que a ingressão marinha não influenciou a deposição dos folhelhos negros da Formação Ipubi na região NE da Bacia do Araripe (onde está localizado o poço PB-F08) devido não só à presença da Zona de Cisalhamento Patos, mas também pela presença dos *horts* que cortam a bacia de direção NE-SW (Figura 52).

Figura 50 – Mapa da Bacia do Potiguar com destaque para o Domínio Rifte Potiguar e as zonas de cisalhamento que bordejam a bacia.



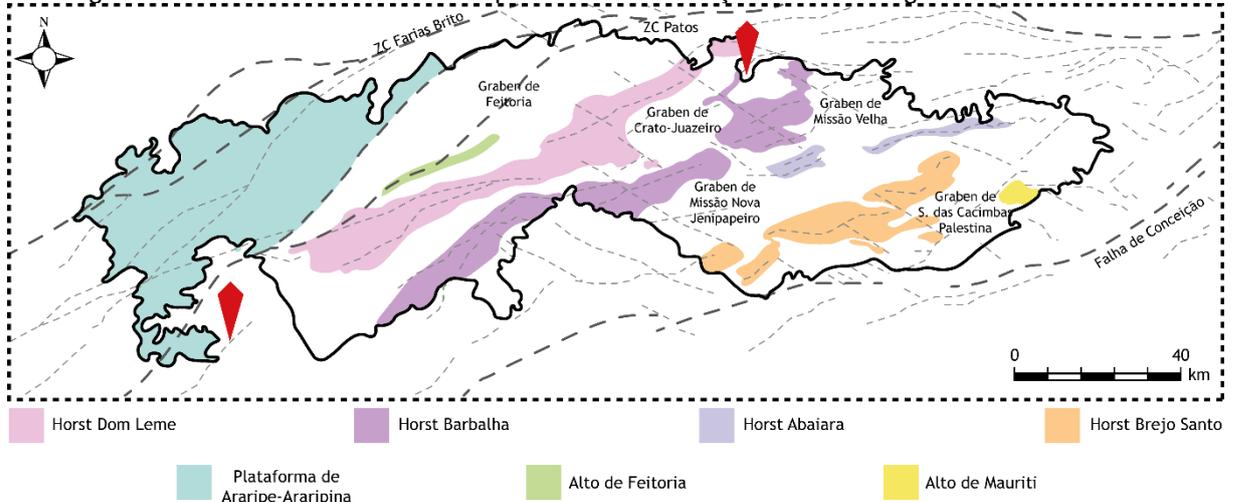
Fonte: Modificado de Pedrosa Jr. et al. (2010).

Figura 51 – Mapa geológico da Província Borborema destacando-se o possível caminho (setas em cor azul) que o mar vindo da Bacia do Potiguar percorreu para ingressar na Bacia do Araripe. A localização das porções norte e sudoeste estudadas na Bacia do Araripe estão destacadas com pinos na cor laranja.



Fonte: Modificado de Santos et al. (2021).

Figura 52 – Mapa do arcabouço estrutural da Bacia do Araripe baseada na identificação de lineamentos magnéticos. Símbolo em vermelho representa a localização da amostragem.



Fonte: Modificado de Camacho et al. (2017).

7 CONCLUSÕES

Baseando-se no que foi mostrado nessa tese de doutorado, as seguintes proposições podem ser realizadas:

- Os folhelhos negros da Formação Codó se depositaram em águas mistas sob condições óxicas-subóxicas, em clima quente-úmido, com considerável salinidade, que permitiram uma produtividade primária que variava de acordo com a profundidade do corpo d'água. Além disso, a matéria orgânica presente nessas rochas possui origem não-marinha com influência marinha;
- Os folhelhos negros da Formação Ipubi depositaram em águas lacustres sob condições óxicas-subóxicas, em clima quente-úmido, com baixa salinidade, que permitiram uma produtividade primária elevada devido à profundidade do corpo d'água. Além disso, a matéria orgânica presente nessas rochas é possui origem não-marinha;
- De acordo com a idade de deposição obtida pelo método geocronológico Re-Os ($119,52 \pm 2,51$ Ma) nas amostras de folhelhos negros da Formação Codó (Bacia do Grajaú), sugere-se que ela se depositou posteriormente aos folhelhos negros da Formação Ipubi (SW da Bacia do Araripe), pois estes possuem idade de deposição, obtida pelo método Re-Os por Lúcio *et al.* (2020), de $122,61 \pm 3,5$ Ma.
- A partir dos dados geoquímicos aqui apresentados e da compilação de outros dados já existentes na literatura (e.g., microfósseis, paleocorrentes, estudo faciológico), sugere-se que a ingressão marinha vinda de norte para a Bacia de São Luís, influenciou a deposição dos folhelhos negros da Formação Codó, amostrados no poço 2-ANP-5-MA. Entretanto, devido à presença de altos estruturais, de direção NW-SE na parte sul dessa bacia, essa ingressão marinha não atingiu a área de deposição dos folhelhos negros da Formação Codó que foram amostrados na Bacia do Grajaú. Consequentemente, a ingressão marinha durante a deposição dos folhelhos negros da Formação Ipubi (SW da Bacia do Araripe) não deve ter sido através da Bacia de São Luís, mas sim da Bacia do Potiguar. Porém, devido à presença de zonas de cisalhamento e altos estruturais (de direção E-W e NE-SW), essa mesma ingressão marinha,

vinda da Bacia do Potiguar, não atingiu a área de deposição dos folhelhos negros da Formação Ipubi na região N-NE da bacia à época.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, T.D.; HAYNES, J.R.; WALKER, C.T. Boron in Holocene mites of the Dovey Estuary, Wales, and its relationship to paleosalinity in cyclothems. **Sedimentology**, v. 4(3), p. 189-195, 1965.
- ADEGOKE, A.K.; ABDULLAH, W.H.; HAKIMI, M.H.; SARKI YANDOKA, B.M. Geochemical characterisation of Fika Formation in the Chad (Bornu) Basin, northeastern Nigeria: Implications for depositional environment and tectonic setting. **Appl. Geochem.** v. 43, p. 1-12, 2014.
- AGUADO, R.; REOLID, M.; MOLINA, E. Response of calcareous nannoplankton to the Late Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2 at Oued Bahloul (central Tunisia). **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.** v. 459, p. 289-305, 2016.
- AKINLUA, A.; TORTO, N.; AJAYI, T.R.; OYEKUNLE, J.A.O. Trace metals characterisation of Niger delta kerogens. **Fuel**, v. 86, p. 1358, 2007.
- ALGEO, T.J.; MAYNARD, J.B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. **Chemical Geology**, v., 206, p. 289–318, 2004.
- ALLÈGRE, C.; LUCK, J.M. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 48, p. 148-154, 1980.
- ALLEGRE, C.J. **Isotope Geology**. Nova York: Cambridge University Press, 2008.
- ALMEIDA, C. **Análise da deformação pós-rifte na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- AL-MUSAWI, M.; KACZMAREK, S. A new carbonate-specific quantification procedure for determining elemental concentrations from portable energy-dispersive X-ray fluorescence (PXRF) data. **Applied Geochemistry**, v. 13, p. 104491, 2020
- ALTABET, M.; FRANCOIS, R. Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 8, p. 103-116, 1994.
- ALTABET, M.A. **Isotopic Tracers of the Marine Nitrogen Cycle: Present and Past**. Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA, p. 251–293, 2006.
- ANBAR, A.D.; CREASER, R.A.; PAPANASTASSIOU, D.A.; WASSERBURG, G.J. Rhenium in seawater: Confirmation of generally conservative behavior. **Geochimica et Cosmochimica Acta Letter**, v. 56, p. 4099-4103, 1991.
- ANDO, A.; KAKEGAWA, T.; TAKASHIMA, R.; SAITO, T. Stratigraphic carbon isotope fluctuations of detrital woody materials during the Aptian Stage in Hokkaido, Japan: Comprehensive $\delta^{13}\text{C}$ data from four sections of the Ashibetsu area. **J. Asian Earth Sci.**, v. 21 (8), p. 835–847, 2003.
- ANP (National Petroleum and Biofuels Agency). **2-ANP-5-MA well technical report**. p. 25, 2015.

ANTONIOLI, L. **Estudo palino-cronoestratigráfico da Formação Codó – Cretáceo Inferior do Nordeste brasileiro.** (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Geologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro (265p). 2001.

ANTONIOLI, L.; ARAI, M. **O registro da ecozona Subtilisphaera na Formação Codó (Cretáceo inferior da Bacia do Parnaíba, Nordeste do Brasil): Seu significado Paleogeográfico.** In: Boletim do 6º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil/ 2º Simposio sobre el Cretácico de América del Sur, v. 6, p. 1–6, 2002.

ARAI M., **Evidência Micropaleontológica da Ingressão Marinha Aptiana (Pré-Evaporítica) na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil.** In: 46º Congresso Brasileiro de Geologia, Santos, 2012.

ARAI M.; COIMBRA J.C. **Análise Paleocológica Do Registro Das Primeiras Ingressões Marinhas Na Formação Santana (Cretáceo Inferior Da Chapada Do Araripe).** In: 1º Simpósio da Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, Crato: Atas, p. 225-240, 1990.

ARAI, M. 2005. **Biodiversité des dinoflagellés de la marge brésilienne de l'Atlantique Central et de l'Atlantique Sud: outil traceur des échanges entre l'Atlantique Nord et l'Atlantique Sud au Crétacé moyen et supérieur.** Mémoire (Diplôme d'Études Supérieures de Sciences), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 177p.

ARAI, M. **Sucessão das Associações de Dinoflagelados (Protista, Pyrrhophyta) ao longo das colunas estratigráficas do Cretáceo das Bacias da Margem Continental Brasileira: Uma análise sob ponto de vista paleoceanográfico e paleobiogeográfico.** (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 231p. 2007.

ARAI, M. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano: um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 17, p. 331-351, 2011.

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

ARAI, M. Reply to the comments of Assine et al. (Comments on paper by M. Arai "Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective"). **Brazilian Journal of Geology**, v. 46(1), p. 9-13, 2016.

ARAI, M.; ASSINE, M.L. Chronostratigraphic constraints and paleoenvironmental interpretation of the Romualdo Formation (Santana Group, Araripe Basin, Northeastern Brazil) based on palynology. **Cretac. Res.**, v. 116, p. 104610, 2020.

ARNABOLDI, M.; MEYERS, P.A. **Data report: multiproxy geochemical characterization of OAE-related black shales at Site 1276, Newfoundland Basin.** In: Tucholke, B.E., Sibuet, J.-C., and Klaus, A. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 210: College Station, TX (Ocean Drilling Program), p. 1–16. 2006.

ARSAIRAI, B.; WANNAKOMOL, A.; FENG, Q.; CHONGLAKMANI, C. Paleoproductivity and paleoredox condition of the Huai Hin Lat Formation in northeastern Thailand. **J. Earth Sci.**, v. 27, p. 350–364, 2016.

ASSINE, M. L. Bacia do Araripe. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 5, p. 371-389, 2007.

ASSINE, M.L. Paleocorrentes e paleogeografia na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 24(4), p. 223-232. 1994.

ASSINE, M.L. Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 22, p. 289-300, 1992.

ASSINE, M.L.; QUAGLIO, F.; WARREN, L.V.; SIMÕES, M.G. Comments on paper by M. Arai "Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective". **Brazilian Journal of Geology**, v. 46(1), p. 3-7, 2016.

ASSINE, M.L.; PERINOTTO, J.A.J.; CUSTÓDIO, M.A.; NEUMANN, V.H.; VAREJÃO, F.G.; MESCOLOTTI, P.C. Sequências deposicionais do Andar Alagoas da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 22, n. 1, p. 3-28, 2014.

ATMAOUI, N.; KUKOWSKI, N.; STOCKHERT, B.; KONIG, D. Initiation and development of pullapart basins with Riedel shear mechanism: Insights from scaled clay experiments. **International Journal of Earth Sciences**, v. 95(2), p. 225–238, 2006.

AZEVEDO, R.P. **Tectonic evolution of Brazilian equatorial continental margin basins**. (Tese de Doutorado). Londres, Imperial College. 1991.

BAHNIUK, A.M.; ANJOS, S.; FRANÇA, A.B.; MATSUDA, N.; EILER, J.; MCKENZIE, J.A.; VASCONCELOS, C. Development of microbial carbonates in the Lower Cretaceous Codó Formation (northeast Brazil): Implications for interpretation of microbialite facies associations and palaeoenvironmental conditions. **Sedimentology**, v. 62, p. 155–181, 2014.

