



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Lucas Pinto Heckert Bastos

**Geoquímica orgânica e isótopos estáveis aplicados à caracterização de
ambientes hipersalinos: estudos de depósitos Permiano e Aptiano-Albiano
do registro geológico brasileiro**

Rio de Janeiro

2021

Lucas Pinto Heckert Bastos

**Geoquímica orgânica e isótopos estáveis aplicados à caracterização de ambientes
hipersalinos: estudos de depósitos Permiano e Aptiano-Albiano do registro geológico
brasileiro**

Tese apresentada, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-
Graduação em Geociências, da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração:
Análise de Bacias

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Egberto Pereira

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTCC

B327 Bastos, Lucas Pinto Heckert.
Geoquímica orgânica e isótopos estáveis aplicados à caracterização de ambientes hipersalinos: estudos de depósitos Permiano e Aptiano-Albiano do registro geológico / Lucas Pinto Heckert Bastos.– 2021.
113 f. : il.

Orientador: René Rodrigues.
Coorientador: Egberto Pereira.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Faculdade de Geologia.

1. Geoquímica - Teses. 2. Geologia isotópica – Teses. 3. Sedimentação e depósitos - Teses. 4. Biomarcadores – Teses. I. Rodrigues, René. II. Pereira, Egberto. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.

CDU: 550.42

Bibliotecária Responsável: Priscila Freitas Araujo/ CRB-7: 7322

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Lucas Pinto Heckert Bastos

**Geoquímica orgânica e isótopos estáveis aplicados à caracterização de ambientes
hipersalinos: estudos de depósitos Permiano e Aptiano-Albiano do registro geológico
brasileiro**

Tese apresentada, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-
Graduação em Geociências, da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração:
Análise de Bacias

Aprovada em 19 de Fevereiro de 2021.

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues
Faculdade de Geologia - UERJ

Coorientador: Prof. Dr. Egberto Pereira
Faculdade de Geologia - UERJ

Banca Examinadora: _____

Prof. Dr. Sergio Bergamaschi
Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Ernesto Luiz Correa Lavina
Unisinos

Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Alexandre de Andrade Ferreira
Petrobras

Rio de Janeiro

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. René, meu orientador, pelos diálogos instrutivos, pelo compromisso com meu desenvolvimento acadêmico e por sempre estar disponível para esclarecer minhas dúvidas e questionamentos. Ao Prof. Dr. Egberto Pereira, meu coorientador, pela valiosa orientação ao longo do doutorado e por sua abertura para discussões que enriqueceram minha pesquisa.

Sou grato ao corpo técnico da UERJ, especialmente ao do LGQM, cujo trabalho incansável garante a excelência dos resultados.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo financiamento da pesquisa, assim como ao CPRM e ao DNPM-PE pelo acesso às amostras.

Agradeço imensamente aos meus pais, Éber e Lucia, com quem compartilho a alegria e a satisfação de desenvolver este trabalho. Seu apoio incondicional e incentivo foram fundamentais para que eu persistisse, mesmo diante das dificuldades. Em um país onde a pesquisa muitas vezes não recebe o devido reconhecimento, seu suporte financeiro e emocional foi essencial para que eu pudesse seguir no mundo acadêmico e concluir meu doutorado.

À minha irmã, pela cumplicidade e amizade, sempre presente para me ajudar com minhas dúvidas e questionamentos sobre a vida acadêmica. À minha tia Ângela, minha grande inspiração na docência. A todos os meus familiares, que de alguma forma me incentivaram e contribuíram para que eu pudesse prosseguir nessa trajetória, expresse minha sincera gratidão.

Por fim, agradeço à Laís pelo companheirismo e parceria, principalmente durante o período final de escrita da tese.

O que eu não consigo criar, eu não entendo.

Richard Feynman

RESUMO

BASTOS, Lucas Pinto Heckert. Geoquímica orgânica e isótopos estáveis aplicados à caracterização de ambientes hipersalinos: estudos de depósitos Permiano e Aptiano-Albiano do registro geológico brasileiro. 2021. 113 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Ambientes hipersalinos despertam crescente interesse nas geociências, tanto para explorar a ocorrência de vida em condições extremas quanto para compreender novas fronteiras exploratórias de hidrocarbonetos na costa atlântica brasileira. Técnicas de geoquímica orgânica, como biomarcadores e isótopos estáveis, ajudam a investigar o metabolismo de seres extremófilos e a evolução dos ambientes onde vivem. O registro geológico desses ambientes permite avaliar a evolução da biota ao longo do tempo sob condições extremas. Este estudo analisa ambientes hipersalinos brasileiros selecionados por sua relevância geológica e econômica. Primeiramente, examina o mar epicontinental Permiano (Irati-Whitehill), cuja extensão atingiu 5 milhões de km². Durante a história geotectônica do Gondwana, esse mar se tornou progressivamente aprisionado, evoluindo para ambientes restritos de alta salinidade até sua posterior continentalização e fechamento. Em seguida, avalia os ambientes hipersalinos Aptiano-Albiano, associados às primeiras ingressões tethyanas no início do Atlântico Sul. Um estudo isotópico detalhado correlacionou o registro da Bacia do Parnaíba com a curva isotópica internacional, identificando na Formação Codó o evento anóxico global OAE 1b. Além do estilo tectônico, que criou núcleos hidrológicos restritos, fatores climáticos podem ter contribuído para a hipersalinidade observada. Por fim, o estudo discute as implicações das primeiras ingressões marinhas no ambiente equatorial gondwânico (Formação Codó – Bacia do Parnaíba) e sua possível relação com os depósitos salíferos do proto-oceano Atlântico Sul, registrados principalmente nas bacias de Campos e Santos.

Palavras-chave: geoquímica orgânica; bacia do Paraná; bacia do Parnaíba; biomarcadores.

ABSTRACT

BASTOS, Lucas Pinto Heckert. **Organic Geochemistry and Stable Isotopes Applied to the Characterization of Hypersaline Environments**: Studies of Permian and Aptian-Albian Deposits in the Brazilian Geological Record. 2021. 113 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Hypersaline environments have been attracting increasing interest in geosciences, both for exploring the occurrence of life under extreme conditions and for understanding new hydrocarbon exploration frontiers along the Brazilian Atlantic coast. Organic geochemistry techniques, such as biomarkers and stable isotopes, help investigate the metabolism of extremophiles and the evolution of the environments they inhabit. The geological record of these environments allows researchers to assess biota evolution over time under extreme conditions. This study analyzes selected Brazilian hypersaline environments due to their geological and economic relevance. First, it examines the Permian epicontinental sea (Irati-Whitehill), which once covered an area of 5 million km². During Gondwana's geotectonic history, this sea became progressively enclosed, evolving into restricted high-salinity environments until its eventual continentalization and closure. Next, the study evaluates Aptian-Albian hypersaline environments associated with the first Tethyan incursions during the early South Atlantic opening. A detailed isotopic study correlated the Parnaíba Basin record with the global isotopic curve, identifying the OAE 1b global anoxic event in the Codó Formation. In addition to the tectonic regime, which created restricted hydrological settings, climatic factors may have contributed to the observed hypersalinity. Finally, the study discusses the implications of the first marine incursions into the Gondwanan equatorial environment (Codó Formation – Parnaíba Basin) and their possible connection with the salt deposits of the proto-South Atlantic Ocean, primarily recorded in the Campos and Santos basins.

Keywords: organic geochemistry; Paraná basin; Parnaíba basin; biomarkers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Figura 1-Mapa da Bacia do Paraná com a distribuição dos registros das supersequências reconhecidas por MILANI (1997).....	20
Figura 2 –	Carta estratigráfica da Bacia sedimentar intracratônica do Paraná.....	22
Figura 3 –	Colunas litoestratigráficas esquemáticas para depósitos associados ao mar "Irati-Whitehill" (fácies ricas em matéria orgânica com o fóssil Mesossauros).....	26
Figura 4 –	Mapa paleogeográfico para o Kunguriano da Bacia do Paraná.....	27
Figura 5 –	Mapa da Bacia do Parnaíba com as principais estruturas geológicas e a localização dos furos estratigráficos estudados.....	28
Figura 6 –	Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba	30
Figura 7 –	Modelo paleogeográfico proposto para o intervalo Aptiano-Albiano.....	31
Figura 8 –	Reconstrução paleogeográfica do Aptiano-Albiano do Nordeste brasileiro proposta por BAGNI (2010).....	33
Figura 9 –	Em (A) diagramas de Fischer Plot para os poços A e B. Em (B) diagramas de Fischer Plot para todos os poços estudados por PINTO (2019).....	36
Figura 10 –	Fluxograma metodológico.....	37
Figura 11 –	Material utilizado para trituração e peneiramento das amostras.....	39
Figura 12 –	Foto da etapa de acidificação das amostras.....	41
Figura 13 –	Foto do analisador elementar de carbono orgânico e enxofre do LGQM.	42
Figura 14 –	Equipamento Rock-Eval VI.....	43
Figura 15 –	Analisador elementar Flash EA-1112 e espectrômetro de massa DELTA V Advantage.....	45
Figura 16 –	Valores $\delta^{15}\text{N}$ para os diferentes processos de tratamento de rocha.....	47
Figura 17 –	Sala de cromatografia do LGQM-UERJ.....	49
Figura 18 –	Os três domínios da vida.....	54

Figura 19 – Esquema da degradação da matéria orgânica em ambiente óxico e anóxico.....	56
Figura 20 – Modelo ilustrativo dos processos geoquímicos característicos em um evento anóxico.....	58
Figura 21 – Interação entre rochas ígneas e sedimentares.....	60
Figura 22 – Diagrama de índice de hidrogênio vs T _{máx} e diagrama tipo Van Krevelen.....	62
Figura 23 – Esquema do ciclo do carbono.....	65
Figura 24 – Modelo conceitual da relação entre valores $\delta^{15}\text{N}$ e variações de O ₂ na coluna d'água.....	68
Figura 25 – Diagrama de concórdia de zircões da camada de cinzas do furo Paleosul-05-SM-PR.....	73
Figura 26 – Dados geoquímicos para amostras da Formação Irati.....	76
Figura 27 – Dados de biomarcadores para a Formação Irati.....	77
Figura 28 – Registro temporal ao longo do tempo geológico da razão.....	79
Figura 29 – Mapas paleogeográficos para tempo Irati-Whitehill e Rio do Rastro-Beaufort.....	86
Figura 30 – Dados geoquímicos para amostras da Formação Codó.....	90
Figura 31 – Dados de biomarcadores para amostras da Formação Codó.....	91
Figura 32 – Distribuição dos esteranos para amostras da Formação Codó.....	93
Figura 33 – Bioeventos do NE brasileiro correlacionados com biozonas internacionais e curvas isotópicas da Fm. Codó correlacionadas com a curva internacional de BRALOWER et al (1999).....	100
Figura 34 – Mapa preliminar da possível rota de entrada das primeiras ingressões marinhas durante o Cretáceo.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
OAE	<i>Oceanic Anoxic Event</i>
COT	Carbono Orgânico Total
MO	Matéria Orgânica
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	Isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica
LGQM	Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission</i>
Fm	Formação
IH	Índice de Hidrogênio
NE	Nordeste

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
±	Mais ou menos
×	Multiplicação
β	Beta
α	Alfa
δ	Delta
H ₂ O	Molécula da água
mL	Mililitro
cm	Centímetro
cm ³	Centímetros cúbicos
rpm	Rotações por minute

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	OBJETIVOS	17
2	JUSTIFICATIVA	18
3	ASPECTOS GEOLÓGICOS GERAIS DOS REGISTROS DOS AMBIENTES HIPERSALINOS ESTUDADOS	19
3.1	A Bacia do Paraná	19
3.1.1	<u>O registro do mar Irati-Whitehill na Bacia do Paraná</u>	23
3.2	Bacia do Parnaíba	28
3.3.1	<u>O Ambiente hipersalino Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba (Fm. Codó) e as primeiras ingressões marinhas no Gondwana durante o Cretáceo</u>	29
3.4	Primeiras ingressões marinhas na margem continental leste (pré-sal-Bacia de Campos e Santos)	34
4	METODOLOGIA	36
4.1	Descrição sedimentar e coleta de material a ser estudado	36
4.2	Métodos analíticos para o estudo da matéria orgânica	37
4.2.1	<u>Introdução</u>	37
4.2.2	<u>Preparação das amostras</u>	38
4.2.3	<u>Quantificação do Teor de Carbono Orgânico Total e enxofre total</u>	40
4.2.4	<u>Pirólise Rock – Eval</u>	43
4.2.5	<u>Isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total</u>	44
4.2.6	<u>Biomarcadores</u>	48
4.3	Geocronologia U-Pb (urânio-chumbo)	50
4.4	Mapas paleogeográficos	52
5	FUNDAMENTOS PARA INTERPRETAÇÃO	52
5.1	Origem da matéria orgânica	52
5.2	Preservação da matéria orgânica	55
5.3	Eventos anóxicos	57
5.4	Ferramentas geoquímicas no estudo da matéria orgânica	
5.4.1	<u>Carbono orgânico total</u>	61
5.4.2	<u>Pirólise Rock Eval</u>	61
5.4.3	<u>Isótopos estáveis</u>	63

5.4.3.1	Isótopos estáveis de carbono orgânico.....	64
5.4.3.2	Isótopos estáveis de nitrogênio.....	67
5.4.4	<u>Biomarcadores</u>	69
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
6.1	Bacia do Paraná	72
6.1.1	<u>Idade e biota do registro do mar Irati-Whitehill na Bacia do Paraná (Fm. Irati)...</u>	72
6.1.2	<u>Possíveis implicações de eventos tectônicos regionais no estabelecimento de ambientes hipersalinos e continentalização do mar Irati-Whitehill</u>	84
6.2	Bacia do Parnaíba	89
6.2.1	<u>A biota da Formação Codó</u>	89
6.2.2	<u>Possível influência de eventos climáticos globais no ambiente hipersalino da Formação Codó</u>	96
6.2.3	Implicações para os depósitos proto-oceânicos do Atlântico sul.....	99
	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS	105

INTRODUÇÃO

Intervalos ricos em material orgânico preservado podem fornecer uma série de indicadores que são utilizados para o estabelecimento de reconstruções paleoambientais e entendimento da vida passada (TYSON, 2012). Entretanto, a existência desses intervalos no registro geológico depende tanto da produção como da preservação da matéria orgânica estando a ocorrência dessas acumulações ligada a fatores específicos que podem ser resultado de uma conjuntura de condições locais e/ou globais. De maneira específica, o registro de acumulações orgânica em ambientes hipersalinos fornece a oportunidade de explorar as comunidades microbiais que eram capazes de tolerar elevadas concentrações de salinidades, sobrevivendo e prosperando sob condições ambientais estressantes. A reposta dos ecossistemas ao aumento de salinidade vem sendo cada vez mais estudada visando encontrar bioassinaturas de vida em ambientes extremos que possam ser utilizados como análogos aos ambientes extraterrestres, como Marte, por exemplo.