BAI, Y.; LIU, Z.; SUN, P.; LIU, R.; HU, X.; ZHAO, H.; XU, Y. Rare earth and major element geochemistry of Eocene fine-grained sediments in oil shale- and coal-bearing layers of the Meihe Basin, northeast China. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 97(A), p. 89–101, 2015.

BAIOUMY, H.M.; EGLINTON, L.B.; PEUCKER-EHRENBRINK, B. Rhenium-Osmium isotope and platinum group element systematics of marine vs. non-marine organic-rich sediments and coals from Egypt. **Chemical Geology**, v. 285, p. 70–81, 2011.

BARWISE, A.J.G. Role of nickel and vanadium in petroleum classification. **Energy Fuels**, v. 4, p. 647-652, 1990.

BASTOS, L. P. H., JAGNIECKI, E. A., DOS SANTOS, W. H., DA COSTA CAVALCANTE, D., DE MENEZES, C. J., ALFERES, C. L. F., PEREIRA, E. Organic geochemical evidence for the transition of Aptian-Albian hypersaline environments into marine restricted seas: The South Atlantic oceanic northern gateway and its implications for the pre-salt deposits. **Marine and Petroleum Geology**, v. 140, 2022.

BASTOS, L.P.H.; PEREIRA, E.; CAVALCANTE, D.C.; ALFERES, C.L.F.; MENEZES, C.J.; RODRIGUES, R. Expression of early cretaceous global anoxic events in North-eastern Brazilian basins. **Cretac. Res.**, v. 110, p. 1–16, 2020.

BASTOS, L.P.H.; PEREIRA, E.; CAVALCANTE, D.C.; RODRIGUES, R. Estratigrafia química aplicada a Formação Codo nos furos de sondagem UN-24-PI e UN-37-PI

(Aptiano/ Albiano da Bacia do Parnaíba). **Bol. Geociencias Petrobras**, v. 22, p. 289–312, 2014.

BATISTA, D.L.; CARVALHO, I.S. **O gênero Araripemys (Chelonii, Pleurodira) no Cretáceo brasileiro**. In: CARVALHO, I.S.; CASSAB, R.C.T.; SCHWANKE, C.; CARVALHO, M.A.; FERNANDES, A.C.S.; RODRIGUES, M.A.C.; CARVALHO, M.S.S.; ARAI, M. & OLIVEIRA, M.E.Q. (Eds.), *Paleontologia: Cenários de Vida*. Rio de Janeiro, Interciência, p. 291-297, 2007.

BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis**. Springer, New York. 2006.

BENSON, L.V.; MEYERS, P.A.; ASPENCER, R.J. Change in the size of Walker Lake during the past 5000 years. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 81, p. 189-214, 1991.

BERNER, R. A.; RAISWELL, R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time: a new theory. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 47(5), p. 855–862, 1983.

BEURLLEN, K. As espécies dos Cassiopinae, nova subfamília dos Turritellidae, no Cretáceo do Brasil. **Arquivos de Geologia**, Recife, v. 5, p. 1-44, 1964.

BEURLLEN, K. Novos equinóides no Cretáceo do Nordeste do Brasil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 38(3-4), p. 455-464, 1966.

BEURLLEN, K. As Condições Ecológicas E Faciológicas Da Formação Santana Na Chapada Do Araripe (Nordeste Do Brasil). **Academia Brasileira de Ciências**, v. 43, p. 411-415, 1971.

BEURLLEN, K. **Geologia e Estratigrafia da Chapada do Araripe**. In: Congresso Brasileiro De Geologia, Recife, p. 47, 1963.

BIRCK, J.L.; BARMAN, M.R.; CAPMAS, F. **Re-Os Isotopic Measurements at the Femtomole Level in Natural Samples**. v. 20, p. 19-27, 1997

BJÖRLYKKE, K. Geochemical and mineralogical influence of Ordovician Island Arcs on epicontinental clastic sedimentation. A study of Lower Palaeozoic sedimentation in the Oslo Region, Norway. **Sedimentology**, v. 21, p. 251-272, 1974.

BOBCO, F.E.R.; GOLDBERG, K.; BARDOLA, T.P. Modelo deposicional do membro Ipubi (Bacia do Araripe, nordeste do Brasil) a partir da caracterização faciológica, petrográfica e isotópica dos evaporitos. **Pesquisa em Geociencias**, v. 44, p. 431–451, 2017.

BRAUN, O.P.G. *Estratigrafia dos Sedimentos da Parte Interior da Região Nordeste do Brasil (Bacias de Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe)*. **DNPM**, Rio De Janeiro, 1966.

BREIT, G.N.; WANTY, R.B. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. **Chemical Geology**, v. 91, p. 83–97, 1991.

BREWSTER, D. **Memoirs of the life, writings, and discoveries of Sir Isaac Newton**. Edmonston and Douglas, v. 2, 1860.

- BRITO NEVES, B.B.; SANTOS, E.J.; VAN SCHMUSS, W.R. **Tectonic History Of The Borborema Province**. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D.A. (Eds.). **Tectonic Evolution Of South America**. 31 INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, Rio De Janeiro, p. 151–182, 2000.
- BRITO, P.M.; YABUMOTO, Y.; GRANDE, L. New Amiid fish (Halecomorphi: Amii-formes) from the Lower Cretaceous Crato Formation, Araripe Basin, Northeast Brazil. **Journal of Vertebrate Paleontology**, v. 28(4), p. 1007-1014, 2008.
- BRUMSACK, H. J. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. **Geol. Soc. Spec. Publ.**, v. 21, p. 447–462, 1986.
- BRUMSACK, H. J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol**, v. 232(2-4), p. 344–361, 2006.
- BRUMSACK, H.J. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. **Geologische Rundschau**, v. 78, p. 851-882, 1989.
- BUNACIU, A.A.; TIOIU, E.G.; ABOUL-ENEIN, H.Y. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45(4), p. 289–299, 2015.
- CALVERT, S. E.; NIELSEN, B.; FONTUGNE, M. R. Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. **Nature**, v. 359, p. 223-225, 1992.
- CALVERT, S.E., PEDERSEN, T.F. Chapter Fourteen Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic variability in marine sediments: Interpretation and Application. **Dev. Mar. Geol.**, v. 1, p. 567-644, 2007.
- CALVERT, S.E.; BUSTIN, R.M.; INGALL, E.D. Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60 (9), p. 1577-1593, 1996.
- CALVERT, S.E.; PEDERSEN, T.F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. **Marine Geology**, v. 113, p. 67, 1993.
- CAO, J.; LEI, D.; LI, Y.; TANG, Y.; CHANG, Q.; WANG, T. Ancient high-quality alkaline lacustrine source rocks discovered in the Lower Permian Fengeheng formation, Junggar Basin. **Acta Petrol. Sin.**, v. 36(7), p. 781–790, 2015.
- CAO, J.; WU, M.; CHAN, Y.; HU, K.; BIAN, L.Z.; WANG, L.G.; ZHANG, Y. Trace and rare Earth elements geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam basin, northwest China. **Chemie der Erde**, v. 72, p. 245–252, 2012.
- CARLSON, R.W. Application of the Pt-Re-Os isotopic systems to mantle geochemistry and geochronology. **Lithos**, v. 82, p. 249-272, 2005.
- CARVALHO, M.A.; LANA, C.C.; BENGTON, P.; DE SA, N.P. Late Aptian (Cretaceous) climate changes in northeastern Brazil: a reconstruction based on indicator species analysis (IndVal). **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 485, p. 543–560, 2017.

- CASTRO, R. G.; SANTOS SILVA, T. L.; FAMBRINI, G. L.; SOUZA NETO, J. A.; PE-REIRA, R. Caracterização geoquímica da matéria orgânica dos folhelhos betuminosos na Formação Ipubi, Bacia do Araripe, NE Brasil. **Geochim. Bras.**, v. 31 (1), p. 11–27, 2017.
- CASTRO, R.G. **Caracterização Geoquímica de Folhelhos da Formação Ipubi (Bacia do Araripe) com base em Biomarcadores Saturados e Compostos Aromáticos**. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal De Pernambuco, Recife, 2015.
- CERQUEIRA, J. R.; MARQUES, L.F.S.P. Avaliação geoquímica da bacia de São Luís. **Boletim Técnico da Petrobras**, v. 28 (3), p. 151-158, 1985.
- CHANG, H.; AN, Z.; WU, F.; JIN, Z.; LIU, W.; SONG, Y. A Rb/Sr record of the weathering response to environmental changes in westerly winds across the Tarim Basin in the late Miocene to the early Pleistocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 386, p. 364–373, 2013.
- CHEN, J.H.; PAPANASTASSIOUS, D.A.; WASSERBURG, G.J. Re–Os Systematic In Chondrites And The Fractionation Of Platinum Group Elements In The Early Solar System. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 3379-3392, 1998.
- CHEN, P. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks Indiana. **Geological Survey Occasional Paper**, v. 21, p. 1-67, 1977.
- CHEN, Z.; CUI, J.; REN, Z.; JIANG, S.; LIANG, X.; WANG, G.; ZOU, C. Geochemistry, Paleoenvironment and Mechanism of Organic–Matter Enrichment in the Lower Silurian Longmaxi Formation Shale in the Sichuan Basin, China. **Acta Geol. Sin., English Edition**, v. 93(3), p. 505– 519, 2019.
- CIVICI, N.; VAN GRIEKEN, R. **X-Ray Spectrometry**, v. 26, p. 147. 1997.
- CLARK, S.M. **Abundance and character of organic matter in cretaceous rocks of Central Texas**. (Tese de Doutorado). Graduate Faculty of Baylor University. 2010.
- COHEN, K.M.; FINNEY, S.C.; GIBBARD, P.L.; FAN, J.-X. The ICS International Chronostratigraphic Chart. **Episodes**, v. 36, p. 199-204, 2022.
- COHEN, A.S. The rhenium-osmium isotope system: applications to geochronological and paleoenvironmental problems. **Journal of the Geological Society of London**, v. 161, p. 729-734, 2004.
- COHEN, A.S.; BURNHAM, O.M.; HAWKESWORTH, C.J.; ANDLIGHTFOOT, P.C., Pre-Emplacement Re–Os Ages From Ultramafic Inclusions In The Sublayer Of The Sudbury Igneous Complex, Ontario. **Chemical Geology**, v. 165, p. 37–46, 2000.
- COHEN, A.S.; COE, A.L.; BARTLETT, J.M.; HAWKESWORTH, C.J. Precise Re–Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 167, p. 159–173, 1999.
- COIMBRA, J.C.; ARAI, M.; CARREÑO, A.L. Biostratigraphy Of Lower Cretaceous Microfossils From The Araripe Basin, Northeastern Brazil. **Geobios**, v. 35, p. 687-698, 2002.

COLODNER, D.; SACHS, J.; RAVIZZA, G.; TUREKIAN, K.; EDMOND, J.; BOYLE, E. The Geochemical Cycles Of Rhenium: A Reconnaissance. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 117, p. 205–221, 1993.

COX, R.; LOWE, D.R.; CULLERS, R.L. The influence of sediment recycling and basement composition of evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 2919–2940, 1995.

CRAIGIE, N.W. **Principles of elemental chemostratigraphy. Advances in Oil and Gas Exploration & Production, Rudy Swennen.** A Practical User Guide, p. 189, 2018.

CREASER, R.; SZATMARI, P.; MILANI, E.J., **Extending Re–Os Shale Geochronology To Lacustrine Depositional Systems: A Case Study From The Major Hydrocarbon Source Rocks Of The Brazilian Mesozoic Marginal Basins.** In: 33rd International Geological Congress, Oslo, 2008.

CREASER, R.A.; PAPANASTASSIOU, D.A.; WASSERBURG, G.J. Negative Thermal Ion Mass Spectrometry Of Osmium, Rhenium And Iridium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 397–401, 1991.

CREASER, R.A.; SANNIGRAHI, P.; CHACKOH, T.; SELBY, D. Further Evaluation Of The Re–Os Geochronometer In Organic-Rich Sedimentary Rocks: A Test Of Hydrocarbon Maturation Effects In The Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 3441–3452, 2002.

CRUSIUS, J.; THOMSON, J. Comparative behavior of authigenic Re, U, and Mo during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 2233–2242, 1999.

CRUSIUS, J.; CALVERT, S.; PEDERSEN, T.; SAGE, D. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 145, p. 65–78, 1996.

CULLERS, R.L. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 58(22), p. 4955–4972, 1994.

CULLERS, R.L. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. **Lithos**, v. 51(3), p. 181–203, 2000.

CUMMING, V.; POULTON, S.; ROONEY, A.; SELBY, D. Anoxia in the terrestrial environment during the Mesoproterozoic. **Geology**, v. 41, p. 583–586, 2013.

CUMMING, V.M.; SELBY, D.; LILLIS, P.G. Re–Os Geochronology Of The Lacustrine Green River Formation: Insights Into Direct Depositional Dating Of Lacustrine Successions, Re–Os Systematics And Paleocontinental Weathering. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 359–360, p. 194–205, 2012.

CUNHA, J.A.O.; SOUSA, D.C.; CÓRDOBA, V.C. Evolução estratigráfica dos depósitos cretáceos da porção norte da Bacia de São Luís-Grajaú (NE do Brasil). **Geologia USP, Série Científica**, v. 19(2) p. 111–170, 2019.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS. 2007.

DELGADO, T.V.O. **Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo Caracterização Geoquímica e Petrografia de Folhelhos da Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe, PE/CE**. 65 f. Monografia (Bacharelado em Geologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

DIAS-BRITO, D. **Ocorrências de Calcisferas em Depósitos carbonáticos do Atlântico Sul: Impacto na Configuração Paleoceanográfica do Tétis Cretácico**. In: SIMPÓSIO SOBRE AS BACIAS CRETÁDICAS BRASILEIRAS, 2, Rio Claro, 1992. Resumos expandidos, Rio Claro, UNESP, p. 30-34, 1992.

DIAS-BRITO, D. Global stratigraphy, palaeobiogeography and palaeoecology of Albian-Maastrichtian pithonellid calcispheres: impact on Tethys configuration. **Cretaceous Research**, v. 21, p. 315-349, 2000.

DICKIN, A.P. **Radiogenic Isotope Geology**. 2 ed. Cambridge University Press, New York, 2005.

DICKINSON, W.R.; BEARD, L.S.; BRAKENRIDGE, G.R.; ERJAVEC, J.L.; FERGUSON, R.C.; INMAN, K.F.; KNEPP, R.A.; LINDBERG, F.A.; RYBERG, P.T. Provenance of North American Phanerozoic sandstones in relation to tectonic setting. **Geological Society of America Bulletin**, v. 94, p. 222–235, 1983.

DICKINSON, W.W.; DUNBAR, G.B.; MCLEOD, H. Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. **Environmental Geology**, v. 27, p. 59, 1996.

DUBIN, A.; PEUCKER-EHRENBRINK, B. The importance of organic-rich shales to the geochemical cycles of rhenium and osmium. **Chemical Geology**, v. 403, p. 111-120, 2015.

DYMOND, J.; SUESS, E.; LYLE, M. Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. **Paleoceanogr. Paleoclimatol.**, v. 7(2), p. 163-181, 1992.

EMERSON, S.R.; HUESTED, S.S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. **Mar. Chem.**, v. 34(3-4), p. 177-196, 1991.

EPSTEIN, S.; MAYEDA, T. Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 4(5), p. 213–224, 1953.

ERDMAN, J.G.; SCHORNO, K.S. **Geochemistry of carbon: deep sea drilling project legs 42a and 42b**. 1978.

ERIC, B.E.; PHILIP, F.; EMILE, E.; KONFOR, N.I.; BETRANT, B.S.; FLORENT, A.D.; ZACHARIE, E.B.A. Geochemical characteristics of shales in the Mamfe Basin, South West Cameroon: Implication for depositional environments and oxidation conditions. **Journal of African Earth Sciences**, v. 149, p. 131-142, 2019a.

ERIC, B.E.; EMILE, E.; KONFOR, N.I.; FRALICK, P.; BETRANT, B.S.; NTOBOH, T. C. Inorganic geochemistry and petroleum source evaluation of organic black shale in the Mamfe Basin (West Africa). **Solid Earth Sciences**, v. 4(4), p. 166-177, 2019b.

ERNST, T.W. **Geochemical Facies Analysis**. Elsevier, Amsterdam, p. 152, 1970.

ESSER, B.K.; TUREKIAN, K.K. The osmium isotopic composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 3093-3104, 1993.

FABIN, C.E.; CORREIA FILHO, O.J.; ALENCAR, M.L.; BARBOSA, J.A.; MIRANDA, T.S.; NEUMANN, V.H.; GOMES, I.F.; SANTANA, F.R. Stratigraphic Relations of the Ipubi Formation: Siliciclastic-Evaporitic Succession of the Araripe Basin. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 90(2), p. 2049–2071, 2018.

FAIRBANKS, M.D.; RUPPEL, S.C. **High Resolution Stratigraphy and Facies Architecture of the Upper Cretaceous (Cenomanian-Turonian) Eagle Ford Formation, Central Texas**. In: AAPG Annual Convention And Exhibition, Long Beach, 2012.

FALSAFI, S.R.; ROSTAMABADI, H.; JAFARI, S M. **X-ray diffraction (XRD) of nanoencapsulated food ingredients**. In: Characterization of nanoencapsulated food ingredients. Academic Press, p. 271-293, 2020.

FANG, X.; WU, L.; GENGA, A.; DENG, Q. Formation and evolution of the Ediacaran to Lower Cambrian black shales in the Yangtze Platform, South China. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 527, p. 87–102, 2019.

FELIX, N.S. **Physico-chemical studies on bentonites with special reference to Fayoum Deposits**. (Tese de Doutorado). University of Egypt, Cairo, 1977.

FERREIRA, E.; MATEUS, A.; AZERÊDO, A.C.; DUARTE, L.V.; MENDONÇA-FILHO, J., TASSINARI, C.C.G. Tracing bottom-water redox conditions during deposition of Lower and Upper Jurassic organic-rich sedimentary rocks in the Lusitanian Basin (Portugal): Insights from inorganic geochemistry. **Mar. Pet. Geol.**, v. 117, p. 104343, 2020.

FETTER, A.H.; VAN SCHMUS, W.R.; SANTOS, T.J.S.; NOGUEIRA NETO, J.A.; ARTHAUD, M.H. U-Pb and Sm-Nd geochronological constraints on the crustal evolution and basement architecture of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: Implications for the existence of the Paleoproterozoic Supercontinent “Atlantica”. **Rev. Bras. Geociênc.**, v. 30(1), p. 102–106, 2000.

FINLAY, A.J.; SELBY, D.; OSBORNE, M.J. Petroleum Source Rock Identification Of United Kingdom Atlantic Margin Oil Fields And The Western Canadian Oil Sands Using Platinum, Palladium, Osmium And Rhenium: Implications For Global Petroleum Systems. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 313–314, p. 95–104, 2012.

FINLAY, A.J.; SELBY, D.; OSBORNE, M.J.; FINUCANE, D. Fault-Charged Mantle-Fluid Contamination Of United Kingdom North Sea Oils: Insights From Re–Os Isotopes. **Geology**, v. 38, p. 979–982, 2010.

FINLAY, J.C.; KENDALL, C. **Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems**. In: Michener, R., Lajtha, K. (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd ed. Blackwell Publishing, Oxford, p. 283–333, 2007.

FITTON, G. **X-ray fluorescence spectrometry**. In: Gill, Robin (Ed.). **Modern Analytical Geochemistry**. Addison Wesley Longman, 1997.

FÖLLMI, K.B. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. **Earth-Sci. Rev.**, v. 40(1-2), p. 55–124, 1996.

FORESMAN, J.B. **Organic Geochemistry Dsdp Leg 40, Continental Rise Of Southwest Africa**. 1978.

FREUDENTHALL, T.; WAGNER, T.; WENZHOFER, F.; ZABEL, M.; WEFER, G. Early diagenesis of organic material from sediments of the eastern sub-tropical Atlantic: evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. **Geochemica et Acta**, v. 65, p. 1795-1808, 2001.

FRY, B.; SCALAN, R.S.; PARKER, P.L. Stable carbon isotope evidence for two sources of organic matter in coastal sediments: seagrasses and plankton. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 41, p. 5-1877, 1977.

GALARRAGA, F.; LLAMAS, J.F.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ, M.; MARQUEZ, G.; REATEGUI, K. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 61, p. 9–14, 2008.

GARCIA, A.E.; SANTOS, M.E. **Fluorescência De Raios-X Por Excitação Radioisotópica**: Uma Promissora Técnica De Análise. In: International Atomic Energy Agency, v. 330, p. 37, 1974.

GEARING, P.J.; PLUCKER, F.E.; PARKER, P.L. Organic carbon stable isotope ratios of continental margin sediments. **Mar. Chem.**, v. 5, p. 251-266, 1977.

GEORGIEV S.; STEIN H.J.; HANNAH J.L.; BINGENA B.; WEISS H.M.; PIASECKID S. Hot Acidic Late Permian Seas Stifle Life In Record Time. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 310, p. 389-400, 2011.

GÓES, A. M. **A Formação Poti (carbonífero inferior) da Bacia do Parnaíba**. (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 172 f. 1995.

GÓES, A.M.; ROSSETTI, D.F. **Gênese da Bacia de São Luis-Grajaú, meio-norte do Brasil**. In: ROSSETTI, D.F.; GOES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (Ed.). O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, p. 15-29, 2001.

GOLDBERG, K.; PREMAOR, E.; BARDOLA, T.; SOUZA, P.A. Aptian marine ingression in the Araripe Basin: Implications for paleogeographic reconstruction and evaporite accumulation. **Mar. Pet. Geol.**, v. 107, p. 214–221, 2019.

GONÇALVES, D.F.; ROSSETTI, D.F.; TRUCKENBRODT, W.; MENDES, A.C. Argilominerais da Formação Codo (Aptiano Superior), Bacia de Grajaú, nordeste do Brasil. **Latin Am. J. Sedimentol. Basin Anal.**, v. 13, p. 59–75, 2006.

GONFIANTINI, R.; STICHLER, W.; ROZANSKY, K. Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotopes measurements, in Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements. **IAEA, Proceedings of a consultants meeting held in Vienna**, v. 825, p. 13–29, 1993.

GONZALEZ, L.D.C.; MASTALERZ, M.; MENDONÇA-FILHO, J.G. Application of organic facies and biomarkers in characterization of paleoenvironmental conditions and maturity of sediments from the Codo Formation in the west-central part of the Sao Luís Basin, Brazil. **Int. J. Coal Geol.**, v. 225, p. 103482, 2020.

GURBUZ, A. **Geometric characteristics of pull-apart basins**. *GSA Lithosphere*, v. 2(3), p. 199–206, 2010.

HANNAH J.L.; STEIN H.J. Re-Os model for the origin of sulfide deposits in anorthosite associated intrusive complexes. **Economic Geology**, v. 97, p. 371–383, 2002.

HARRIS, N.B.; MNICH, C.A.; SELBY, D.; KORN, D. Minor and trace element and Re–Os chemistry of the Upper Devonian Woodford Shale, Permian Basin, west Texas: Insights into metal abundance and basin processes. **Chemical Geology**, v. 356, p. 76–93. 2013.

HEUMANN K.G. **Isotope dilution mass spectrometry**. In: ADAMS, F., GIJBELS, R., VAN GRIEKEN, R. (Eds.). **Inorganic mass spectrometry**, Volume 95. New York, 1988.

HIRT, B.; TILTON, G.R.; HERR, W.; HOFFMEISTER, W. **The Half Life Of ^{187}Re** . In: GEISS, J.; GOLDBERG, E. (Eds.). **Earth Science Meteoritics**. North Holland Publishers, 1963.

HOEFS, J. **Stable isotope geochemistry**. 5th revised and updated edition: published by Springer. 2004.

HONG, S.K.; YONG, I.L. Contributions of soot to $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter in cretaceous lacustrine deposits, Gyeongsang Basin, Korea: Implication for paleoenvironmental reconstructions. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 371, p. 54–61, 2013.

HU, X.F.; LIU, Z.J.; LIU, R.; SUN, P.C.; XU, S.C.; MENG, Q.T.; LIU, S.Y. Clay mineral and inorganic geochemical characteristics of Eocene Hudian Formation in Hudian Basin and their paleoenvironment implications. **Journal of China Coal Society**, v. 37 (3), p. 416–423, 2012.