Para o contexto geológico brasileiro em particular, o estudo de ambientes hipersalinos são de fundamental importância também para a compreensão dos depósitos associados ao intervalo pré-sal, atualmente considerados como o principal play exploratório para hidrocarbonetos no Brasil. Com isso, cada vez mais ambientes sedimentares do passado onde é possível observar momentos de crises salinas são estudados para avaliar a evolução e reposta microbiana sob condições de alta salinidade. Adicionalmente, em ambientes de alta salinidade onde ocorre influxo de água (seja marinha ou “doce”) a estratificação da coluna d’água por diferença de densidade induz a criação de zonas de anoxia que favorecem a preservação da matéria orgânica, gerando registros excepcionais para explorar, através de técnicas da geoquímica orgânica, a biota desses ambientes (TULIPANI et al., 2015).

No Brasil, os registros ricos em material orgânico da Formação Irati (Permiano da Bacia do Paraná) e da Formação Codó (Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba) apresentam evidências de momentos ambientais de alta salinidade (BASTOS et al., 2014; RODRIGUES et al., 2019). A Formação Irati representa o registro de um vasto mar epicontinental Permiano que atingiu o núcleo do Gondwana através de conexões com o

Oceano Panthalássico e, a partir da progressiva interrupção da conexão marinha, foi sofrendo episódios de restrição ambiental e aumento da salinidade (MILANI & DE WIT, 2008). Com isso, além das evidências de organismos marinhos, diversos estudos apontam para presença de organismos halofílicos, ou seja, organismos extremófilos que podem desenvolver-se em ambiente com altas concentrações de sal (e.g ARAÚJO, 2001; SUMMONS et al., 2008; RODRIGUES et al., 2019).

Evidências de tais organismos também podem ser encontradas no registro da Formação Codó (RODRIGUES, 1995; BASTOS et al., 2014). Entretanto, diferentemente do contexto da formação Irati onde um vasto oceano se encaminhava para o fim, o registro da Fm Codó está associado com as primeiras ingressões marinhas do Cretáceo no contexto de abertura do oceano Atlântico Sul (ARAI, 2014). Com isso, as ingressões marinhas, ao atingir áreas continentais, geraram golfos que experimentaram momento de hipersalinidade. Tal contexto fica claro quando analisamos o registro correlato em tempo (andar Alagoas) à Fm. Codó das bacias de Campos e Santos onde depósitos de quase 2 km de sal são encontrados.

Portanto, para analisar se os mecanismos controladores da acumulação e preservação da matéria orgânica são capazes de gerar respostas biogeoquímicas similares em ambientes hipersalinos de idades diferentes (Permiano na Bacia do Paraná e no Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba) apresentamos aqui um estudo geoquímico detalhado de dois furos stratigráficos de cada bacia utilizando dados de Carbono orgânico total (COT), Pirólise Rock-Eval, isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e isótopos estáveis de nitrogênio total ($\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$). Reconstruções tectônicas regionais para considerar o contexto paleogeográfico também foram utilizadas para avaliar interpretações e discutir os dados em um cenário mais amplo. Adicionalmente, para um dos registros do Permiano, foi identificado a presença de depósitos vulcanoclásticos que permitiu a aplicação da técnica de geocronologia U-Pb gerando uma idade precisa do registro estudado na Bacia do Paraná. textual do trabalho.

1 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho consiste em analisar os principais fatores controladores da acumulação orgânica para os intervalos Permiano da Bacia do Paraná e Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba, avaliando, através de biomarcadores, as comunidades algais e microbiais e correlacionando-as com as principais excursões isotópicas $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$.

Os objetivos específicos foram: Para o Permiano da Bacia do Paraná, realizar a integração dos resultados geoquímicos, geocronológicos e modelos paleogeográficos, gerados no *software* Gplates, com o intuito de avaliar a resposta do ecossistema à evolução e desaparecimento do mar “Irati-Whitehill”, explorando e identificando a biota predominante nos momentos de aumento de salinidade. Nesse sentido, serão discutidos os dados gerados no presente estudo (COT, pirólise Rock-Eval, biomarcadores, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$), interpretando a evolução do ambiente deposicional da Fm. Irati discutindo e integrando com dados disponíveis, na literatura, para o registro Africano da Bacia de Karoo (Formação Whitehill). Nesse sentido, tendo em vista os dados inéditos de isótopos de nitrogênio apresentados no presente estudo para a Formação Irati e os dados já existentes para essa técnica para o registro equivalente na Bacia de Karoo, objetiva-se aqui apresentar uma discussão inédita à nível regional sobre o ciclo do nitrogênio no Mar “Irati-Whitehill”.

-Para o Registro Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba, objetiva-se utilizar as técnicas de COT, pirólise Rock-Eval, biomarcadores, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ para explorar as variações ambientais ocorridas no paleambiente, identificando e caracterizando os períodos de maior salinidade. Tendo em vista trabalhos anteriores que levantam a possibilidade da expressão de registros anóxicos globais na Fm. Codó, objetiva-se avaliar a correlação de eventos isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) observados no registro sedimentar da Formação Codó com o registro $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ preservados em seções internacionais bem calibradas em termos bioestratigráficos. Por fim, levando se em conta o contexto regional geológico do Brasil durante o Aptiano-Albiano, onde grandes depósitos de sal foram gerados, será abordado a possível correlação entre a evolução ambiental e inferida para a Fm. Codó e a evolução ambiental observada para as Bacias de Campos e Santos no contexto paleogeográfico das primeiras ingressões marinhas Cretáceas no Gondwana.

2 JUSTIFICATIVA

Ambientes hipersalinos vêm cada vez mais sendo explorados buscando-se ampliar o conhecimento sobre qual é o limite da ocorrência de vida, principalmente na busca de análogos para ambientes extraterrestres. Entretanto, a evidência de vida nesses ambientes nem sempre está preservada como fósseis morfológicos ou icnofósseis mas pode-se ser acessada sob a ótica molecular através do estudo da matéria orgânica (biomarcadores). Assim, a hipótese aqui definida é que os horizontes orgânicos sedimentares da Terra onde crises salinas são registradas permitem, portanto, explorar a resposta do ecossistema pretérito à condições de estresse ambiental, utilizando moléculas fósseis (biomarcadores) e isótopos estáveis.

No âmbito do registro Permiano da Bacia do Paraná (Fm. Irati), ainda que existam discussões à respeito da influência marinha, é consenso que momentos de hipersalinidade ocorreram e podem ser identificados e caracterizados à nível intra e interbacinal. Com isso, além de ser possível utilizar o registro preservado para acessar moléculas orgânicas preservadas e suas possíveis precursoras durante momentos de estresse ambiental, é possível discutir as possíveis causas por trás de um episódio em grande escala de aumento de salinidade. Também é ponderado aqui que, a geração de dados de isótopos estáveis de nitrogênio, permitirá uma análise inédita paleoambiental do ciclo do nitrogênio para a Fm. Irati, tendo em vista que não existem ainda registros $\delta^{15}\text{N}$ de qualquer natureza para as rochas dessa formação.

O estudo da Fm. Codó permitirá, também, utilizar o registro preservado para acessar moléculas orgânicas preservadas e suas possíveis precursoras durante momentos de estresse ambiental. Adicionalmente, a sua correlação temporal e a sua localização espacial tornam tal registro peça chave no entendimento da dinâmica paleogeográfica que originou as rochas salíferas que ocorrem acima de grandes reservas de óleo nas Bacias de Campos e Santos.

3 ASPECTOS GEOLÓGICOS GERAIS DOS REGISTROS DOS AMBIENTES HIPERSALINOS ESTUDADOS

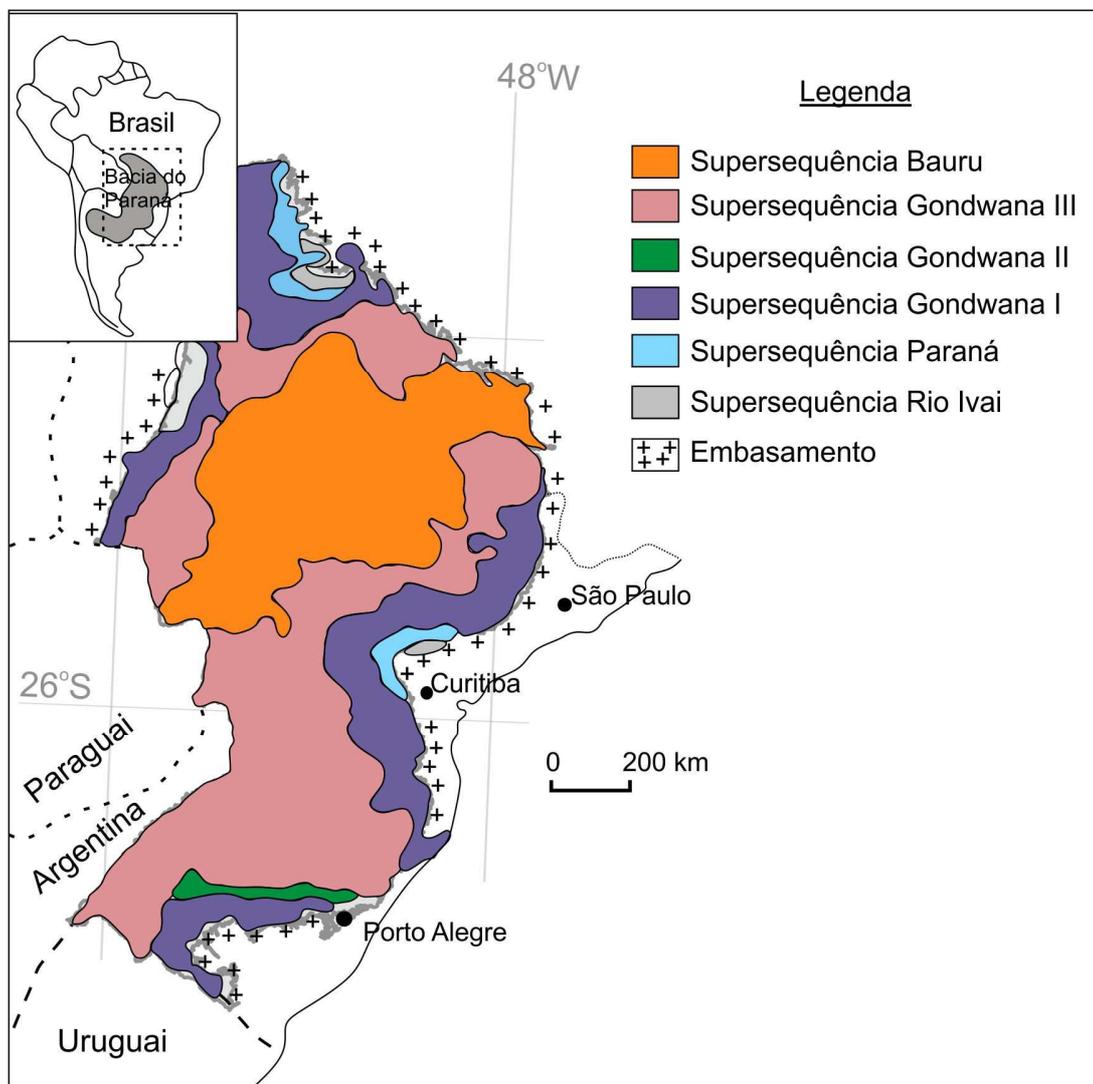
3.1 A Bacia do Paraná

A bacia intracratônica do Paraná (Figura 1) compreende uma área de aproximadamente 1,5 milhão de km² de extensão distribuída na América do Sul, mais especificamente nas porções do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai (MILANI, 1997). A sua geometria apresenta uma feição ovalada com *trend* principal N-S sendo o contorno atual definido por limites erosivos resultante dos significativos eventos geotectônicos que afetaram o continente sul-americano a partir do Mesozoico (MILANI, 1997).