HUANG, Z.; WANG, X.; YANG, X.; ZHU, R.; CUI, J.; SHI, W.; ZHU, Y. Paleoenvironment and Organic Matter Accumulation of the Upper Ordovician-Lower Silurian, in Upper Yangtze Region, South China: Constraints from Multiple Geochemical Proxies. **Energies**, v. 13(4), p. 858, 2020.

HUNT, J.M. **The significance of carbon isotope variations in marine sediments**. In: G.D. Hobson and G.C. Spears (Editors), **Advances in Organic Geochemistry**, Pergamon, Oxford, p. 27–35, 1970.

JENKINS, R. **X-ray Fluorescence Spectrometry**. 2nd ed. Wiley-Interscience, New York. 1999.

JENKINS, R.; GOULD, W.R.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., New York. 1995.

JENKYN, H.C. Geochemistry of oceanic anoxic events. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 11 (3), p. 1–30. 2010.

JIA, J.; BECHTEL, A.; LIU, Z.; STROBL, S.A.I.; SUN, P.; SACHSENHOFER, R.F. Oil shale formation in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation of the Songliao Basin (NE China): Implications from organic and inorganic geochemical analyses. **Int. J. Coal Geol.**, v. 113, p. 11–26. 2013.

- JIANG, Y.; HOU, D.; LI, H.; ZHANG, Z.; GUO, R. Impact of the Paleoclimate, Paleoenvironment, and Algae Bloom: Organic Matter Accumulation in the Lacustrine Lucaogou Formation of Jimsar Sag, Junggar Basin, NW China. **Energies**, v. 13(6), p. 1488. 2020.
- JIN, Z.D.; ZHANG, E.L. Paleoclimate implications of Rb/Sr ratios from lake sediments. **Science and Technology Engineering**, v. 2(3), p. 20–22, 2002.
- JONES, B.; MANNING, D. A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. **Chemical Geology**, v. 111(1-4), p. 111-129. 1994.
- JOSHI, G.C.; AGRAWAL, H.M.; MOHANTA, B.; SUDARSHAN, M.; SINHA, A.K. Elemental study of Nainital Lake water by EDXRF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 251, p. 223–226, 2006.
- JUNIU, C.; ARTHUR, M. Nitrogen cycling during the Cretaceous, Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event 2. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 8, p. Q03002. 2007.
- KENDALL B.; CREASER R.A.; CALVER C.R.; RAUB T.D.; EVANS D.A.D. Correlation Of Sturtian Diamictite Successions In Southern Australia And Northwestern Tasmania By Re-Os Black Shale Geochronology And The Ambiguity Of “Sturtian”-Type Diamictite-Cap Carbonate Pairs As Chronostratigraphic Marker Horizons. **Precambrian Research**, v. 172, p. 301–310, 2009a.
- KENDALL, B.; CREASER, R.A.; SELBY, D. Re-Os geochronology of postglacial black shales in Australia: Constraints on the timing of “Sturtian” glaciation. **Geology**, v. 34, p. 729-732. 2006.
- KENDALL, B.; CREASER, R.A.; GORDON, G.W.; ANBAR, A.D. Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollorang formations, McArthur Basin, northern Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 2534-2558, 2009b.
- KENDALL, B.; VAN ACKEN, D.; CREASER, R.A. Depositional age of the early Paleoproterozoic Klippits member, Nelani Formation (Ghaap Group, Transvaal Supergroup, South Africa) and implications for low-level Re-Os geochronology and Paleoproterozoic global correlations. **Precambrian Research**, v. 237, p. 1-12, 2013.
- KENDALL, B.S.; CREASER, R.A.; ROSS, G.M.; SELBY, D. Constraints on the timing of Marinoan “Snowball Earth” glaciation by ^{187}Re - ^{187}Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in Western Canada. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 222, p. 729-740, 2004.
- KOIDE, M.; HODGE, V.F.; YANG, J.S.; STALLARD, M.; GOLDBERG, E.G.; CALHOUN, J.; BERTINE, K.K. Some comparative marine chemistries of rhenium, gold, silver, and molybdenum. **Applied Geochemistry**, v. 1, p. 705-714. 1986.
- KOIDE, M.; GOLDBERG, E.D.; NIEMEYER, S.; GERLACH, D.; HODGE, V.; BERTINE, K.K.; PADOVA, A. Osmium in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 1641-1648, 1991.
- KRAAL, P. Redox-dependent phosphorus burial in modern and ancient marine sediments. **Geol. Ultraiectina, Spec. Publ.**, v. 334, p. 176. 2011.

- LAMB, A.; WILSON, G.; LENG, M. A review of paleoclimate and relative sea level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratio in organic material. **Earth Science Reviews**, v. 75, p. 29-57. 2006.
- LENG, M. **Isotopes in paleoenvironmental research**. Springer. 2006.
- LERMAN, A.; IMBODEN, D.M.; GAT, J.; CHOU, L. **Physics and Chemistry of Lakes**. Springer Verlag, p. 350. 1995.
- LERMAN, A.D.I.; GAT, J. **Physics and Chemistry of Lakes**. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- LEVASSEUR, S.; BIRCK, J.L.; ALLEGRE, C.J. Direct measurement of femtomoles of osmium and the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio in seawater. **Science**, v. 282, p. 272-274, 1999.
- LEWAN, M.D. Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 2231–2238, 1984.
- LIMA M.R.; PERINOTTO J.A.J. Palinologia de Sedimentos da Parte Superior da Formação Missão Velha, Bacia do Araripe. **Geociências**, v. 3, p. 67-76, 1984.
- LIMA, H.P.; ARANHA, L.G.F.; FEIJÓ, F.J. Bacias de Bragança-Viseu, São Luís e Graben de Ilha nova. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8 (1), p. 111–116. 1994.
- LIMA, M. R. Palinologia da Formação Codó na região de Codó, Maranhão. **Boletim do Instituto de Geociências da USP**, v. 13, p. 116-128, 1982.
- LIMA, M.R. Considerações Sobre a Subdivisão Estratigráfica da Formação Santana - Cretáceo do Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 9, p. 116-121, 1979.
- LIMA, M.R. **Palinologia da Formação Santana (Cretáceo do Nordeste do Brasil)**. 335 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978.
- LINDNER, M.; LEICH, D.A.; RUSS, G.P.; BAZAN, J.M.; BORG, R.J. Direct Determination Of The Half-Life Of ^{187}Re . **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 1597–606, 1989.
- LINDOSO, R.M.; DUTRA, T.L.; CARVALHO, I.D.S., MEDEIROS, M.A. New plant fossils from the lower Cretaceous of the Parnaíba Basin, Northeastern Brazil: Southern Laurasia links. **Brazilian Journal of Geology**, v. 48, p. 127-145. 2018.
- LINDOSO, R.M.; CARVALHO, I.S.; MENDES, I.D. An isopod from the Codo Formation (Aptian of the Parnaíba Basin), Northeastern Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 43, p. 16-21. 2013.
- LIRITZIS, I.; ZACHARIAS, N. **Portable XRF of archaeological artifacts: current research, potentials and limitations**. In: Shackley, M.S. (Ed.), **X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology**. Springer, p. 109-142. 2010.
- LIU, G.; ZHOU, D. Application of microelements analysis in identifying sedimentary environment-taking Qianjiang formation in the Jiangnan Basin as an example. **Petroleum Geology Experiment**, v. 29(3), p. 307. 2007.

- LIU, R.; LIU, Z.J.; GUO, W.; CHEN, H.J.; HU, X.F.; ZHOU, R.J. Rare earth elements characteristics of Bagemaode oil shale, Inner Mongolia, China. **Geochimica**, v. 39(4), p. 364–370, 2010.
- LO MÓNACO, S.; LÓPEZ, L.; ROJAS, H.; GARCIA, D.; PREMOVIC, P.; BRICEÑO, H. Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 1593, 2002.
- LÚCIO, T., SOUZA NETO, J.A., SELBY, D. Late Barremian / Early Aptian Re-Os age of the Ipubi Formation black shales: stratigraphic and paleoenvironmental implications for Araripe Basin, Northeastern Brazil. **Journal of South American Earth Science**, v. 102, p. 102699. 2020.
- LÚCIO, T.; ALMEIDA, C.M.T.; PACHECO FILHO, J.G.A.; ARAÚJO, J.C.M.; SOUZA NETO, J.A.; PEREIRA, R. Grau de Maturação dos Hidrocarbonetos dos Folhelhos Betuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe: Um Estudo Integrado de Termogravimetria, Cromatografia e Espectroscopia na Região do Infravermelho. **Estudos Geológicos**, v. 26, p. 81, 2016.
- LÚCIO, T.; MOURA, W.A.L.; ALBUQUERQUE, G.C.S.; SOUZA NETO, J.A. Tracing marine conditions in the Ipubi Black Shales, Araripe Basin, NE Brazil: An approach by chemical elements contents. **Journal of South American Earth Science**, p. 103880, 2022.
- LUDWIG, K.R. User's manual for isoplot 3.00, a geochronological toolkit for microsoft excel. **Berkeley Geochronol. Cent. Spec. Publ.**, v. 4, p. 25-32. 2003.
- LUDWIG, K.R. Isoplot/Ex rev. 3.75 – A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. **Berkeley Geochronology Center Special Publication**, v. 5, p. 75. 2012.
- LYONS T.W.; GELLATLY A.M.; MCGOLDRICK P.J.; KAH L.C. **Proterozoic sedimentary exhalative (SEDEX) deposits and links to evolving global ocean chemistry**. In: **Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere—Constraints from Ore Deposits**, ed. SE Kesler, H Ohmoto, Geol. Soc. Am. Mem., v. 198, p. 169–84. 2006.
- LYONS T.W.; WERNE J.P.; HOLLANDER D.J.; MURRAY R.W. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. **Chem. Geol.**, v. 195, p. 131–57. 2003.
- LYONS, T.W.; SEVERMANN, S. A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 70 (23), p. 5698–5722. 2006.
- MABESOONE, J.M.; TINOCO, I.M. Paleoeecology Of Aptian Santana Formation (Northeastern Brazil). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 14, p. 87-118, 1973.
- MAGALHÃES, M.R.L. **Concentrações Naturais De Elementos Químicos Da Classe Insecta Do Fragmento Florestal De Mata Atlântica Reserva Charles Darwin**. 95 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- MAISEY, J.G.; MOODY, J.M. A review of the problematic extinct teleost fish Arari-pichthys, with a description of a new species from the Lower Cretaceous of Venezuela. **American Museum Novitates**, v. 3324, p. 1-27. 2001.

- MARGUI, E.; HIDALGO, M.; QUERALT, I.; VAN MEEL, K.; FONTAS, C. Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks. **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.**, v. 67, p. 17-23. 2012.
- MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; CARVALHO, M.L.; HIDALGO, M. Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. **Analytica Chimica Acta**, v. 549, p. 197-204, 2005.
- MARKEY, A.M.; CLARK, C.S.; SUCCOP, P.A.; RODA, S. Determination of the feasibility of using a portable X-ray fluorescence (XRF) analyzer in the field for measurement of lead content of sieved soil. **J. Environ. Health**, v. 70, p. 24-29. 2008.
- MARQUES, J.C. Overview On The Re-Os Isotopic Method And Its Application On Ore Deposits And Organic-Rich Rocks. **Geochimica Brasiliensis**, v. 26(1), p. 49-66, 2012.
- MARTINEZ-RUIZ, F.; KASTNER, M.; GALLEGO-TORRES, D.; RODRIGO-GÁMIZ, M.; NIERO-MORENO, V.; ORTEGA-HUERTAS, M. Paleoclimate and paleoceanography over the past 20,000 yr in the Mediterranean Sea Basins as indicated by sediment elemental proxies. **Quat. Sci. Rev.**, v. 107, p. 25-46. 2015.
- MATOS, R.M.D. **History Of The Northeast Brazilian Rift System: Kinematic Implications For The Break-Up Between Brazil And West Africa**. In N.R. CAMERON, R.H.; BATE, V.S. (Eds.). *The Oil And Gas Habitats Of The South Atlantic*. **Geological Society of London**, v. 153, p. 55-73, 1999.
- MATOS, R.M.D. The Northeast Brazilian Rift System. **Tectonics**, v. 11(4), p. 766-791, 1992.
- MARTHUR, J.M.; ALGEO, T.J.; VAN DE SCHOOTBRUGGE, B.; LI, Q.; HOWARTH, R.J. Basinal restriction, black shales, Re-Os dating, and the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. **Paleoceanography**, v. 23, p. 4217, 2008.
- MCLENNAN, S.M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. **Geochem. Geophys. Geosystems**, v. 2(4). 2001.
- MCLENNAN, S.M.; HEMMING, S.; MCDANIEL, D.K.; HANSON, G.N. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. **Geological Society of America Special Paper**, v. 284, p. 21-40, 1993.
- MEISEL, T.; WALKER, R.J.; MORGAN, J.W. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. **Nature**, v. 383, p. 517-520. 1996.
- MEISEL, T.; WALKER, R.J.; IRVING, A.J.; LORAND, J.P. Osmium Isotopic Compositions Of Mantle Xenoliths: A Global Perspective. **Geochim. Cosmochim. Acta.**, v. 65, p. 1311-1323. 2001.
- MENDES, M.S. **Análise estratigráfica do intervalo formacional Grajaú-Codó (Aptiano) da Bacia do Parnaíba, NE do Brasil**. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 164 f. 2007.

- MENG, Q.T., LIU, Z.J., BRUCH, A.A. Palaeoclimatic evolution during the Eocene and its influence on oil shale mineralisation, Fushun Basin, China. **Journal of Asia Earth Sciences**, v. 45, p. 95–105, 2012.
- MEYER, I.; DAVIES, G.R.; STUUT, J.B.W. Grain size control on Sr-Nd isotope provenance studies and impact on paleoclimate reconstructions: An example from deep-sea sediments offshore NW Africa. **Geochem. Geophys. Geosystems**, v. 12(3), p. Q03005. 2011.
- MEYERS, P.; BERNASCONI, S.; YUM, J. 20 My of nitrogen fixation during deposition of mid-cretaceous black shales on the Demerara Rise, equatorial Atlantic Ocean. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 1958-1966. 2006.
- MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chem. Geol.**, v. 114, p. 289–302. 1994.
- MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Org. Geochem.**, v. 27 (97), p. 213–250. 1997.
- MIRANDA, T.S. **Caracterização Geológica e Geomecânica dos Depósitos Carbonáticos e Evaporíticos da Bacia do Araripe, NE Brasil**. 2015. 268 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- MIRANDA, T.S.; MAGALHÃES, J.G.; BARBOSA, J.A.; CORREIA, O.F.; ALENCAR, M.S. **Araripe Basin, NE Brazil: A rift basin implanted over a previous pull-apart system?** In: Atlantic Conjugate Margin Conference, St John's, Canada, 2014.
- MORADI, A.V.; SARI, A.; AKKAYA, P. Geochemistry of the Miocene oil shale (Hançılı Formation) in the Çankırı-Çorum Basin, Central Turkey: Implications for Paleoclimate conditions, source–area weathering, provenance and tectonic setting. **Sedimentary Geology**, v. 341, p. 289–303, 2016.
- MORFORD, J. L., EMERSON, S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 1735-1750, 1999.
- MORFORD, J.L.; MARTIN, W.R.; CARNEY, C.M. Rhenium geochemical cycling: Insights from continental margins. **Chemical Geology**, v. 324-325, p. 73-86. 2011.
- MORFORD, J.L.; MARTIN, W.R.; KALNEJAIS, L.H.; FRANCOIS, R.; BOTHNER, M.; KARLE, I.M. Insights on geochemical cycling of U, Re, and Mo from seasonal sampling in Boston Harbor, Massachusetts, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 895-917. 2007.
- MORGAN J.W.; WALKER J.M. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations. **Analytica Chimica Acta**, v. 222, p. 291-300, 1989.
- MORSE, J.W.; LUTHER III, G.W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 3373–3378, 1999.
- MOURA, W.A.L.; ARAÚJO, J.C.M.; LÚCIO, T.; SOUZA NETO, J.A. **Paleoambiente de-posicional e origem da matéria orgânica dos folhelhos betuminosos da Formação Ipubi, porções leste e sudeste da Bacia do Araripe, NE do Brasil: Evidência de n-alcenos e isoprenoides**. *Estud. Geol.*, v. 30(1), p. 31-44. 2020.

MOURA, W.A.L.; ARAÚJO, J.C.M.; SANTOS SILVA, T.L.; SOUZA NETO, J.A. **Elementos Maiores, Traços e ETR Aplicado Ao Estudo Paleoambiental Dos Folhelhos Betuminosos Da Formação Ipubi, Bacia Do Araripe NE Do Brasil**. In: XIII Congresso De Geoquímica Dos Países De Língua Portuguesa/I Workshop De Geomatematica Nas Ciências Da Terra, Fortaleza, 2016a.

MOURA, W.A.L.; ARAÚJO, J.C.M.; SANTOS SILVA, T.L.; SOUZA NETO, J.A. **Geoquímica Multi-Elementar Aplicada À Caracterização E Proveniência Dos Folhelhos Betuminosos Da Formação Ipubi, Bacia Do Araripe, NE Do Brasil**. In: XIII Congresso De Geoquímica Dos Países De Língua Portuguesa/I Workshop De Geomatematica Nas Ciências Da Terra, Fortaleza, 2016b.

MUCCIO, Z.; JACKSON, G.P. Isotope ratio mass spectrometry. **Analyst**, v. 134(2), p. 213-222. 2009.

MURRAY, R.W.; LEINEN, M. Chemical transport to the seafloor of the equatorial Pacific Ocean across a latitudinal transect at 135°W: tracking sedimentary major, trace, and rare earth element fluxes at the Equator and the Intertropical Convergence Zone. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 57, p. 4141–4163. 1993.

NAKAI, N. Carbon isotopic variation and the paleoclimate of sediments from Lake Biwa. **Proc. Jpn. Acad.**, v. 48, p. 516-521. 1972.

NANCE, H.S.; ROWE, H. Eustatic controls on stratigraphy, chemostratigraphy, and water mass evolution preserved in a Lower Permian mudrock succession, Delaware Basin, west Texas, USA. **Interpretation**, v. 3, p. 1, 2015.

NASCIMENTO JR, D.R.; SILVA FILHO, W.F.; FREIRE JR, J.G.; SANTOS, F.H. Syngenetic and diagenetic features of evaporite-lutite successions of the Ipubi Formation, Araripe Basin, Santana do Cariri, NE Brazil. **J. S. Am. Earth Sci.**, v. 72, p. 315–327. 2016.

NESBITT, H.W.; YOUNG, G.M.; MCLENNAN, S.M.; KEAYS, R.R. Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. **The Journal of Geology**, v. 104, p. 525–542, 1996.

NEUMANN, V.H.; ASSINE, M.L. **Stratigraphic proposal to the post-rift I tectonic-sedimentary sequence of Araripe Basin, Northeastern Brazil**. In: 2nd International Congress on Stratigraphy, Graz, Austria, 2015.

NEUMANN, V.H.; CABRERA, L. **Una Nueva Propuesta Estratigráfica Para La Tectonosecuencia Post-Rifte De La Cuenca De Araripe, Noreste De Brasil**. In: 5º Simpósio Sobre O Cretáceo Do Brasil e 1º Simpósio Sobre El Cretácico De América Del Sur, Serra Negra, 1999.

NEUMANN, V.H.M.L. **Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica Y Diagénesis De Los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses De Lá Cuenca De Araripe (Noreste De Brasil)**. 1999. 233 f. Tese (Doutorado) - Universitat De Barcelona, Madri, 1999.

NEWLANDER, K.; GOODALE, N.; JONES, G.T.; BAILEY, D.G. Empirical study of the effect of count time on the precision and accuracy of pXRF data. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 3, p. 534-548. 2015

- NEWMAN, J.W.; PARKER, P.L.; BEHRENS, E.W. Organic carbon isotope ratios in Quaternary cores from the Gulf of Mexico. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 37, p. 225-238. 1973.
- NGUYEN, T.H.; BOMAN, J.; LEERMAKERS, M. **X-Ray Spectrometry**, 1998.
- NORRISH, K.; CHAPPELL, B.W. **X-ray fluorescence spectrometry**. Physical Methods. In: **Determinative Mineralogy**, p. 201-272. 1977.
- NORRISH, K.; HUTTON, J.T. An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 33, p. 431-453. 1969.
- O'LEARY, M.H. Carbon isotopes in photosynthesis. **Bioscience**, v. 38, p. 328-336. 1988.
- OREM, W.H.; BURNEET, W.C.; LANDING, W.M.; LYONS, W.B.; SHOWERS, W. Jellyfish Lake, Palau: early diagenesis of organic matter in sediments of an anoxic marine lake. **Limnol. Oceanogr.**, v. 36, p. 526-543. 1991.
- PARRISH, W. X-ray spectrochemical analysis. **Philips Tech. Rev.**, v. 17, p. 269-286. 1956.
- PAZ, J.D.S.; ROSSETTI, D.F. Paleohydrology of an Upper Aptian lacustrine system from northeastern Brazil: Integration of facies and isotopic geochemistry. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 241, p. 247-266. 2006.
- PAZ, J.D.S.; ROSSETTI, D.F. **Reconstrucao paleoambiental da formacao Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajau, MA**. Museu Paraense Emilio Goeldi, O Cretaceo Na Bacia de São Luís-Grajaú. Belem, p. 77-100. 2001.
- PAZ, J.D.S.; ROSSETTI, D.F.; MACAMBIRA, M.J.B. An Upper Aptian saline pan/lake system from the Brazilian equatorial margin: integration of facies and isotopes. **Sedimentology**, v. 52(6), p. 1303-1321. 2005.
- PEDREIRA DA SILVA, A.J.; LOPES, R.C.; VASCONCELOS, A.M.; BAHIA, R.B.C. **Bacias Sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas Interiores**. In: L. A. BIZZI, C. SCHOBENHAUS, R. M. VIDOTTI, J. H. GONÇALVES (Eds.), **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil** Brasília: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, v. 2, p. 35-85. 2003.
- PEREIRA, P.A.; CASSAB, R.D.C.T.; BARRETO, A.M.F. Paleoecologia e paleogeografia dos moluscos e equinoides da Formação Romualdo, Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 40(2), p. 180-198. 2017.
- PEREIRA, R.; DE LIMA, F.J.; SIMBRAS, F.M.; BITTAR, S.M.B.; KELLNER, A.W.A.; SARAIVA, A.Á.F.; OLIVEIRA, G. R. Biomarker signatures of Cretaceous Gondwana amber from Ipubi Formation (Araripe Basin, Brazil) and their palaeobotanical significance. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 98, p. 102413. 2020.
- PERKINS, R.B.; PIPER, D.Z.; MASON, C.E. Trace-element budgets in the Ohio/Sunbury shales of Kentucky: constraints on ocean circulation and primary productivity in the Devonian-Mississippian Appalachian Basin. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 265(1-2), p. 14-29. 2008.

PEUCKER-EHRENBRINK, B.; RAVIZZA, G. The marine osmium isotope record. **Terra Nova**, v. 12, p. 205-219, 2000.

PHILLIPS, S.C.; SPEAKMAN, R.J. Initial source evaluation of archaeological obsidian from the kuril islands of the Russian Far East using portable XRF. **J. Archaeol. Sci.**, v. 36, p. 1256-1263. 2009.

PIETRAS, J.T.; SELBY, D.; BREMBS, R.; DENNETT, A. Tracking drainage basin evolution, continental tectonics, and climate change: Implications from osmium isotopes of lacustrine systems. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 537, p. 109471. 2020.

PIPER, D.Z.; PERKINS, R.B. A modern vs. Permian black shale - the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. **Chemical Geology**, v. 206, p. 177, 2004.

POIRIER, A.; HILLAIRES-MARCEL, C. Improved Os-Isotope Stratigraphy Of The Arctic Ocean. **Geophysical Research Letters**, v. 38, p. 14607, 2011.

PONTE, F.C.; APPI, C.J. **Proposta de revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe**. Congresso Brasileiro de Geologia, Natal, Brasil. 1990.

PONTE, F.C.; PONTE FILHO, F.C. **Estrutura Geológica e Evolução Tectônica da Bacia do Araripe**. Recife: DNPM, 1996.

POTTER, P.E.; MAYNARD, J.B.; DEPETRIS, P.J. **Mud & Mudstones: Introduction and Overview**. Springer, Berlin Heidelberg. 2005.