MILANI (1997) agrupou o registro estratigráfico da Bacia do Paraná em seis supersequências que apresentam intervalo temporal de algumas dezenas de milhões de anos de duração individualizados por superfícies de discordância de caráter regional: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (Figura 2). A sedimentação inicial da Supersequência Rio Ivaí da Bacia do Paraná, segundo FÚLFARO et al (1982), teria sido controlada por aulacógenos tardios herdados do Eopaleozoico de direção NW-SE. Tais depressões teriam sido formadas ao final da cratonização da faixa de dobramentos da região sul e sudeste, sendo, portanto, proposta uma subsidência mecânica como mecanismo inicial de formação da Bacia.

A proposta de ZALAN et al (1990) associa a origem da Bacia do Paraná a um processo de resfriamento litosférico de uma região anormalmente aquecida durante o Ciclo Brasileiro apesar de os autores não descartarem a possibilidade de um período inicial de estiramento crustal como mecanismo de subsidência da Baía do Paraná. Entretanto, a hipótese de um grande rifte precursor que explicasse a origem da bacia por evento de estiramento litosférico não parece pertinente para SOARES (1991) que sugere um mecanismo de flexura litosférica onde o abatimento precoce de blocos teria condicionado a formação de grábens, acomodando o primeiro ciclo cratônico da Bacia (Neo-Ordoviciano)

Figura 1-Mapa da Bacia do Paraná com a distribuição dos registros das supersequências reconhecidas por MILANI (1997)

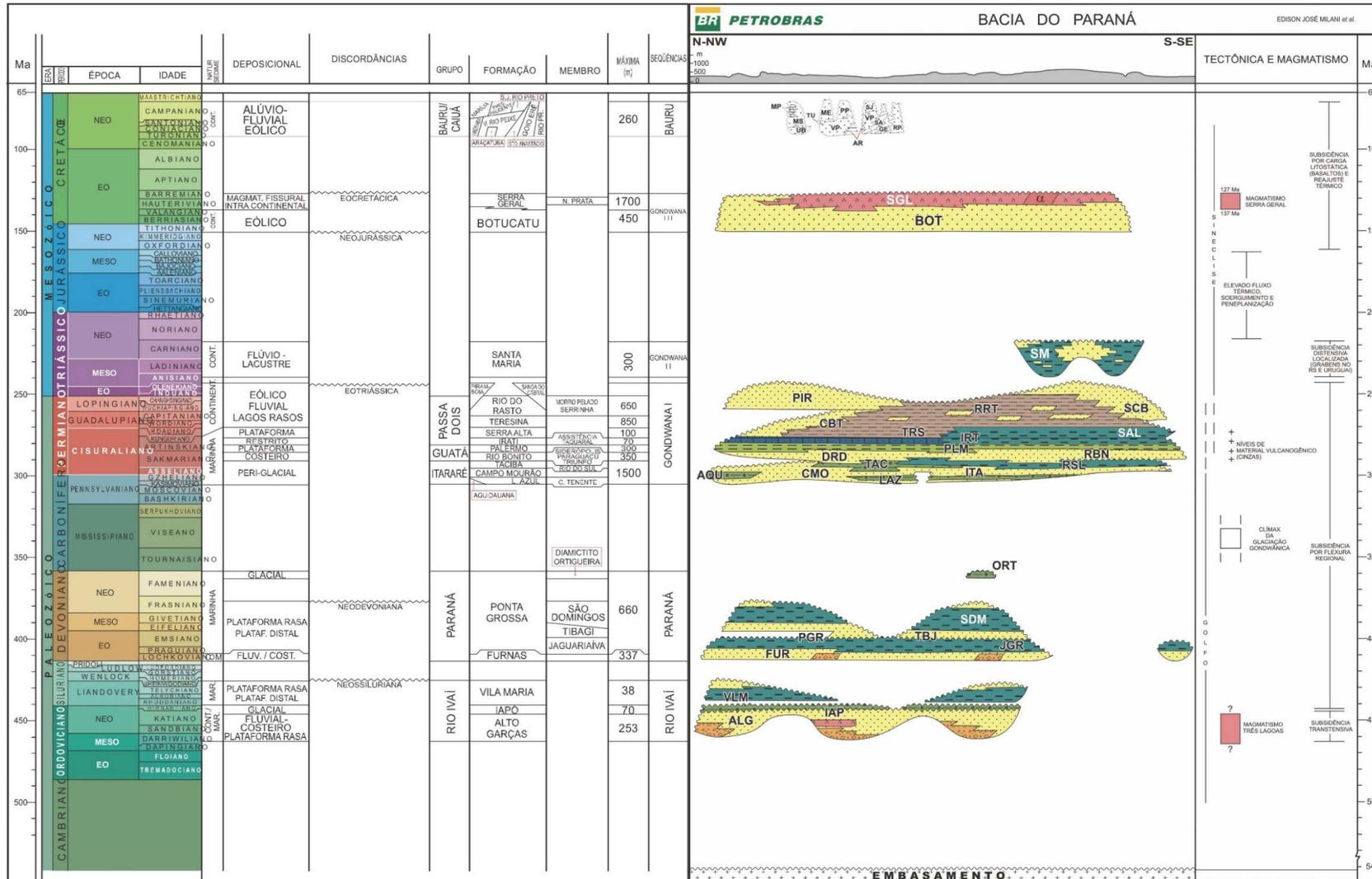


Legenda: Mapa da Bacia do Paraná com a distribuição dos registros das supersequências Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) reconhecidas por MILANI (1997).

Fonte: Modificado de MILANI (2004)

Para MILANI (1997), a origem do depocentro inicial deposicional da bacia do Paraná é associada com a reativação, a partir de eventos colisionais, de zonas de fraqueza do embasamento (arcabouço brasileiro). Nesse sentido, MILANI (1997) e MILANI & RAMOS (1998) defendem um mecanismo de natureza essencialmente mecânica para a subsidência inicial da bacia. O contexto tectônico da margem sul do Gondwana durante o

Fanerozoico teria sido marcado por sucessivos eventos colisionais resultantes da interação entre o paleocontinente e a litosfera oceânica do Panthalassa (MILANI & de WIT, 2008). Desta forma, a orogenia Oclóyica (Neo-Ordoviciano) teria induzido a subsidência inicial da bacia sob a forma de depocentros transtensivos alongados na direção SW-NE.



Legenda: Carta estratigráfica da Bacia sedimentar intracratônica do Paraná. A legenda das abreviações (e.g ALG, IAP, VLM) são apresentadas na própria carta e se referem as formações da Bacia.
 Fonte: MILANI et al (2007)

3.1.1 O Registro do mar Irati-Whitehill na Bacia do Paraná

O registro do mar Irati-Whitehill na Bacia do Paraná é representado pela Fm. Irati (Supersequência Gonwana I- Figura 2). A origem e a evolução do mar Irati-Whitehill estão relacionadas ao contexto tectônico do sul do Gondwana e às variações climáticas associadas à transição de um cenário glacial (Carbonífero) para um contexto *greenhouse* (Triássico). A história geodinâmica da margem sul do Gondwana, como uma zona de convergência de longa duração com pelo menos cinco episódios de eventos orogênicos, resultou em um enorme espaço deposicional intracratônico no interior do Gondwana durante o Fanerozoico. Alguns desses depocentros são interpretados como resultantes de tectônica flexural e subsidência dinâmica (por exemplo, Bacia do Paraná), enquanto outros são reconhecidos como parte de um extenso sistema de *foreland* ao longo da margem sul do Gondwana (por exemplo, a Bacia de Tarija na Bolívia, e Paganzo e Sauce Grande na Argentina) (MILANI & De WIT, 2008).

A convergência marginal, associada à subducção da crosta oceânica do oceano Panthalassa abaixo do sul do Gondwana, também foi responsável pela criação de bacias *foreland retroarc*, como a Bacia de Karoo na África do Sul. O modelo da bacia *retroarc-foreland* é evidenciado pelas províncias flexurais *foredeep*, *forebulge* e *back-bulge*, que também estão associadas com o soerguimento do Cape Fold Belt que começou durante o Mesopermiano (CATUNEANU et al., 2005; MILANI & De WIT, 2008).

Ao mesmo tempo, o final do Paleozoico foi um momento chave na história da Terra com evidências geológicas de uma mudança climática de longo prazo partindo de condições glaciais durante o Mesocarbonífero para climas áridos em direção ao Triássico (GASTALDO et al., 1996) sendo essa evolução claramente preservada no registro estratigráfico das bacias do Paraná e do Karoo. Após o estabelecimento das condições glaciais durante o Carbonífero, como evidenciado pelos depósitos glaciais dos grupos Itararé e Dwyka (bacias do Paraná e Karoo, respectivamente), sucedeu-se um período de rápido degelo seguido no (Eopermiano). O derretimento das coberturas glaciais resultou em um mar epicontinental pós-glacial que atingiu a inundação máxima durante o Permiano

inferior, quando o mar pode ter se conectado ao oceano Panthalassa, adjacente ao Gondwana (MILANI e DE WIT, 2008).

Na Bacia do Paraná, o registro desse mar está associado à Fm Irati, que recobre o registro marinho da Fm de Palermo (QUADROS, 2002) e está subjacente aos depósitos não marinhos da Serra Alta Fm. (NEREGATO, 2005). As rochas de Fm Irati também diferem das formações Palermo e Serra Alta por serem estratos lateralmente extensos enriquecidos em matéria orgânica onde o teor de carbono orgânico total (COT) pode chegar a 26%. O enriquecimento orgânico significativamente superior da Fm. Irati quando comparado com a Fm. Palermo é atribuído a processos de estratificação do corpo da água eficientes, gerando condições de anoxia. Tais processos não teriam acontecido em momento de máximo batimétrico (Fm. Palermo, superfície de inundação máxima) que temporalmente é correlacionável com o mínimo eustático, evidenciando uma ausência de ciclos globais controladores e sugerindo possível controle associado a geodinâmica compressiva (ARAÚJO, 2001; VAIL et al., 1997).

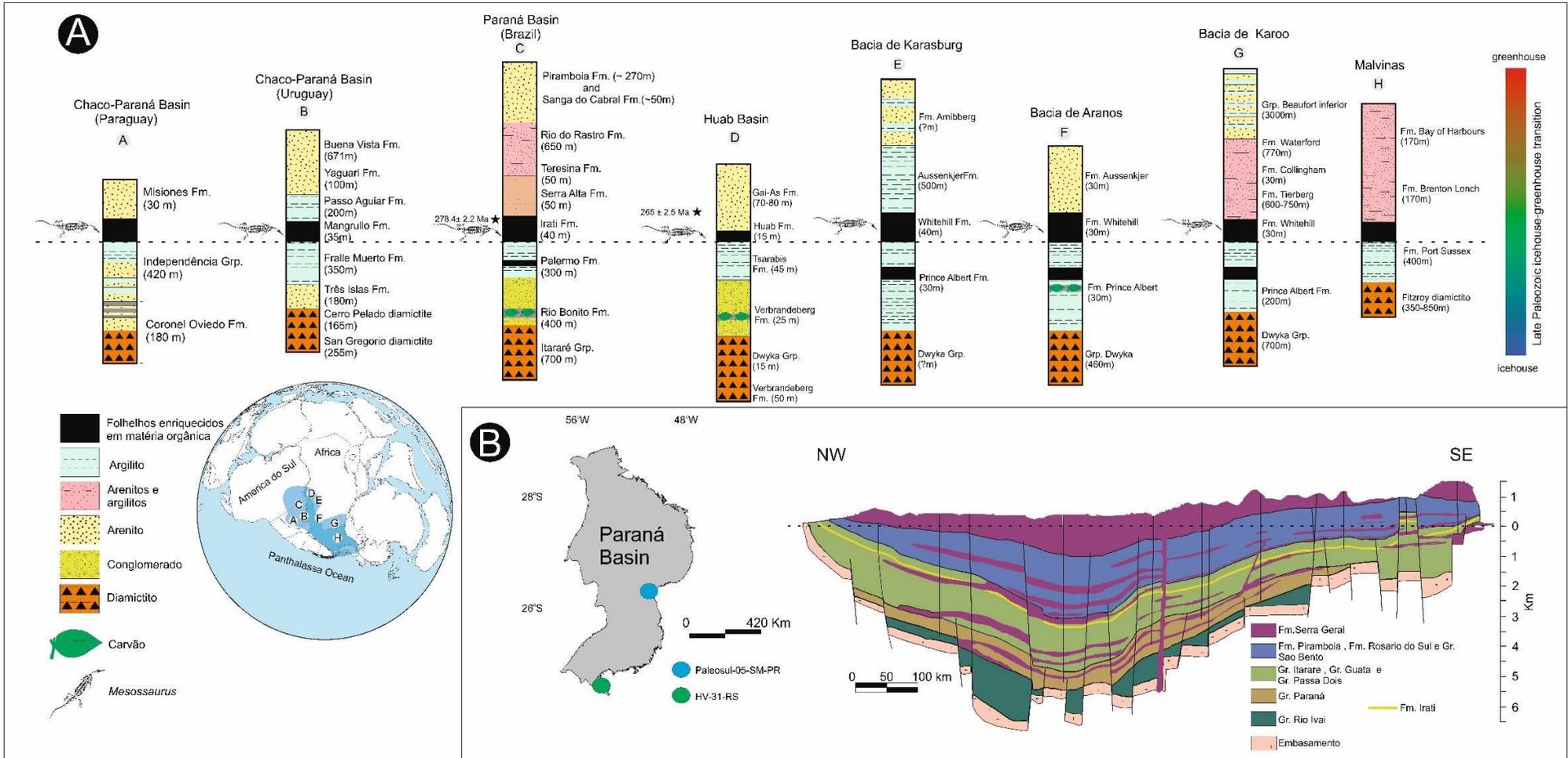
O registro estratigráfico da Formação Irati é dividido em dois Membros: Um membro siliciclástico inferior composto principalmente de folhelhos (Membro Taquaral) e um membro carbonático superior composto principalmente por rochas ricas em matéria orgânicas intercaladas com calcário (Membro Assistência). O fóssil endêmico *Mesosaurus* é geralmente encontrado no Membro Assistência e permite a correlação interbaciaal entre os depósitos do Permiano inferior da Bacia do Paraná e outros remanescentes do mar Irati-Whitehill, onde ocorre o *Mesosaurus* (Figura 3). O fóssil também é observado nas Formações San Miguel. (Bacia do Chaco-Paraná), Whitehill (Main Karoo Basin, Karasburg Basin e Aranos Basin), e Huab (Huab Basin), sendo usado como um marcador para a extensão do mar Irati-Whitehill (OELOFSEN, 1981; OELOFSEN & ARAÚJO, 1983; 1993; FILIPPI et al., 2001; WERNER, 2006) (Figura 3). Mesmo sem o registro fóssil de mesossaurídeo, a composição isotópica distinta e a natureza rica em hidrogênio da matéria orgânica associada aos depósitos Irati-Whitehill permitem seu reconhecimento e correlação interbaciaal, conforme demonstrado a associação do *Black Rock Member*, das Ilhas Malvinas, como um depósito Irati-Whitehill (FAURE & COLE, 1999).