POTTS, P.J.; WEBB, P.C.; WILLIAMS-THORPE, O.; KILWORTH, R. Analysis of silicate rocks using field-portable X-ray fluorescence instrumentation incorporating a mercury (II) iodide detector: a preliminary assessment of analytical performance. **The Analyst**, v. 120, p. 1273-1278. 1995.

POTTS, P.J.; WEST, M. **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2008.

QUAN, T.M.; FALKOWSKI, P.G. Redox control of N:P ratios in aquatic ecosystems. **Geobiology**, v. 7(2), p. 124-139. 2009.

QUAN, T.M.; VAN DE SCHOOTBRUGGE, B.; FIELD, M.P.; ROSENTHAL, Y.; FALKOWSKI, P.G. Nitrogen isotope and trace metal analyses from the Mingolsheim core (Germany): Evidence for redox variations across the Triassic-Jurassic boundary. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 22(2). (2008).

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**, v. 112, p. 305-320. 2013.

RAVIZZA, G.; TUREKIAN, G.G.; HAY, B.J. The Geochemistry Of Rhenium And Osmium In Recent Sediments From The Black Sea. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 55, p. 3741–3752, 1991.

RAVIZZA, G.; TUREKIAN, K.K. Application Of The ^{187}Re - ^{187}Os System To Black Shale Geochronometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 3257–3262, 1989.

REDFILD, A.C. The influence of organisms on the composition of sea water. **Sea.**, v. 2, p. 26–77. 1963.

REGALI, M.S.P.; SANTOS, P.S. **Palinoestratigrafia e geocronologia dos sedimentos albo-aptianos das Bacias de Sergipe e Alagoas–Brasil**. Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, v. 5, p. 411-419. 1999.

REGALI, M.S.P. A Idade Dos Evaporitos Da Plataforma Continental Do Ceará, Brasil, E Sua Relação Com Os Outros Evaporitos Das Bacias Nordestinas. **Boletim Do IG-USP**, v. 7, p. 139-143, 1989.

REGALI, M.S.P.; UESUGUI, N.; SANTOS, A.S. Palinologia Dos Sedimentos Mesozoicos Do Brasil. **Boletim Técnico Da Petrobrás**, v. 17(3), p. 177-191, 1974.

REIS, D.E.S.; CAPUTO, M.V. **Potencial industrial e energético do folhelho pirobetuminoso Formação Codó, Bacia do Parnaíba**. In: 4° PDPETRO, Campinas, SP, p. 1–10. 2007.

REYRE, Y. Palinologie Du Cretace Moyen Du Sahara Tunisien. **Revista Du Micropaleont**, v. 9(1), p. 3-18, 1966.

RIMMER, S.M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). **Chemical Geology**, v. 206, p. 373–391, 2004.

RODRIGUES, M.G.; MATOS, S.A.; VAREJÃO, F.G.; FÜRSICH, F.T.; WARREN, L.V.; ASSINE, M.L.; SIMÕES, M.G. Short-lived “Bakevelliid-sea” in the Aptian Romualdo Formation, Araripe Basin, Northeastern Brazil. **Cretaceous Research**, v. 115, p. 104555. 2020.

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

ROJAS, F.E.M. **Estratigrafia De Sequências Do Intervalo Aptiano Ao Albiano Na Bacia Do Araripe, NE Do Brasil**. 2009. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ROONEY A.D.; CHEW D.M.; SELBY D. Re–Os Geochronology Of The Neoproterozoic-Cambrian Dalradian Supergroup Of Scotland And Ireland: Implications For Neoproterozoic Stratigraphy, Glaciations And Re–Os Systematics. **Precambrian Research**, v. 185, p. 202–214, 2011.

ROONEY, A.D.; SELBY, D.; HOUZAY, J.P.; RENNE, P.R. Re–Os Geochronology Of A Mesoproterozoic Sedimentary Succession, Taoudeni Basin, Mauritania: Implications For Basin-Wide Correlations And Re–Os Organic-Rich Sediments Systematics. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 289, p. 486–496, 2010.

ROONEY, A.D.; SELBY, D.; LEWAN, M.D.; LILLIS, P.G.; HOUZAY, J.P. Evaluating Re-Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 77, p. 275-291, 2012.

ROSS, D.J.K.; BUSTIN, R.M. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin. **Chemical Geology**, v. 260, p. 1–19, 2009.

ROSSETTI, D.F.; PAZ, J.D.S.; GÓES, A.M.; MACAMBIRA, M. A marine versus non-marine origin for the Aptian-Albian evaporites of the São Luís and Grajaú basins, Maranhão State (Brazil) based on sequential analysis. **Rev Bras Geocienc.**, v. 30, p. 642–645. 2000.

ROSSETTI, D.F.; PAZ, J.D.S.; GÓES, A.M. **Fácies analysis of the Codó Formation (Late Aptian) in the Grajaú Área, Southern São Luís-Grajaú Basin.** Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, v. 76(4), p. 791–806. 2004.

ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M. Caracterização paleoambiental de depósitos Albianos na borda sul da Bacia de São Luís-Grajaú: modelo de delta fluvial influenciado por tempestade. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 33(3), p. 299-312. 2003.

ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; ARAI, M. **A passagem Aptiano-Albiano na Bacia do Grajaú.** In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.) **O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú.** Museu Paraense Emílio Goeldi, Coleção Friedrich Katzer, Belém, Brasil, p. 101-117. 2001.

ROWE, H.; HUGHER, N.; ROBINSON, K. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. **Chemical Geology**, v. 324–325, p. 122–131, 2012.

SADIQ, M. Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment. **Marine Chemistry**, v. 23(1-2), p. 87-96. 1988.

SANTOS E.J.; BRITO NEVES B.B.; VAN SCHMUS W.R.; OLIVEIRA R.G.; MEDEIROS V.C. **An Overall View On The Displaced Terrane Arrangement Of The Borborema Province, NE Brazil.** In: International Geological Congress, 31th, General Symposia, Tectonic Evolution Of South American Platform, Rio De Janeiro: Cd-Rom, 2000.

SANTOS, A.; MOTA, M.A.L.; KERN, PARISI, H.; FAUTH, G.; PAIM, P.S. G.; NETO, R.; SEDORKO, D.; LAVINA, E L.C.; KRAHL, G.; FALLGATTER, C.; SILVEIRA, D.M.; AQUINO, C.D.; SANTOS, M.O.; BAECKER-FAUTH, S.; VIEIRA, C.E.L. Earlier onset of the Early Cretaceous Equatorial humidity belt. **Global and Planetary Change**, v. 208, p. 103724. 2022.

SANTOS, M.E.C.M. **Ambiente deposicional da Formação Santana, Chapada do Araripe (PE, PI, CE).** In: Congresso Brasileiro de Geologia, v. 32, p. 1412-1426. 1982.

SATO, E.N.; ALMEIDA, T.I.R.; BASEI, A.S. **Idades U-Pb em zircões das rochas encaixantes das formações ferríferas do distrito de Curral Novo do Piauí, Brasil.** 34th International Geological Congress (IGC), Australia. 2012.

SCHENAU, S.J.; REICHART, G.J.; DE LANGE, G.J. Phosphorus burial as a function of paleoproductivity and redox conditions in Arabian Sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69(4), p. 919-931. 2005.

SCHERER, C.M.S.; GOLDBERG, K.; BARDOLA, T. Facies architecture and sequence stratigraphy of an early post-rift fluvial succession, Aptian Barbalha Formation, Araripe Basin, northeastern Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 322, p. 43-62. 2015.

SCHLANGER, S.O.; JENKYNS, H.C. Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. **Geologie en mijnbouw**, v. 55(3-4). 1976.

SCHNYDER, J.; DEJAX, J.; KEPPENS, E.; NGUYEN, T.; SPAGNA, P.; BOULILA, S.; GALBRUN, B.; RIBOULLEAU, A.; TSHIBANGU, J.P.; YANS, J. An early cretaceous lacustrine record: Organic matter and organic carbon isotopes at Bernissart (Mons Basin, Belgium). **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 281 (1/2), p. 79–91. 2009.

SCHOEPFER, S.D.; SHEN, J.; WEI, H.; TYSON, R.V.; INGALL, E.; ALGEO, T.J. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity. **Earth-Sci. Rev.**, v. 149, p. 23–52. 2015.

SELBY D.; CREASER R.A. Direct Radiometric Dating Of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes. **Science**, v. 308, p. 1293-1295, 2005a.

SELBY D.; CREASER R.A. Direct Radiometric Dating Of The Devonian-mississippian Time-Scala Boundary Using The Re-Os Black Shale Geochronometer. **Geological Society Of America**, v. 33, p. 545-548, 2005b.

SELBY D.; CREASER R.A. Re-Os Geochronology Of Organic Rich Sediments: Na Evaluation Of Organic Matter Analysis Methods. **Chemical Geology**, v. 200, p. 225-240, 2003.

SELBY D.; CREASER R.A.; FOWLER M.G. Re-Os And Isotopic Systematic In Crude Oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 378–386, 2006.

SELBY, D. Direct rhenium–osmium age of the Oxfordian–Kimmeridgian boundary, Staffin bay, Isle of Skye, UK, and the late Jurassic time scale. **Norwegian Journal of Geology**, v. 87, p. 291–300, 2007.

SELBY, D.; CREASER, R.A.; DEWING, K.; FOWLER, M. Evaluation of bitumen as a ^{187}Re - ^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: a case study from the Polaris MVT deposit, Canada. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 235, p. 1-15, 2005.

SELBY, D.; CREASER, R.A.; STEIN, H.L.; MARKEY, R.J.; HANNAH, J.L. Assessment Of The ^{187}Re Decay Constant By Cross Calibration Of Re–Os Molybdenite And U–Pb Zircon Chronometers In Magmatic Ore Systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 1999–2013, 2007.

SELBY, D.; MUTTERLOSE, J.; CONDON, D.J. U–Pb And Re–Os Geochronology Of The Aptian/Albian And Cenomanian/Turonian Stage Boundaries: Implications For Timescale Calibration, Osmium Isotope Seawater Composition And Re–Os Systematics In Organic-Rich Sediments. **Chemical Geology**, v. 265, p. 394–409, 2009.

SHACKLEY, M.S. **An Introduction to X-ray Fluorescence Spectrometry for Archaeologists**. In: **X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology**. Springer, New York, p. 7-44. 2010.

SHARMA, M.; WASSERBURG, G.J.; HOFMANN, A.W.; BUTTERFIELD, D.A. Osmium isotopes in hydrothermal fluids from the Juan de Fuca Ridge. **Earth and Planetary Science Letters**, v.179, p. 139-152. 2000.

SHAW, C.H. Chemical analysis by X-rays. **Ohio J. Sci.**, v. 52, p. 134-145. 1952.