A controvérsia em torno da influência e de pontos de conexões marinhas com o oceano Panthalássico já foi debatida por OELOFSEN (1981), LAVINA (1991), FAURE &

COLE (1999) e ARAÚJO (2001). De fato, FAURE & COLE (1999) advogam que o corpo aquoso de cerca de 5 milhões de km² seria exclusivamente lacustre e sem nenhuma influência marinha. Os autores, entretanto, apesar de apresentarem valiosas contribuições científicas, trabalharam com um número muito limitado de amostras e não levaram em conta trabalhos anteriores que já apresentavam evidências de fósseis geoquímicos marinhos no registro Irati. Para essa formação, SUMMONS et al. (1992) já haviam reportado a presença dos C₃₀ esteranos (24-*n*-propilcolestanos), sintetizados por algas marinhas crisófitas, da ordem das *Sarcinochrysidales* (MOLDOWAN et al, 1985, MOLDOWAN et al, 1990). A avaliação em torno da área de extensão do registro sedimentar, e por consequência a área do mar Irati-Whitehill, já é objeto de reflexão tendo em vista que hoje, o maior lago do mundo (*Lake Superior-Canadá*) apresenta área de cerca de 82.000 km², o que é aproximadamente 61 vezes menor, em área, do que o estimado para o mar Irati-Whitehill.

Nesse sentido, os modelos de OELOFSEN (1981), LAVINA (1991) e ARAÚJO (2001), que admitem conexões com o oceano, parecem mais plausíveis para explicar o registro observado. Segundo LAVINA (1991), tais conexões seriam a partir da Bacia Central Patagônica, ou ainda pela Bacia de Calingasta-Uspallata e a borda oeste da Bacia de Karoo (Figura 4). Já ARAÚJO (2001) advoga que a conexão através do bordo sudoeste da Bacia de Karoo seria a alternativa mais plausível pressupondo-se a comunicação por um braço de mar adentrando através da junção entre a América do Sul e África conforme também advogado por OELOFSEN (1981).

Figura 3- Colunas litoestratigráficas esquemáticas para depósitos associados ao mar "Irati-Whitehill".

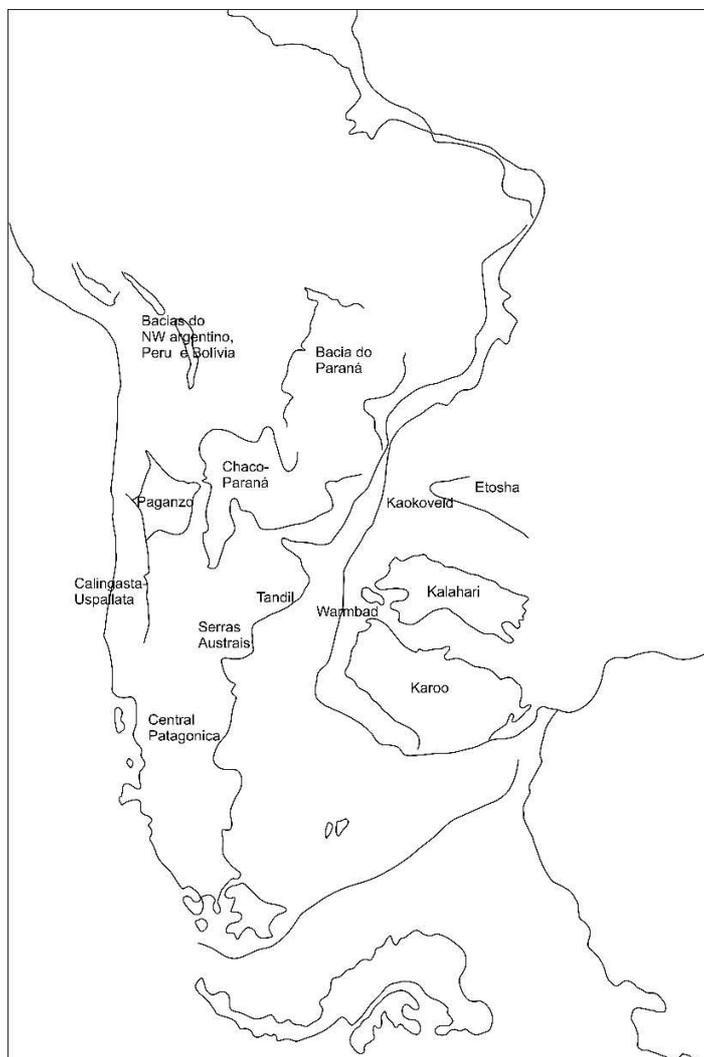


Legenda- Na figura A observam-se as colunas litoestratigráficas esquemáticas para depósitos associados ao mar "Irati-Whitehill" (fácies ricas em matéria orgânica onde encontra-se o fóssil *mesosaurus*). Em B temos o mapa da Bacia do Paraná e um uma seção esquemática estratigráfica da Bacia do Paraná com a localização, na bacia, dos furos estratigráficos estudados (furo Paleosul-05-SM-PR, círculo azul; furo HV-31-RS, círculo verde).

Nota: É interessante notar as similaridades na evolução do registro litoestratigráfico que refletem a transição de uma condição *icehouse-greenhouse* mas também o contexto geodinâmico compressivo.

Fonte: A- O autor e B- modificado de Milani & Zalán (1998).

Figura 4- Mapa paleogeográfico para o Kunguriano da Bacia do Paraná



Legenda: Mapa paleogeográfico para o Kunguriano da Bacia do Paraná proposto por LAVINA (1991).

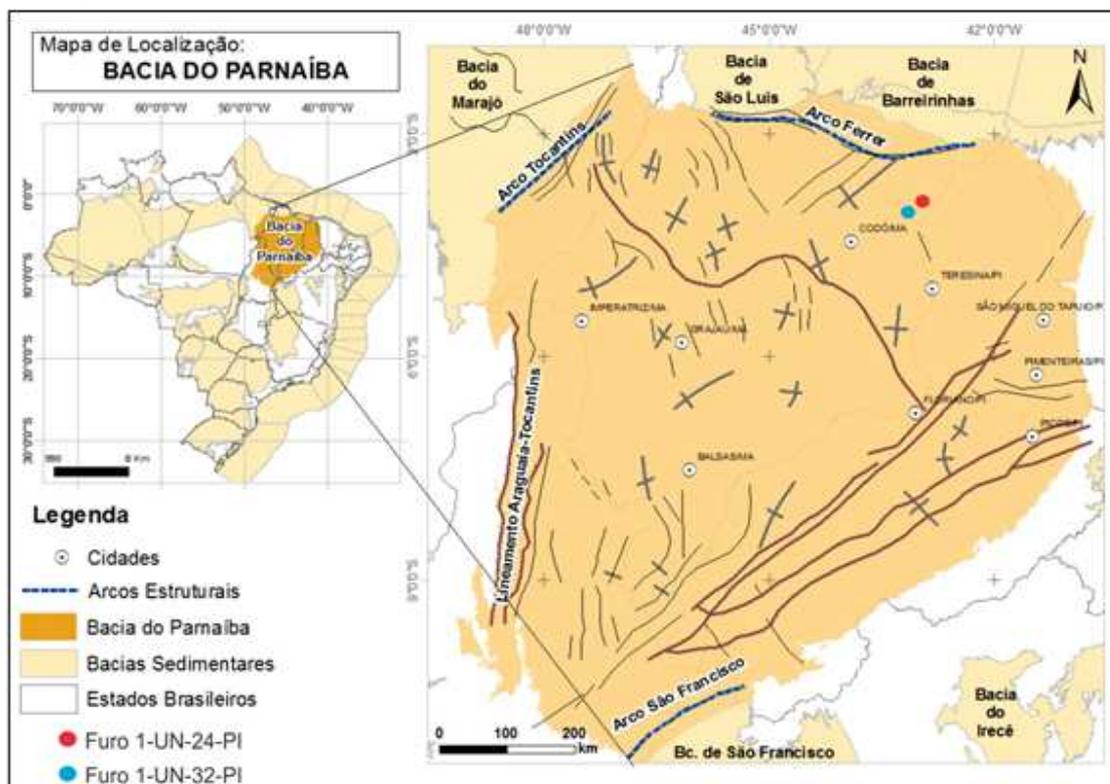
Nota: Segundo LAVINA (1991) tais conexões seriam a partir da Bacia Central Patagônica, ou ainda pela Bacia de Calingasta-Uspallata e a borda oeste da Bacia de Karoo. O modelo posterior proposto por FAURE & COLE (1999) exclui a interpretação de uma conexão marinha sugerindo que as rochas teriam sido depositadas em um contexto lacustre onde o maior *bloom* microbial da história geológica teria sido responsável pela deposição das rochas ricas em material orgânico do ambiente Irati-Whitehill.

Fonte: Digitalizado e vetorizado a partir de LAVINA (1991).

3.2 Bacia do Parnaíba

A Bacia do Parnaíba, situada no nordeste e norte do Brasil, tem uma área de aproximadamente 600.000 km² e é classificada como uma bacia de intracratônica Paleozoica, limitada ao norte pelo Arco de Ferrer-Urbano, a leste pela Falha Tauá, ao sudeste pelo Lineamento Senador Pompeu, a oeste pelo Lineamento Tocantins-Araguaia, e a noroeste pelo Arco Tocantins (VAZ et al., 2007). Estruturas grabeniformes provavelmente precederam e condicionaram o depocentro deposicional inicial da bacia que, durante o Cretáceo, se deslocou da região central para o norte e noroeste como reflexo da ruptura do Gondwana (Figura 5) (VAZ et al., 2007; CASTRO et al, 2014).

Figura 5-Mapa da Bacia do Parnaíba com as principais estruturas geológicas e a localização dos furos estratigráficos estudados



Legenda: Mapa da Bacia do Parnaíba com as principais estruturas geológicas e a localização dos furos estratigráficos estudados.

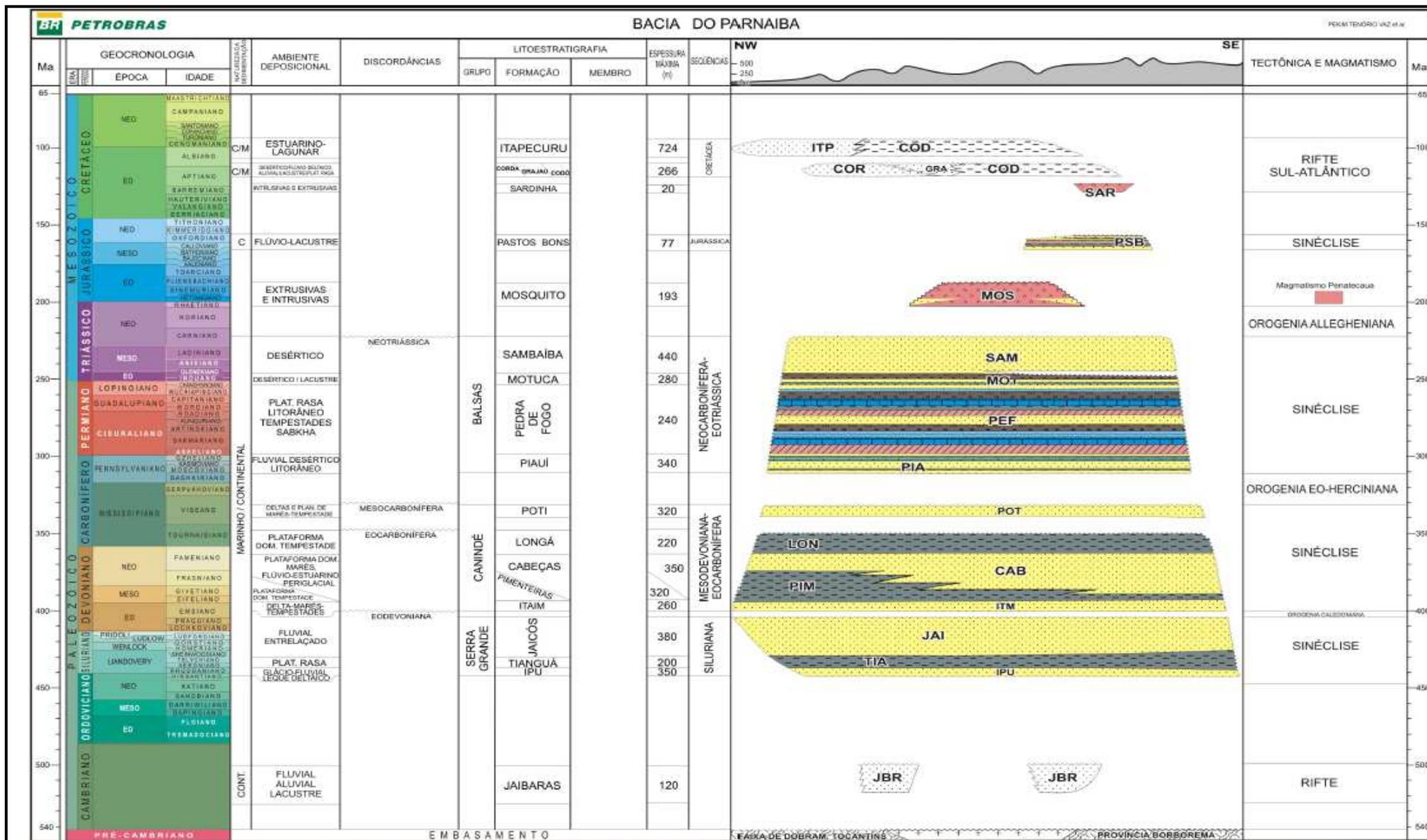
Nota: A Bacia sedimentar do Parnaíba abrange, principalmente, grande área do Nordeste brasileiro. Os furos estratigráficos estudados (furo 1-UN-24-PI, círculo vermelho; furo 1-UN-32-PI, círculo azul) foram perfurados próximos à cidade de Coelho Neto-MA.

Fonte: O autor, 2021.

3.3.1 O Ambiente hipersalino Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba (Fm. Codó) e as primeiras ingressões marinhas no Gondwana durante o Cretáceo

A paleorreconstrução dos ambientes Aptiano-Albiano (biozona local de ostracodes NRT-011-Andar Alagoas) (POROPAT & COLIN,2012), está intimamente relacionada ao desenvolvimento inicial do proto Oceano Atlântico (figura 6). Nesta época, na margem equatorial brasileira, ambientes aquáticos hipersalinos restritos foram eventualmente inundados por ingressões marinhas que influenciaram a dinâmica e sedimentação dos ecossistemas continentais. As regiões paleo-continentais do Nordeste do Brasil, hoje geograficamente referidas como Parnaíba, Araripe, São Luís e Sergipe-Alagoas, contêm sedimentos Cretáceos depositados por extensos ambientes aquáticos que estiveram, eventualmente, conectados ao mar de Tethys (BAGNI, 2010). As invasões também influenciaram o interior de áreas mais ao sul, como as bacias de Santos e Campos, que eram ambientes alcalinos restritos que se formaram simultaneamente durante a fase rifte (carbonatos lacustres) e posteriormente, com as ingressões marinhas e intensa precipitação, evoluíram para grandes ambientes salíferos deixando um registro, em algumas ocorrências, de até 2 km de sal (principalmente cloretos).

Figura 6- Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba



Legenda: carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba. A supersequência cretácea (indicada pela seta azul) agrupa as formações Corda (COR), Grajaú (GRA), Codó (COD) e Itapecuru (ITP). Fonte: VAZ et al. (2007).

Nas bacias do nordeste, os depósitos de evaporito são compostos principalmente de anidritas e gipsitas que precipitaram das águas marinhas e geralmente não apresentam mais de 30 metros de espessura. O modelo proposto por ARAI (2014) (Figura 07) sugere que as incursões marinhas Aptianas, que teriam ocorrido a partir da Bacia de São Luís e atingido as bacias continentais e marginais brasileiras, se deram por meio de três rotas distintas: via Bacia do Parnaíba, atingindo ao sul a Bacia do São Francisco; via do Parnaíba-Araripe, atingindo a Bacia de Santos; e via Bacia de São Luís, atingindo a Bacia Potiguar.

Figura 7-Modelo paleogeográfico proposto para o intervalo Aptiano-Albiano



Legenda- Modelo paleogeográfico proposto para o intervalo Aptiano-Albiano proposto por ARAI (2014).

Nota: A paleogeografia proposta por Arai (2014) propõe que as primeiras ingressões marinhas conectaram as Bacias de São Luís, Araripe, Sergipe e Almada. As águas tetianas teriam chegado às bacias da margem continental através do “seaway” que atravessava a atual região Nordeste do Brasil, deixando seu registro nas bacias de São Luís (Formação Codó), Parnaíba (Formação Codó), Araripe (Formação Santana), Tucano (Formação Marizal), Sergipe (Formação Riachuelo) e Camamu (Formação Algodões). Depósitos do pré-sal em roxo.

Fonte: ARAI (2014)

No entanto, essas rotas marinhas interiores ainda são controversas. Não foram encontrados vestígios do mar epicontinental entre a Bacia do Parnaíba e Araripe nem entre a Bacia do Parnaíba e Bacia do São Francisco. Além disso, Amaral et al. (2019) sugerem que as ingressões marinhas ocorreram a partir de drenagens existentes que interligavam as bacias nordestinas. Nesse sentido, o principal ponto em aberto é a ausência de resquícios do mar epicontinental nas bacias entre Potiguar e Araripe (Bacias de Iguatu e Rio do Peixe).

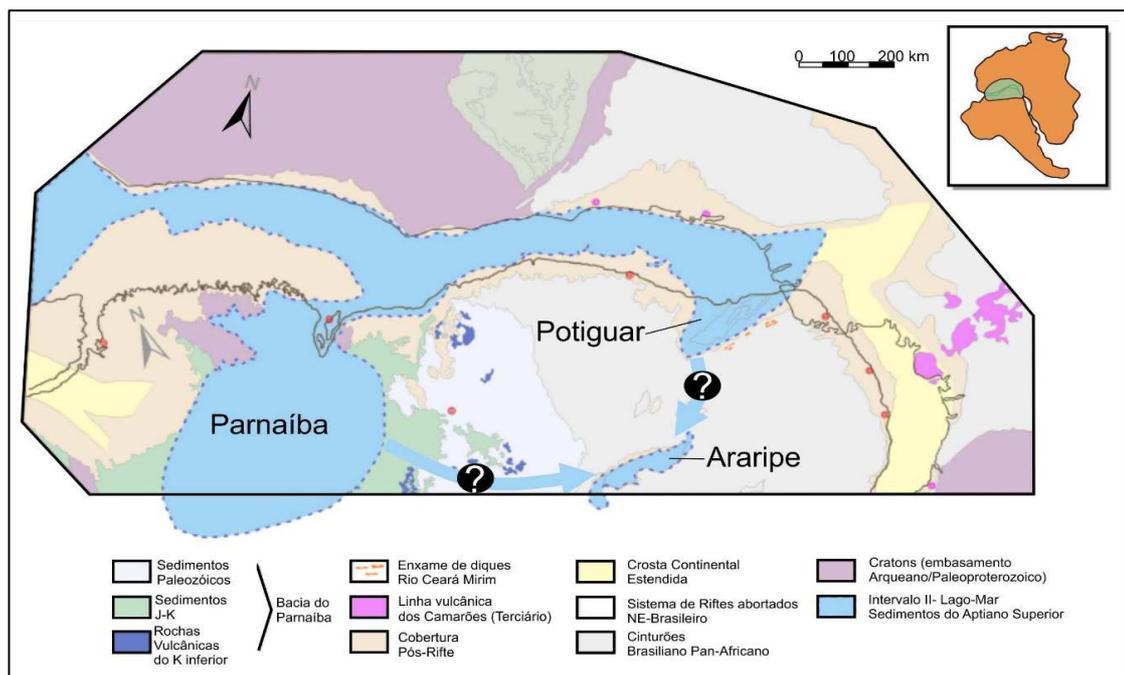
Na Bacia do Parnaíba, registros desse mar epicontinental podem ser encontrados na Formação Codó, que é composta por folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita, arenito e frequentes camadas de sílex e estromatólitos (figura 6) (VAZ et al., 2007; ZALÁN et al., 2007). Em termos de idade, o registro da Formação Codó está associado ao palinozona P-270, característica da espécie *Sergipea Variverrucata*, cuja ocorrência, segundo RegalI & Santos (1999), é restrita ao Aptiano superior. Além disso, a extinção desta espécie é usada como um marcador regional para o limite Aptiano superior-Albiano inferior nas bacias do nordeste brasileiro (DINO, 1992). Na Bacia do Parnaíba, essa extinção está associada ao nível de enriquecimento orgânico registrado na Formação Codó, onde o teor de COT atinge valores superiores a 10% (ANTONIOLI, 2001; RODRIGUES, 2005).

MESNER & WOLDRIGE (1964) descreveram o ambiente deposicional da Formação Codó como lacustre com ciclos evaporíticos e incursões marinhas. Porém, a partir da caracterização faciológica e ausência de fauna marinha nos afloramentos do entorno da cidade de Codó, PAZ et al. (2005) propuseram que a Formação Codó foi depositada em um cenário estritamente lacustre. Essa interpretação também foi proposta por BAHNIUK et al (2015) com base em análises faciológicas e geoquímicas de estromatólitos de um mesmo sítio na Formação Codó estudados por PAZ et al. (2005).

No entanto, evidências paleontológicas, como a presença de gastrópodes da família *Cassiopidae* (PEREIRA et al., 2016) peixes (MAISEY, 2000; LINDOSO et al., 2016), dinoflagelados marinhos da ecozona *Subtilisphaera* (ANTONIOLI, 2001; ARAI, 2014) e evidência geoquímica para algas marinhas crisófitas da ordem *Sarcinochrysidales* (C₃₀ esterano) (MOLDOWAN et al., 1985) apoiam o modelo que sugere a ocorrência de fases de conexão com o mar (RODRIGUES, 1995; 2005; BASTOS et al., 2014; SOUSA et al., 2019). Diante da dicotomia paleoambiental, BAGNI (2010) propôs que as ingressões marinhas teriam gerado ambientes de Lago-Mar (Figura 08) e que tais ingressões marinhas

seriam resultantes de eventos globais de anoxia associados ao evento anóxico 1b (*OAE 1b*) que ocorreu no limite Aptiano-Albiano. Posteriormente, BASTOS et al. (2020) confirmaram a expressão de tal evento no registro da Fm. Codó.

Figura 8-Reconstrução paleogeográfica do Aptiano-Albiano do Nordeste Brasileiro proposta por Bagni (2010)



Legenda - Contexto tectônico e reconstrução paleogeográfica do Aptiano-Albiano do Nordeste Brasileiro proposta por Bagni (2010) mostrando uma rota alternativa de ingresso marinha.

Nota: Segundo BAGNI (2010), o evento marinho transgressivo controlou toda a sedimentação no nordeste durante o Neoptiano-Eoalbiano. O autor caracteriza os ambientes, durante a sedimentação marinha, como “Lago-Mar” e advoga que tais eventos marinhos, responsáveis pela geração de folhelhos pretos nas bacias do nordeste, podem ser correlacionados com o evento global de anoxia oceânica *OAE 1b* eventuais conexões com o mar foram responsáveis por gerar processos de estratificação da coluna d’água e favorecer a preservação da matéria orgânica.

Fonte: Modificado de BAGNI (2010).

Tendo em vista as evidências de organismos marinhos, assume-se aqui que o contexto deposicional para a Formação Codó ocorreu como uma massa de água restrita com períodos de hipersalinidade e conexões com o mar (períodos do golfo), onde entradas de água de menor salinidade possivelmente induziram a estratificação da coluna d’água permitindo, assim, a geração de zonas de anoxia e a preservação da matéria orgânica (RODRIGUES, 1995; 2005; BASTOS et al., 2014).