- SHEN, J.; SCHOEPFER, S.D.; FENG, Q.; ZHOU, L.; YU, J.; SONG, H.; ALGEO, T. J. Marine productivity changes during the end-Permian crisis and Early Triassic recovery. **Earth-Science Reviews**, v. 149, p. 136-162. 2015.
- SHEN, J.J.; PAPANASTASSIOU, D.A.; WASSERBURG, G.J. Precise Re–Os Determinations And Systematics Of Iron Meteorites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 2887–2900, 1996.
- SHIREY S.B.; WALKER R.J. Carius Tube digestion For Low-Blank Rhenium-Osmium Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 67, p. 2136-2141, 1995.
- SHIREY, S.B.; WALKER, R.J. The Re-Os Isotope System in Cosmochemistry and High-Temperature Geochemistry. **Annual Review of Earth and Planetary Science Letters**, v. 26, p. 423-500. 1998.
- SHRIVASTAVA, P.; O'CONNELL, S.; WHITLEY, A. **Handheld X-ray fluorescence: practical application as a screening tool to detect the presence of environmentally-sensitive substances in electronic equipment**. In: Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, p. 157-162. 2005.
- SIGMAN, D.M.; DIFIORE, P.J.; HAIN, M.P.; DEUTSCH, C.; WANG, Y.; KARL, D.M.; KNAPP, A.N.; LEHMANN, M.F.; PANTOJA, S. The dual isotopes of deep nitrate as a constraint on the cycle and budget of oceanic fixed nitrogen. **Deep Sea Research Part I**, v. 56, p. 1419–1439. 2009.
- SIGMAN, D.; ALTABET, M.; FRANCOIS, R. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments. **Paleoceanography**, v. 14, p. 118-134. 2000.
- SILVA, A.L. **Estratigrafia Física E Deformação Do Sistema Lacustre Carbonático (Aptiano Albiano) Da Bacia Do Araripe Em Afloramentos Seleccionados**. 2003. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- SILVA, L.C.; MCNAUGHTON, N.J.; VASCONCELOS, A.M.; GOMES, J.R.C.; FLETCHER, I.R. **U-Pb SHRIMP ages in southern State of Ceara, Borborema province, NE Brazil: Arche-an TTG accretion and Proterozoic crustal reworking**. 2th Int. Symp. Granites and Assoc. Mineralizations, p. 280–281. 1997.
- SILVA, M.A.M. Evaporitos Do Cretáceo Da Bacia Do Araripe: Ambientes De Deposição E História Diagenética. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 2(1), p. 53-63, 1988.
- SILVA, M.A.M. Lower Cretaceous Unconformity Truncating Evaporite-Carbonate Sequence, Araripe Basin, Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 16(3), p. 306-310, 1986.
- SILVA, M.A.M. **The Araripe Basin, Northeastern Brazil: Regional Geology And Facies Analysis Of A Lower Cretaceous Evaporitic Depositional Complex**. 1983. Tese (Ph.D) - Columbia University, 1983.
- SILVA, M.D. **Primeira Ocorrência De Charophyta Na Formação Santana (Cretáceo) Do Grupo Araripe, Nordeste Do Brasil**. In: VII Simpósio De Geologia Do NE, Fortaleza, 1975.

SILVA, T.L.S. **Mapeamento Geológico da Sequência Pós-Rifte, suas Rochas do Embasamento e Geoquímica Orgânica dos Folhelhos Pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe, Gergelim-PE.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SILVA, T.L.S.; MENDES, P.R.C.; CASTRO, R.G.; PEREIRA, R.; SOUZA NETO, J.A.; FAMBRINI, G.L. Caracterização Geoquímica De Folhelhos Betuminosos Da Formação Ipubi, Bacia Do Araripe Por Meio De N-Alcanos E Isoprenoides. In: 47º Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, **Anais**: 2014.

SILVA-SANTOS, R. **Fósseis do Nordeste do Brasil: paleoictiofáunula da Chapada do Araripe.** Departamento de Biologia Animal e Vegetal, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 64 f. 1991.

SILVA-TELLES JR., A.C.; VIANNA, M.S.S. Paleoeologia Dos Ostracodes Da Formação Santana (Bacia Do Araripe): Um Estudo Ontogenético De Populações. In: I Simpósio Bacia Araripe e Bacias Interiores Nordeste, Crato: **Atas**, 1990.

SOARES JÚNIOR, A.V.; COSTA, J.B.S.; HASUI, Y. Evolução da margem atlântica equatorial do Brasil: Três fases distensivas. **Revista Geociências**, v. 27(4), p. 427-437. 2008.

SOUSA FILHO, F.E.; DA SILVA, J.H.; SARAIVA, G.D.; ABAGARO, B.T.O.; BARROS, O.A.; SARAIVA, A.A.F.; FREIRE, P.T.C. Spectroscopic studies of the fish fossils (*Cladocyclus gardneri* and *Vinctifer comptoni*) from the Ipubi Formation of the Cretaceous Period. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 157, p. 124-128. 2016.

SOUSA, E.D.S., JÚNIOR, G.R.S., SILVA, A.F., DE AM REIS, F.; DE SOUSA, A.A.; CIOCCARI, G.M.; DE LIMA, S.G. Biomarkers in Cretaceous sedimentary rocks from the Codó Formation-Parnaíba Basin: Paleoenvironmental assessment. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 92, p. 265-281. 2019.

SOUZA NETO, J.A.; MORT, H.P.; PEREIRA, R.; BARBOSA, J.A.; NEUMANN, V.H.M.L.; VORTISCH, W.B.; CORREIA FILHO, O.J.; BRANDAO, P.A.L.S.; PACHECO, J.G.A. **Carbonaceous Shales in the Araripe Basin, NE Brazil: A Potential Shale Gas Reservoir.** In: The American Association Of Petroleum Geologists (AAPG) 2013 ANNUAL CONVENTION & EXHIBITION, Canadá: CD-ROM, 2013a.

SOUZA NETO, J.A.; VORTISCH, W.B.; MORT, H.P.; VALENÇA, L.M.M.; BARBOSA, J.A.; NEUMANN, V.H.M.L.; MIRANDA, T.S.; CORREIA FILHO, O.J.; BRANDAO, P.A.L.S.; MORIEL, I.S. **Clay Mineralogy And Chemical Characterization Of Carbonaceous Shale Linked To The Evaporite Sequence Of The Ipubi Formation, Araripe Basin, Northeastern Brazil.** In: The XV International Clay Conference, Rio de Janeiro, 2013b.

SPRAGUE, R.A.; MELVIN, J.A.; CONRADI, F.G.; PEARCE, T.J.; DIX, M.A.; HILL, S.D.; CANHAM, H. Integration of Core-based Chemostratigraphy and Petrography of the Devonian Jauf Sandstones, Uthmaniya Area, Ghawar Field, Eastern Saudi Arabia. **Search and Discovery Article**, v. 34, p. 20065. (2009).

STOCK, C.A.; JOHN, J.G.; RYKACZEWSKI, R.R.; ASCH, R.G.; CHEUNG, W.W.L.; DUNNE, J.P.; FRIEDLAND, K.D.; LAM, V.W.Y.; SARMIENTO, J.L.; WATSON, R.A.

Reconciling fish-eries catch and ocean productivity. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.** v. 114 (8), p. 1441-1449. 2017.

STRAUSS, H.; KUMP, L.R.; LEPLAND, A.; FALLICK, A.E.; HANSKI, E.; PRAVE, A.R.; MELEZHNIK, V.A. **Reading the archive of Earth's oxygenation**. Springer, London, p. 1510. 2013.

SUNDBY, B.; MARINEZ, P.; GOBEIL, C. Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, p. 2485-2493. 2004.

TALBOT, M.R. **Nitrogen isotopes in lacustrine Paleolimnology**. In: LAST, W.M.; SMOL, J.P. (eds). **Tracking environmental change using lake sediments: physical and chemical techniques, developments in palaeoenvironmental research**, vol 2. Kluwer Academic Publishers, Berlin, p. 401–439. 2001.

TANAKA, K.; AKAGAWA, F.; YAMAMOTO, K.; TANI, Y.; KAWABE, I.; KAWAI, T. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. **Quaternary Science Reviews**, v. 26(9), p. 1362–1368, 2007.

TAYLOR, S.R.; MCLENNAN, S.M. **The continental crust: its composition and evolution**. 1985.

TINOCO, I.M.; MABESOONE, J.M. Observações paleoecológicas sobre as bacias mesozoicas de Iguatu, Rio do Peixe e intermediárias. **Bol. Núcleo Nordeste Soc. Brasil. Geol.**, 5-Atas VII Simp. Geol. Nordeste, Fortaleza, p. 95-107. 1975.

TOMA, J. **Re-Os Chronostratigraphy of the Lower Jurassic Fernie Formation**. (dissertação de Mestrado). University of Alberta, Canada. 2018.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T.J.; LYONS, T.; RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chemical Geology**, v. 232, p. 12-32, 2006.

TRIPATHY, G.R.; HANNAH, J.L.; STEIN, H.J.; YANG, G. Re–Os age and depositional environment for black shales from the Cambrian–Ordovician boundary, Green Point, western Newfoundland. **Geochem. Geophys. Geosyst.**, v. 15, p. 1021–1037. 2014.

TRIPATHY, G.R.; SINGH, S.K. Re–Os depositional age for black shales from the Kaimur Group, Upper Vindhyan, India. **Chemical Geology**, v. 413, p. 63–72, 2015.

TUITE JR, 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**, v. 41(10), p. 1079-1082. 2013.

TUNG, J.W.T. Determination of metal components in marine sediments using energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) spectrometry. **Annali di Chimica**, v. 94, p. 837–846, 2004.

TURGEON, S.C.; CREASER, R.A.; ALGEO, T.J. Re-Os depositional ages and seawater Os estimates for the Frasnian–Famennian boundary: implications for weathering rates, land plant evolution, and extinction mechanisms. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 261, p. 649-661, 2007.

- TWICHELL, S.; MEYERS, P. Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogene sediments under the Benguele Current upwelling system. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 715-722. 2002.
- URAMOTO, G.I.; TOMOTAKA, F.; AKINORI, T.; HIRANO, H. Cenomanian (Upper cretaceous) carbon isotope stratigraphy of terrestrial organic matter for the Yezo Group, Hokkaido, Japan. **Island Arc**, v. 16 (3), p. 465–478. 2007
- VALENÇA, L.M.M.; NEUMANN, V.H.; MABESOONE, J.M. An overview on Callovian – Cenomanian intracratonic basins of Northeast Brazil: onshore stratigraphic record of the opening of the Southern Atlantic. **Geologica Acta**, v. 1(3), p. 261-275. 2003.
- VAN DER SLOOT, H.A.; HOEDEA, D.; WIJKSTRA, J.; DUINKER, J.C.; NOLTING, R.F. Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Scheldt and Rhine estuaries and the Southern Bight (North Sea). **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, v. 21(5), p. 633-651. 1985.
- VAREJAO, F.G.; WARREN, L.V.; DE JESUS PERINOTTO, J.A.; NEUMANN, V.H.; FREITAS, B.T.; DE ALMEIDA, R.P.; ASSINE, M.L. Upper Aptian mixed carbonate-siliciclastic sequences from Tucano Basin, Northeastern Brazil: Implications for paleogeographic reconstructions following Gondwana break-up. **Cretaceous Research**, v. 67, p. 44-58. 2016.
- VAZ, P.T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W.A. Bacia do Parnaíba. In: E. J. MILANI, H. D. RANGEL, G. V. BUENO, J. M. STICA, W. R. WINTER, J. M. CAIXETA, O. C. PESSOA NETO (Eds.), *Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas*. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15(2), p. 253-263. 2007.
- VIANA, M.S.S. The Proto-Atlantic Albian way and its influence on the South American-African life. **Boletín de la Asociación Paleontológica del Golfo San Jorge**, 2 (Edición Especial), v. 1, p. 32-34. 1998.
- VOGEL, H.; WAGNER, B.; ZANCHETTA, G.; SULPIZIO, R.; ROSÉN, P. A paleoclimate record with tephrochronological age control for the last glacial-interglacial cycle from Lake Ohrid, Albania and Macedonia. **Journal of Paleolimnology**, v. 44, p. 295–310. 2010.
- VÖLKENING, J.; WALCZYK, T.; HEUMANN, K.G. Osmium Isotope Ratio Determinations By Negative Thermal Ion Mass Spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, v. 105, p. 147–159, 1991.
- WALKER, C.T.; PRICE, N.B. Departure curves for computing paleo salinity from boron in illites and shales. **AAPG (American Association of Petroleum Geologists) Bulletin**, v. 47(5), p. 833–841. 1963.
- WALKER, R.J.; HORAN, M.F.; MORGAN, J.W.; BECKER, H.; GROSSMAN, J.N.; RUBIN, A.E. Comparative ¹⁸⁷Re–¹⁸⁷Os Systematics Of Chondrites: Implications Regarding Early Solar System Processes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66(4), p. 187–201, 2002.
- WANTY, R.B.; GOLDHABER, M.B. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, p. 1471–1483, 1992.