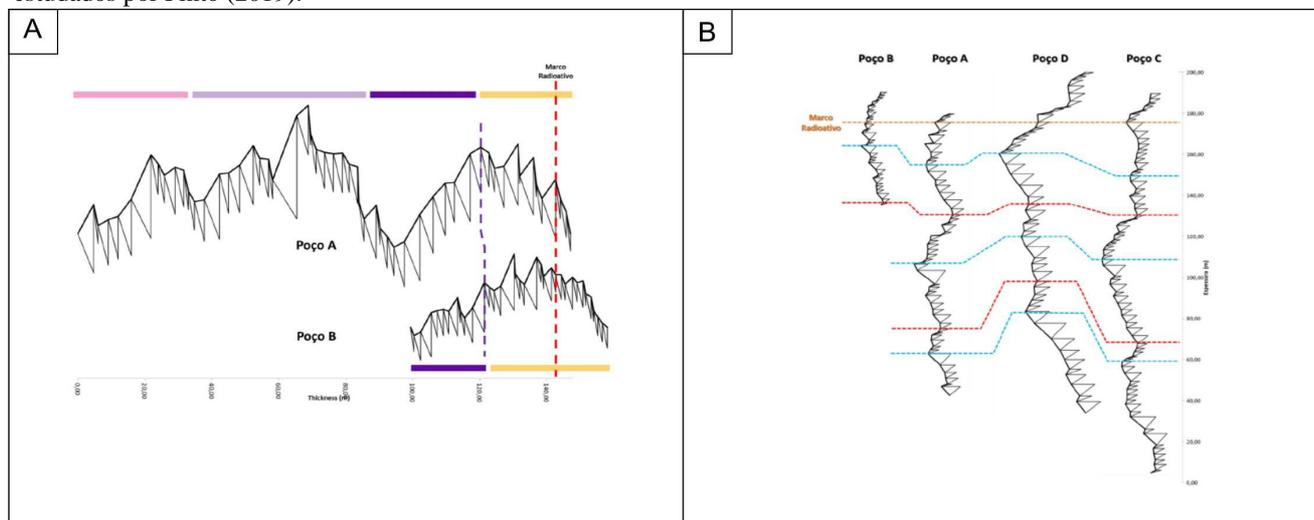
3.4 Primeiras ingressões marinhas na margem continental leste (pré-sal-Bacia de Campos e Santos)

A compreensão do ambiente sedimentar das rochas do pré-sal evoluiu de um conceito de que elas teriam sido depositadas em um ambiente marinho restrito (depósitos do proto-Atlântico Sul) para a compreensão de que provavelmente foram depositadas em um lago hiperalcalino de alta salinidade (SILVA-TELLES et al. 1994; DIAS, 2005 SOUZA et al, 2018). Recentemente, WRIGHT (2020) sugeriu que os carbonatos do pré-sal estivessem relacionados a um sistema de lagos hiper-alcalinos onde carbonatos quimiogênicos teriam sido precipitados. Nesse contexto, o autor sugere que o mecanismo por trás da hiper-alcalinidade poderia estar relacionado com alto influxo de CO₂ que gerariam altas taxas de carbono inorgânico dissolvido, aumento da bioprodutividade e geração da alcalinidade com a produção de argilominerais magnesianos (esmectita magnesiana). O alto influxo de CO₂ estaria relacionado com fontes mantélicas. As conexões marinhas, portanto, resultantes das ingressões ao norte (via Parnaíba-Araripe) passaram a ser associadas mais diretamente com os depósitos de sal em si os quais, segundo PIETZSCH et al. (2018), teriam origem inteiramente marinha.

Contudo, é interessante notar que o ambiente pré-sal das bacias de Campos e Santos possivelmente já apresentavam alguma similaridade. RODRIGUES (1995) e BASTOS et al. (2014) reportaram altas concentrações de biomarcadores de arqueobactérias halofílicas que podem indicar condições de alta salinidade e alcalinidade. BASTOS (2017) reportou valores de isótopos de nitrogênio enriquecidos em ¹⁵N (valores de até 20 ‰) que poderiam expressar processos de fracionamento isotópico que ocorre em condições alcalinas e de alta temperatura (70°C) (LI et al., 2012) (volatilização de NH₃). O processo de volatilização de NH₃ e sua assinatura de fracionamento isotópico associada, são, por exemplo, relacionados com os altos valores de nitrogênio observados para o registro de lagos Arqueanos alcalinos na Austrália (Formação Tumbiana) (STÜEKEN *et al*, 2015). A mesma assinatura e processo é também sugerida para depósitos paleozoicos na China (XIA *et al*, 2020). Recentemente, condições hipersalinas também foram relatadas para o registro pré-sal da Bacia do Araripe (Formação Crato) (VAREJÃO *et al*, 2020).

Ao Sul, PINTO (2019) encontrou indícios de que a sedimentação carbonática do pré-sal (bacias de Campos e Santos) nos quatro poços estudados pelo autor, ocorreram de forma concomitante. A partir da identificação e associação das fácies sedimentares, Pinto (2019) definiu ciclos de raseamento ascendente, baseado no empilhamento vertical das fácies. A variação de espessuras dos ciclos indicou, segundo o autor, seis momentos de criação ou extinção de espaço de acomodação nos quatro poços ilustrados por Fischer-plots, abaixo do marco radioativo utilizado como datum (Figura 09). PINTO (2019) pondera que é possível, apesar da distância e do contexto paleomorfológico, que os altos estruturais onde os quatro poços estão localizados estariam interligados por um mesmo corpo d'água no intervalo estudado do Andar Alagoas. Como *datum* regional, o autor utilizou um marco radioativo com pico de urânio na razão Th/U. Assim, a cronocorrelação entre os eventos de variação hidrológica a grande distância poderia indicar que as ingressões marinhas vindo do Norte (via Parnaíba-Araripe)(Figura 07) já poderiam influenciar a dinâmica das bacias de Campos e Santos anteriormente ao estabelecimento dos depósitos de sal os quais, segundo PIETZSCH *et al*, (2018), teriam origem inteiramente marinha.

Figura 9- Em (A) diagramas de Fischer *Plot* para os poços A e B. Em (B) diagramas de Fischer *Plot* para todos os poços estudados por Pinto (2019).



Legenda- Em (A) diagramas de Fischer *Plot* para os poços A e B. Em (B) diagramas de Fischer *Plot* para todos os poços estudados por PINTO (2019).

Nota: Os poços A e B foram perfurados na Bacia de Campos enquanto os poços C e D, na Bacia de Santos. Destaca-se que os poços A e D distam cerca de 400 km. Os gráficos de fischer-plots são utilizados para mostrar o padrão de empilhamento dos ciclos identificados. A representação gráfica do fischer-plot é dada pelos desvios das espessuras de cada ciclo individualizado em relação à média da espessura dos ciclos de todo o intervalo estudado (FISCHER, 1964; SADLER *et al*, 1993)

Fonte: PINTO (2019)

4 METODOLOGIA

4.1-Descrição sedimentar e coleta de material a ser estudado

O primeiro passo da metodologia empregada no presente estudo consistiu na descrição do material a ser estudado e posterior coleta de material para análise laboratorial. A descrição dos furos de sondagem foi realizada nas litotecas onde estes encontram-se armazenados com exceção do furo Paleosu-05-SM-PR que se encontra em posse da UERJ.

A descrição das rochas foi realizada visando a identificação de litologias e estruturas que pudessem contribuir na construção de um arcabouço interpretativo quando analisadas juntamente com as outras ferramentas empregadas no estudo. Nesse sentido, não é o propósito do presente estudo apresentar um estudo faciológico de detalhe, sendo a análise de alta-resolução, no presente estudo, baseada em ferramentas químicas.

O padrão de coleta utilizado para amostras de furo de sondagem foi, de maneira geral, de 30 em 30 cm. Assim que coletados, todas as amostras são armazenadas em sacos plásticos transparentes devidamente identificados com código pré-definido e profundidade do material coletado.

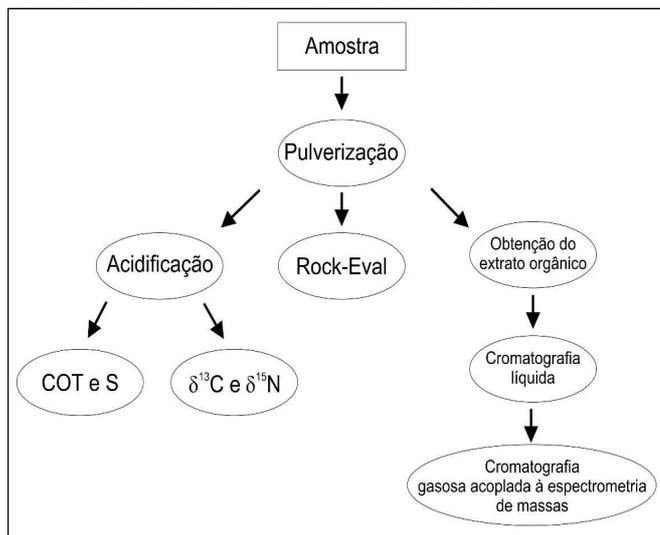
4.2 Métodos analíticos para o estudo da matéria orgânica

4.2.1- Introdução

O protocolo analítico adotado no presente estudo seguiu uma metodologia consagrada que parte de análises de caráter mais geral para análises mais específicas. Nesse sentido, os métodos analíticos empregados no presente estudo foram: análises de quantificação de Carbono Orgânico Total (COT) e enxofre total (S); Pirólise Rock Eval e espectrometria de massas para razão isotópica de carbono e nitrogênio; e cromatografia

gasosa acoplada à espectrometria de massa. O fluxograma (figura 10) descreve a cronologia das etapas metodológicas utilizadas no trabalho.

Figura 10- Fluxograma metodológico



Legenda- O fluxograma com as etapas metodológicas utilizadas no trabalho.

Fonte: O autor, 2021.

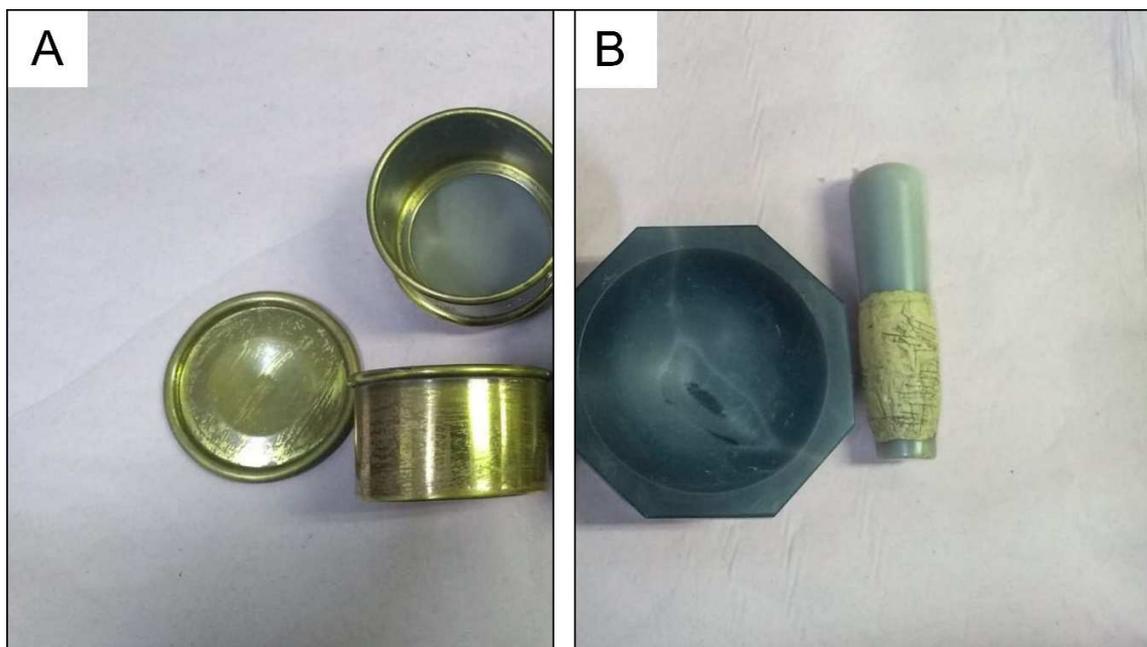
É importante frisar que, para todas as análises, existe um processo comum de preparação de amostras que será descrito inicialmente antes do relato dos processos específicos analíticos em si. Estes serão descritos posteriormente seguindo a ordem das etapas apresentadas no fluxograma (Figura 10).

4.2.2 Preparação das amostras

O primeiro passo anterior a qualquer tipo de análise, considerando-se as amostras de rocha, consiste no processo de trituração e pulverização dessas amostras. Esta etapa é extremamente importante, pois permite uma maior eficiência nos processos subsequentes, aumentando a superfície de contato do material a ser extraído ou analisado.

O processo de pulverização é realizado em um graal de ágata, sendo as amostras pulverizadas e, posteriormente, passadas pela peneira de malha de 80 mesh (0,177 mm) (Figura 11). Cerca de um grama de amostra pulverizada é armazenada em recipientes plásticos devidamente identificados com o nome do furo de sondagem bem como a profundidade da amostra.

Figura 11- Material utilizado para trituração e peneiramento das amostras



Legenda: A- Peneira de 80 mesh que é utilizada no peneiramento de amostras após o processo de trituração das mesmas no graal de ágata (B).

Nota: Esta etapa é extremamente importante, pois permite uma maior eficiência nos processos subsequentes, aumentando a superfície de contato do material a ser extraído ou analisado.