- WARNING, B.; BRUMSACK, H.J. Trace metal signatures of Mediterranean sapropels. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 158(3-4), p. 293–309. 2000.
- WARREN, J.K.; KENDALL, C.G.C. Comparison of sequences formed in Marine sabkha (subaerial) and salina (Subaqueous) settings-modern and ancient. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 69(6), p. 1013-1023. 1985.
- WEDEPOHL, K.H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. **Phys. Chem. Earth.**, v. 8, p. 305–333. 1971.
- WEHRLI, B.; STUMM, W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 53(1), p. 69-77. 1989.
- WEI, W.; ALGEO, T.J. Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 287, p. 341-366. 2020.
- WORASH, G. Geochemistry provenance and tectonic setting of the Adigrat sandstone northern Ethiopia. **Journal of African Earth Sciences**, v. 35, p. 185–198, 2002.
- WRIGHT, S.C. **Applications of the Rhenium-Osmium Isotopic System, and Platinum and Iridium Abundances in Organic-rich Mud rocks: A Geochronology, Geochemistry, and Redox Study.** (Tese de Doutorado). University of Houston. 2015.
- XU, C.; SHAN, X.; HE, W.; ZHANG, K.; REXITI, Y.; SU, S.; LIANG, C.; ZOU, X. The influence of paleoclimate and a marine transgression event on organic matter accumulation in lacustrine black shales from the Late Cretaceous, southern Songliao Basin, Northeast China. **Int. J. Coal Geol.**, v. 246, p. 103842. 2021.
- XU, J.; LIU, Z.; BECHTEL, A.; MENG, Q.; SUN, P.; JIA, J.; CHENG, L.; SONG, Y. Basin evolution and oil shale deposition during Upper Cretaceous in the Songliao Basin (NE China): implication from sequence stratigraphy and geochemistry. **Int. J. Coal Geol.**, v. 149, p. 9–23. 2015.
- XU, S.C.; LIU, Z.J.; ZHANG, P.; BOAK, J.M.; LIU, R.; MENG, Q.T. Characterization of depositional conditions for lacustrine oil shales in the Eocene Jijuntun Formation, Fushun Basin, NE China. **International Journal of Coal Geology**, v. 167, p. 10-30. 2016.
- XU, W.; RUHL, M.; JENKYN, H.C.; HESSELBO, S.P.; RIDING, J.B.; SELBY, D.; NAAFS, B.D.A.; WEIJERS, J.W.H.; PANCOST, R.D.; TEGELAAR, E.W.; IDIZ, E.F. Carbon sequestration in an expanded lake system during the Toarcian oceanic anoxic event. **Nat. Geosci.**, v. 10, p. 129–134. 2017.
- YAMASHITA, Y.; TAKAHASHI, Y.; HABA, H.; ENOMOTO, S.; SHIMIZU, H. Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater–sediment systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 3458-3475, 2007.
- YANG, G.; HANNAH, J.L.; ZIMMERMAN, A.; STEIN, H.J.; BEKKER, A. Re-Os depositional age for Archean carbonaceous slates from the southwestern Superior Province: challenges and insights. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 280, p. 83-92, 2009.

YANO, M.; YASUKAWA, K.; NAKAMURA, K.; IKEHARA, M.; KATO, Y. Geochemical features of redox-sensitive trace metals in sediments under oxygen-depleted marine environments. **Minerals**, v. 10(11), p. 1021. 2020.

YORK, D. Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. **Earth Planet Sci. Lett.**, v. 5, p. 320–324. 1969.

YOUNG, K.E.; EVANS, C.A.; HODGES, K.V.; BLEACHER, J.E.; GRAFF, T.G. A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration. **Applied Geochemistry**, v. 72, p. 77-87. 2016.

ZALÁN, P.V. Bacias de Bragança-Viseu, São Luís e Ilha Nova. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15(2), p. 341-345, 2007.

ZHAO, J.; JIN, Z.; JIN, Z.; GENG, Y.; WEN, X.; YAN, C. Applying sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of organic-rich shale deposition in the Sichuan Basin, China. **Int. J. Coal Geol.**, v. 163, p. 52–71. 2016.

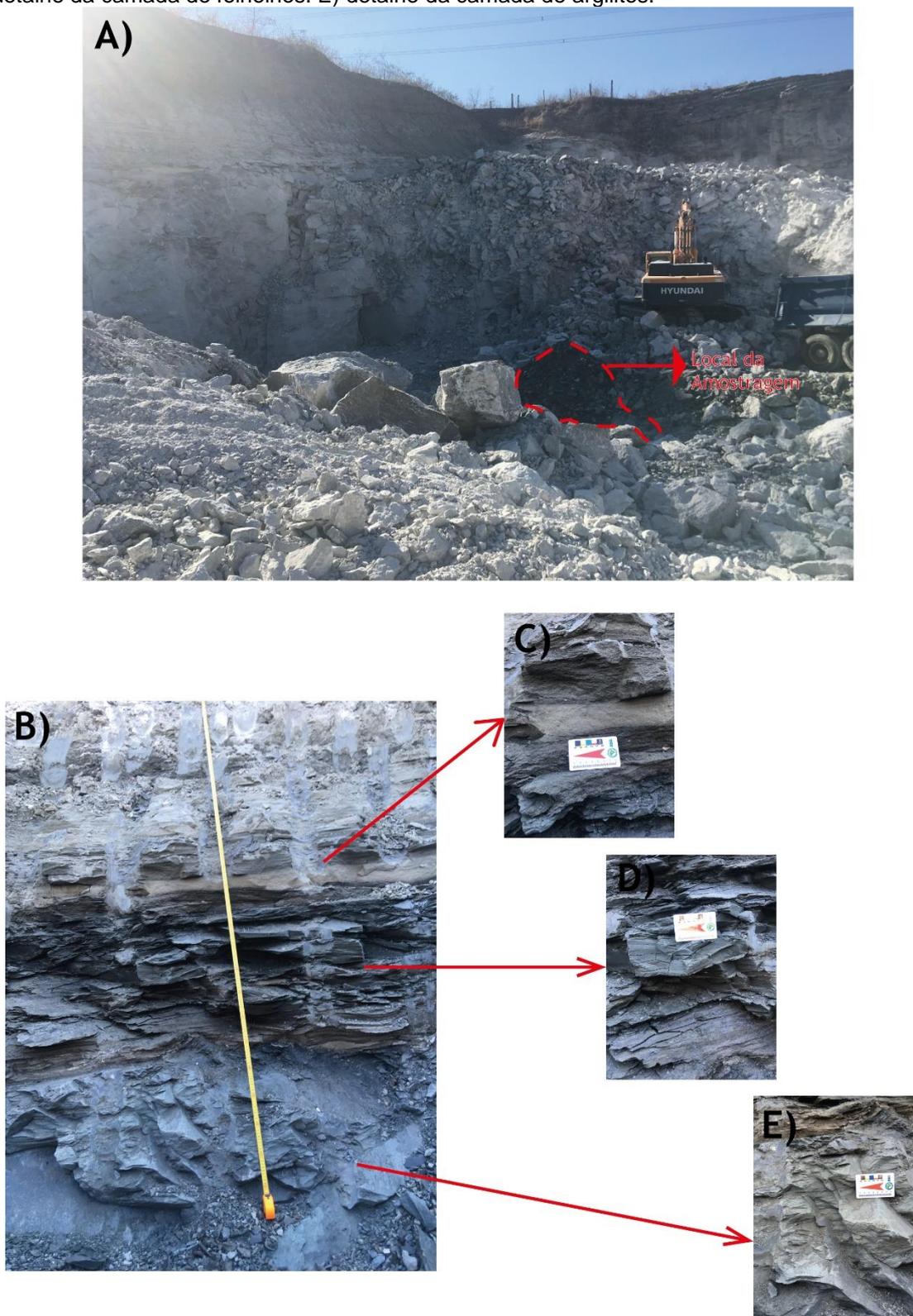
ZHOU, L.; FRIIS, H.; POULSEN, M.L.K. Geochemical evaluation of the Late Paleocene and Early Eocene shales in Siri Canyon, Danish–Norwegian Basin. **Marine and Petroleum Geology**, v. 61, p. 111–122, 2015.

ZHU, B.; BECKER, H.; JIANG, S-Y.; PI, D-H.; FISCHER-GÖDDE, M.; YANG, J-H. Re–Os Geochronology Of Black Shales From The Neoproterozoic Doushantuo Formation, Yangtze Platform, South China. **Precambrian Research**, v. 225, p. 67-76, 2013.

ZURFLUH, F.J.; HOFMANN, B.A.; GNOS, E.; EGGENBERGER, U. Evaluation of the utility of handheld XRF in meteoritics. **X-ray Spectrom.**, v. 40, p. 449-463. 2011.

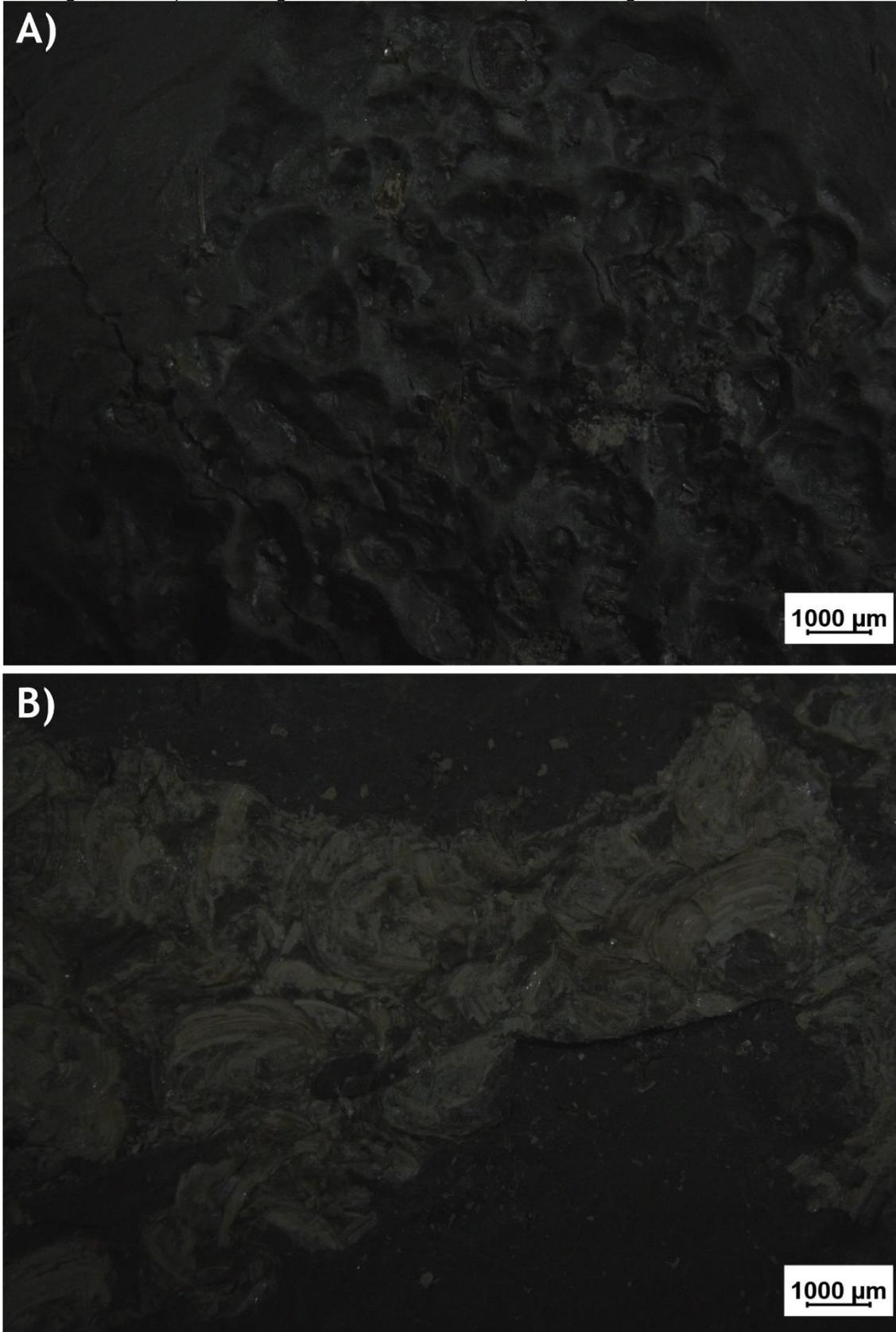
APÊNDICE A – FRENTE DE LAVRA EM GRAJAÚ-MA

Figura 53 – A) frente de lavra da Mineração Gesso Integral. B) visão geral da exposição da sequência de folhelhos sobrepostos à exposição de gipsita. C) detalhe da camada de calcilutitos e calcarenitos. D) detalhe da camada de folhelhos. E) detalhe da camada de argilitos.



APÊNDICE B – FOTOMICROGRAFIAS

Figura 54 – A) fotomicrografia da amostra GJ01. B) fotomicrografia da amostra GJ09.



APÊNDICE C – AMOSTRAS DO POÇO FSS08-GJ

Figura 55 – Amostras selecionadas no poço FSS08-GJ.