Fonte: O autor, 2021.

Esse um grama de amostra é suficiente para dar sequência ao processo metodológico de análise de COT e S, pirólise Rock Eval e isótopos estáveis. Porém, para a análise de biomarcadores (GC-EM e GC-EM/EM), uma quantidade superior de amostra é necessária (cerca de 30 g). Nesse sentido, para as amostras cuja análise de biomarcadores se mostra importante no arcabouço interpretativo, faz-se necessário uma preparação de uma

quantidade superior, que permita o desenvolvimento das etapas específicas inerentes a essa técnica (discutida adiante).

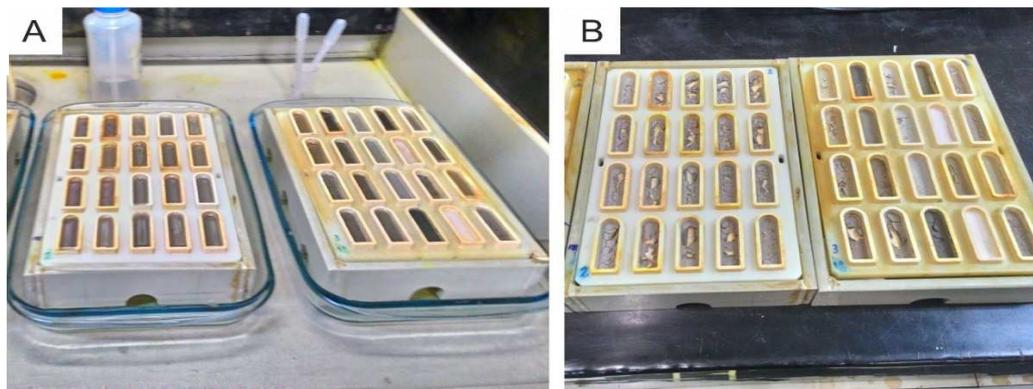
4.2.3 Quantificação do Teor de Carbono Orgânico Total e enxofre total

A quantificação do teor de Carbono Orgânico Total e enxofre total é feita em um analisador elementar com infravermelho Leco-SC632. Para esse tipo de análise, entretanto, uma preparação específica das amostras se faz necessária, visando à eliminação de possíveis carbonatos, que, se presentes, serviriam de fonte de geração inorgânica de carbono (CO₂) para um método que visa somente à quantificação de carbono orgânico.

Foram pesados cerca de 250 mg de amostra em uma barquinha de porcelana porosa (*Ceramic Boats Unglazed 529-203 LECO*) que, em seguida, foi emersa em uma bandeja de vidro (Figura 12) com solução ácida de HCl (50 %) durante 24 horas. Após essa etapa, as amostras são lavadas com água destilada e colocadas para secar em estufa durante 48 horas. Com o completo processo de desidratação das amostras, uma nova pesagem é realizada, sendo possível calcular a quantidade de perda com o ataque ácido, que reflete diretamente o teor de carbonatos presentes na amostra. A diferença entre o peso anterior e o posterior ao ataque ácido é denominada resíduo insolúvel, podendo este, então, ser definido como material resistente ao ataque de HCl (50%).

Com a amostra devidamente livre de fontes inorgânicas de carbono, é possível, então, prosseguir para a determinação de COT e S no analisador elementar. A única função do operador nessa etapa consiste em verificar as condições de funcionamento do equipamento, seguindo o procedimento de uso disponível no laboratório, e, verificando que o equipamento está apto para funcionar, introduzir a barquinha no carrossel de análise e alimentar as tabelas do *software* do equipamento com as massas de cada amostra.

Figura 12-Processo de acidificação das amostras



Legenda- Processo de acidificação das amostras.

Nota: Cerca de 250mg de amostra é pesada em uma barquinha porosa de porcelana que é emersa em uma bandeja de vidro com solução ácida de HCl (50%) durante 24 horas.

Fonte: O autor, 2021.

No analisador Leco SC-632 (Figura 13), antes do procedimento analítico, é necessário calibrar o equipamento utilizando-se um padrão certificado. Para a geração da curva de calibração foi utilizado o padrão *Soil calibration Material* (Part N°502-308-Lot N°1017-2.30% de carbono e 0.031% de enxofre) pesando-se diferentes massas (aprox. 0.05 g; 0,1 g; 0.20 g; 0,30g; 0,40g; 0,50 g; 0,55 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,25 g e 1,50 g) e incluindo, também, 2 brancos (barquinhas vazias). Após a geração da curva de calibração, pode-se iniciar as análises e, como forma de controlar e avaliar os resultados, um padrão certificado é inserido para a análise a cada dez amostras.

A barquinha com a amostra é introduzida em um ambiente de oxigênio puro (99,5%), regulado a 1350° C. A combinação da temperatura do forno e do fluxo de oxigênio fazem com que a amostra entre em combustão. Particularmente, no modelo LECO SC-632, um tubo de injeção borriфа oxigênio diretamente na amostra, tornando o processo de combustão mais eficiente e, conseqüentemente, mais rápido.

Figura 13-Foto do analisador elementar de carbono orgânico e enxofre do LGQM



Legenda- Equipamento LECO-SC632.

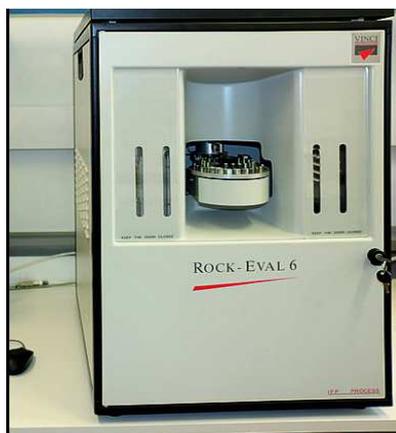
Fonte: O autor, 2021.

Todo o material contido na amostra passa por um processo de oxirredução que permitem a liberação do carbono e o enxofre sob a forma de CO_2 e SO_2 , respectivamente. Do sistema de combustão, os gases fluem através de um tubo de anidrónio para remover a umidade, e passam por um controlador de fluxo. Esse controlador define o fluxo de gases que segue para as células de detecção de infravermelho. Duas células são usadas para cada elemento sendo que a célula de carbono mede a concentração de dióxido de carbono enquanto a de enxofre, mede a concentração de dióxido de enxofre. Um computador com *software* operacional baseado no *Windows Vista* gerencia todos os cálculos quantitativos e salva os dados para acesso futuro pelo operador.

4.2.4 Pirólise Rock – Eval

A pirólise Rock-Eval é um método que permite analisar e caracterizar possíveis rochas geradoras de óleo e gás simulando o processo de evolução térmica em laboratório. Por ser rápida, eficiente e produzir bons resultados a um custo mais baixo, é amplamente utilizada na geoquímica orgânica. As análises de pirólise Rock-Eval no presente estudo seguiram por base os procedimentos descritos por ESPITALIÉ et al (1977), sendo utilizado o equipamento Rock- Eval VI (Figura14).

Figura 14- Equipamento Rock - Eval VI



Legenda- Equipamento Rock - Eval VI
Fonte O autor, 2021.

Foram utilizadas cerca de 70 mg de amostra pulverizada e peneirada em peneira 80 *mesh* e posteriormente pesadas em cadinhos de aço. O cadinho com a amostra foi submetido a um aquecimento progressivo em atmosfera inerte até 850°C utilizando o nitrogênio como gás de arraste determinando-se:

- 1) A quantidade de hidrocarbonetos livres já presentes na amostra (pico S₁) gerados até 300°C, monitorados através de um detector de ionização de chamas.
- 2) A quantidade de hidrocarbonetos gerados pelo aumento da temperatura de forma artificial no equipamento (pico S₂) entre 300 e 650 ° C, monitorados

através de um detector de ionização de chamas. Os valores de $T_{m\acute{a}x}$ (Temperatura máxima) correspondem à temperatura máxima atingida, ou seja, o valor da temperatura no pico S_2 .

3) O pico S_3 indica a quantidade de CO_2 liberado entre 300 e 400°C, fornecendo a quantidade de oxigênio presente na amostra. O CO_2 é monitorado por uma célula de detecção infravermelho.

Os Índices de Hidrogênio (IH) e Oxigênio (IO) também foram calculados ($IH = S_2/COT \times 100$; expresso em mg de HC/g de COT; $IO = S_3/COT \times 100$; expresso em mg de CO_2 /g de COT).

4. 2.5- Isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total

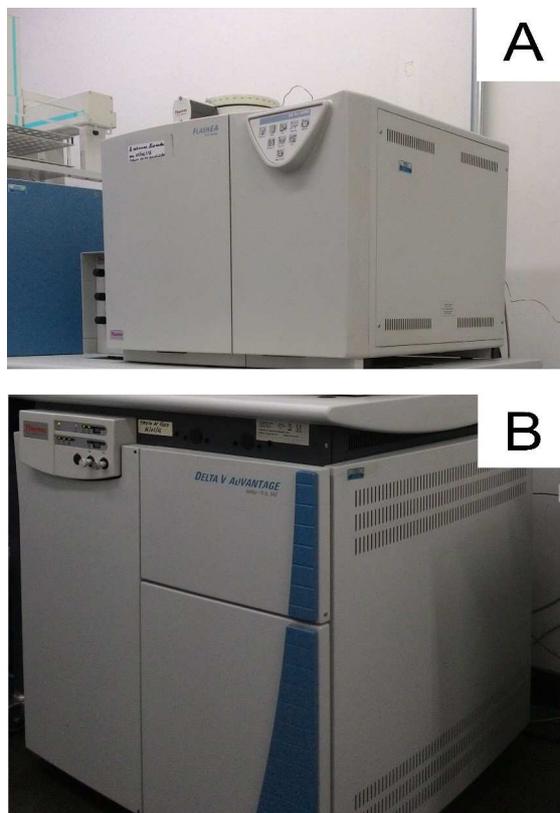
As análises de isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total foram realizadas utilizando a técnica de análise elementar acoplada ao espectrômetro de massas de razão isotópica (AE-EMRI). No presente estudo, foi utilizado um analisador elementar Flash EA-1112 (Thermo Fisher Scientific) (Figura 15-a) acoplado a um espectrômetro de massa DELTA V Advantage (Thermo Fisher Scientific) (Figura 15-b).

As amostras, pulverizadas e peneiradas em peneira 80 *mesh* foram pesadas em cápsulas de estanho e introduzidas no amostrador automático do analisador elementar. A combustão no equipamento ocorre a temperaturas na faixa de 980-1080°C, e os gases gerados são carreados, através de um fluxo de hélio, para uma coluna de redução, preenchida com diferentes espécies de cobre. Posteriormente, através de cromatografia gasosa, as formas gasosas são separadas e introduzidas no espectrômetro de massas, que determinará, através de diferentes coletores (coletores de Faraday), a abundância relativa das massas do CO_2 gerado.

Para a análise de isótopos estáveis de Carbono Orgânico, utilizou-se aproximadamente 1,0 mg de amostra pré-acidificada com HCl (ácido clorídrico) a 50%.

Assim, as análises foram realizadas sobre a fração orgânica preservada. O resíduo insolúvel foi acondicionado em cápsula de estanho e introduzido no equipamento.

Figura 15- Analisador elementar Flash EA-1112 e espectrômetro de massa DELTA V Advantage.



Legenda- Analisador elementar Flash EA-1112 (A) acoplado a um espectrômetro de massa DELTA V Advantage (B).

Fonte: O autor, 2021.

Após a combustão, ocorre o carregamento do CO_2 pelo gás de arraste (He) até o espectrômetro de massas. No espectrômetro é medida a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a partir da proporção entre as massas 44, 45 e 46 dos íons CO_2^+ . O resultado expresso pelo equipamento é calculado em função de um padrão secundário de solo (*Low Organic Content Soil Standard* OAS/certificado N° 201613) calibrado ao padrão internacional de carbonatos PDB (Pee Dee Belemnite-Carolina do Sul, EUA) a partir do padrão de referência internacional IAEA-CH 6 (IAEA- Viena, Áustria). Esse valor é calculado através da equação 1, sendo o

resultado expresso em parte por mil (‰), representando a composição isotópica do carbono orgânico presente na amostra em relação ao padrão internacional.

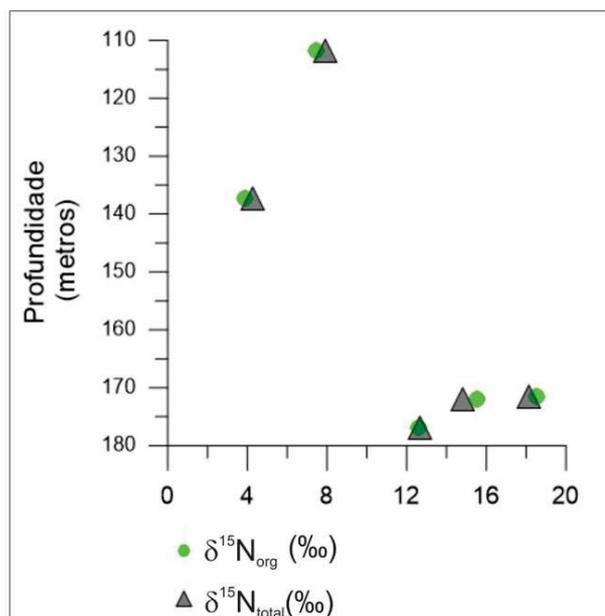
$$\delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{amostra}) - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{padrão})}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{padrão})} \quad (1)$$

Para a análise de isótopos estáveis de nitrogênio, com o objetivo de estabelecer o processo de pré-análise, foi realizada uma avaliação preliminar do comportamento do sinal isotópico visando confirmar se o valor isotópico $\delta^{15}\text{N}$ da matéria orgânica total refletiria o sinal isotópico do querogênio. Apesar de as variações (de 1 até 3 ‰) entre os valores $\delta^{15}\text{N}$ em amostras não acidificadas, acidificadas com HCl e acidificadas com HF (remoção da fração mineral) serem comumente observadas em amostras de sedimentos inconsolidados e amostras de naturezas biológicas (RYBA & BURGESS, 2002; KENNEDY ET AL., 2005; BRODIE ET AL., 2011; MEISEL AND STRUCK, 2011; SCHLACHER & CONNOLLY, 2014) foi analisado se haveriam possíveis diferenças entre o sinal $\delta^{15}\text{N}$ obtido através do método padrão de acidificação com HCl ($\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$) sugerido por diversos autores (GARVIN ET AL., 2009; MEISEL AND STRUCK, 2011; CREMONESE ET AL., 2013; STUˆEKEN, 2013; STUˆEKEN ET AL., 2015, 2017; KOEHLER ET AL., 2017; LUO ET AL., 2016) e o sinal $\delta^{15}\text{N}$ obtido após a retirada de toda fração mineral ($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$), onde espécies de nitrogênio adsorvidas aos argilominerais poderiam influenciar no resultado.

Dessa forma, foram selecionadas cinco amostras do furo 1-UN-24-PI, com diferentes teores de COT, sendo realizados dois processos independentes de acidificação em duas frações não acidificadas de cada amostra homogeneizada. O primeiro método de acidificação foi feito utilizando somente o HCl (ácido clorídrico), sendo esse processo o mesmo realizado nas análises de COT. O processo subsequente, realizado no Laboratório de Palinomacerais - LGPA/FGEL, é geralmente aplicado para a preparação de amostras para estudos palinológicos e visa a eliminação da fração mineral da rocha. Nesse processo, 40 g de amostras foram fragmentadas (5 mm) e acondicionadas em béqueres de

polipropileno para o ataque ácido com HCl (32%). Após 4 horas de reação, os béqueres foram completados com água destilada para a separação das frações através do processo de decantação, sendo a fração líquida eliminada e o volume completado novamente com água destilada. Foram feitos 4 processos de eliminação da fração líquida com intervalos de 24 horas.

Figura 16-Valores $\delta^{15}\text{N}$ para os diferentes processos de tratamento de rocha



Legenda-Valores $\delta^{15}\text{N}$ para os diferentes processos de tratamento de rocha

Nota: Não foram observadas variações significativas entre os diferentes métodos empregados.

Fonte:O autor, 2021.

Separada a fração sólida, o processo acima descrito foi repetido utilizando uma mistura de ácido fluorídrico e clorídrico (Fluoclor). A parte sólida foi transferida para tubos de ensaio de 50 ml e o volume completado com cloreto de zinco (ZnCl_2) para a separação por densidade da fração orgânica e inorgânica, através da centrifugação (realizada por uma centrífuga automática por período de 15 minutos).

A última etapa foi separar a parte sobrenadante (matéria orgânica concentrada) e eliminar, dessa fração, o cloreto de zinco. A eliminação foi feita através de sucessivas

centrifugações com água destilada e álcool. As amostras submetidas aos diferentes processos de acidificação foram analisadas sendo os resultados expressos em relação ao nitrogênio atmosférico ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$) (equação 2).

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} (\text{amostra}) - {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} (\text{padrão})}{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} (\text{padrão})} \quad (2)$$

A quantidade em mg de amostra utilizada variou entre 15 e 20 mg, de acordo com o teor de COT de cada amostra sendo necessário utilizar uma quantidade de amostra suficiente para produzir em torno de 1000 mV de sinal (detectado pelo equipamento). Como pode ser observado na figura 16, não houve variação significativa entre as metodologias utilizadas e adotou-se, portanto, a mais rápida e usual que também é utilizada em laboratórios internacionais de referência (e.g *Institute for Energy Technology*, Kjeller-Noruega) (HAMMER & SVENSEN, 2017).

4.2.6-Biomarcadores

Para a realização das análises de biomarcadores, é necessária a obtenção do extrato orgânico, separação dos compostos saturados e aromáticos por cromatografia líquida para que as amostras sejam, então, injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. Para a obtenção da fração solúvel da matéria orgânica, foram pulverizadas e peneiradas (80 *mesh*) cerca de 40 g de amostra que foram acondicionadas em cartuchos de celulose. A extração foi feita utilizando-se um sistema de extração *Soxhlet* tendo como solvente o diclorometano. O betume obtido foi concentrado em um evaporador rotativo durante 48 horas. Após a obtenção do extrato orgânico, foi determinada a porcentagem do mesmo em relação à amostra. Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram separados através da cromatografia líquida utilizando-se uma fase sólida composta por uma mistura de sílica gel/alumina, que foi previamente ativada por aquecimento a

120°C-150°C durante 12 horas. Utilizou-se a proporção de 1 g de fase sólida para cada 10 mg de extrato orgânico. Os hidrocarbonetos saturados foram separados por eluição utilizando hexano (3,5mL/g de fase sólida), e os aromáticos foram extraídos por uma mistura 1:1 de hexano e diclorometano (4 mL/g de fase sólida). A fração dos alcanos saturados obtida foi submetida à evaporação à temperatura ambiente. Foi utilizado um cromatógrafo a gás (*Agilent Technologies* - modelo 6890) acoplado a um espectrômetro de massas (*Agilent Technologies* MSD-5973) (Figura 17).

Figura 17-Sala de cromatografia do LGQM-UERJ



Legenda: Através das técnicas CG/EM e CG-EM/EM é possível identificar compostos moleculares com massas específicas gerando dados precisos para a caracterização da fração solúvel da matéria orgânica.

Fonte: O AUTOR(2021)

Um volume de 1 μL de cada amostra foi injetado e submetido a uma temperatura de 270 °C, sendo utilizado um fluxo de gás hélio a uma pressão de 63,9 psi. Procedimento Utilizou-se o cromatógrafo gasoso da marca Agilent, modelo 6890 acoplado a um detector de massas da mesma marca, modelo 5973 Network. Foi utilizado uma coluna capilar HP-5MS da *J&W Scientific*, com as seguintes dimensões: 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme de fase estacionária. A composição da

fase estacionária foi de 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (característica apolar). O forno cromatográfico foi submetido a uma rampa de aquecimento de 6 °C/min entre 70 a 290 °C, e a temperatura final por foi mantida por 20 minutos.

A técnica de cromatografia gasosa com acoplamento a um espectrômetro de massas permite que a amostra, ao passar pela coluna cromatográfica e atingir o espectrômetro de massas já fracionada, receba um bombardeamento de elétrons (70 eV) gerando uma fragmentação para cada molécula na fonte de íons. São detectados e registrados os íons produzidos com a relação massa/ carga (m/z) no espectro de 50 a 570 sendo os fragmentos de massa detectados em pulsos elétricos que serão expressos através de um cromatograma de massas.

4.3 Geocronologia U-Pb (urânio-chumbo)

O procedimento de separação de minerais foi realizado no Laboratório de Preparação de Amostras Geológicas (LGPA) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Os zircões foram extraídos desagregando as amostras não consolidadas de bentonita com um almofariz e pilão, seguido de um processo de lavagem e peneiração antes da separação de minerais pesados usando técnicas padrão de líquidos pesados. Os procedimentos posteriores tratamento térmico e análise de U-Pb foram realizados no laboratório da Universidade de Oslo, Noruega. Dois grandes obstáculos na obtenção de datações U-Pb precisas em Zircões, são a perda parcial de Pb radiogênico e a presença de grãos mais antigos nas amostras analisadas. Devido à perda radioativa de U e Th (tório), a estrutura cristalina do Zircão pode ser gradualmente danificada. Tal processo pode levar à perda de Pb e, portanto, datações imprecisas. Para aumentar a precisão e acurácia da datação, utilizam-se os métodos de “cozimento” e abrasão para restaurar a cristalinidade de zircões com baixos ou médios danos decorrentes da perda radioativa bem como eliminação de áreas com alto grau de danificação (MATTINSON, 2005; HUYSKENS et al., 2016).

Os zircões foram selecionados sob um microscópio óptico, e levados a “banho quente” por cerca de 72 horas à 900°C restaurando a estrutura cristalina das partes com

níveis baixos à médio de danos. Posteriormente, a abrasão química foi realizada com a exposição dos grãos ao HF (+ HNO₃), sob temperatura de 195°C, por cerca de 14 horas (MATTINSON 2005; HUYSKENS et al. 2016). Tal processo permite remover completamente as partes do zircão que foram altamente danificadas por processos de perda radiogênica. Os grãos de zircões escolhidos para as análises foram marcados com uma mistura de traçador ²⁰²Pb-²⁰⁵Pb-²³⁵U que foi calibrado com a solução EARTHTIME (ET) 100 Ma (BALLO et al., 2019). Essa calibração permite a comparação direta das datas geradas com nosso rastreador interno com as datas geradas pelos rastreadores ET (garantindo que as incertezas na calibração do rastreador sejam incluídas nas idades quando comparadas). Após isso, os zircões foram dissolvidos em HF (+ HNO₃) à 210° C por cerca de 48 horas em microcápsulas de Teflon envelopadas em uma bomba de Teflon do tipo Parr. As soluções foram subsequentemente separadas quimicamente através da química da coluna (separando U e Pb dos elementos terra -rara e outros elementos inibidores de ionização). As soluções foram carregadas em filamentos Re refinados na zona e medidas em um espectrômetro de massa por ionização térmica Finnigan MAT 262 (TIMS-*Thermal Ionization Mass Spectrometry*)

Análise

Para todas as amostras, o Pb foi medido no modo dinâmico em um multiplicador secundário de elétrons da Masscom e U no modo estático nos copos Faraday. As correções para o fracionamento de Pb foram feitas usando as proporções medidas de ²⁰²Pb / ²⁰⁵Pb para cada análise de Pb em relação à razão ²⁰²Pb / ²⁰⁵Pb do traçador de 2.2702 (± 0,006%, 2σ). O fracionamento em U médio de longo prazo determinado a partir de medições da solução padrão U500 (0,07% / a.m.u. ± 0,04%, 2σ) foi usado para corrigir o fracionamento em U da amostra. Os limites aceitáveis para valores de branco de Pb foram <1 pg. Os dados brutos foram reduzidos usando Tripoli (Bowring et al. 2011) e erros e correções analíticas (incluindo incertezas do traçador e correções Th, assumindo Th/U no magma de 3) foram incorporados e propagados usando uma macro do Excel com base em algoritmos publicados (SCHMITZ & SCHOENE 2007). As idades foram calculadas usando ISOPLOT (Ludwig 2003) com constantes de decaimento especificadas (JAFFEY et al., 1971). Os dados são relatados na tabela em anexo (Anexo 1) e os erros são relatados como ± x / y / z,

em que x representa incertezas analíticas, y representa $x +$ incertezas na calibração do marcador e z representa incerteza $x + y +$ na constante de decaimento.

4.4 Mapas paleogeográficos

A reconstrução do contexto tectônico das Bacias do Paraná e Parnaíba foi realizada por meio do software Gplates (versão 2.1.0, disponível em [http //: www.gplates.org](http://www.gplates.org)), usando a gama de dados da amostra do grupo Earthbyte (*EarthByte Global Rotation Model* (MATTHEWS et al, 2016), Coastlines (MATTHEWS et al, 2016) e polígonos continentais (MATTHEWS et al, 2016). A configuração atual das bacias sedimentares, distribuição de terrenos altos e fácies sedimentares foi utilizada a partir de LAVINA (1991), FAURE & COLE (1999), ARAÚJO (2001,) LIMARINO et al (2014) e GOTZ et al (2018).

5 FUNDAMENTOS PARA INTERPRETAÇÃO

5.1 Origem da matéria orgânica

A produção da matéria orgânica está diretamente relacionada aos três domínios da vida, que incluem as eubactérias, archaeobactérias e os eucariontes. Estes distinguem-se através da complexidade celular com os eucariontes apresentando células mais desenvolvidas com a presença de um núcleo celular envolto por uma membrana e com vários organelas. Contrariamente, os organismos procarióticos não apresentam um núcleo celular delimitado, assim como as archaeobactérias, que são grupos adaptados a condições ambientais extremas (altas temperaturas e salinidade, baixíssimos pHs). As archaeobactérias, entretanto, apresentam genomas e metabolismos diferentes dos seres procarióticos e eucarióticos, o que a diferencia em um novo domínio de vida.

Os três domínios de vida agrupam os organismos vivos que podem compor a matéria orgânica (Figura 18). Entretanto, a síntese de carbono na terra, de forma significativa, é predominantemente exercida através do processo de fotossíntese. A fotossíntese pode ser definida como o processo pelo qual ocorre a conversão de energia solar em energia química para a realização da síntese de compostos orgânicos.

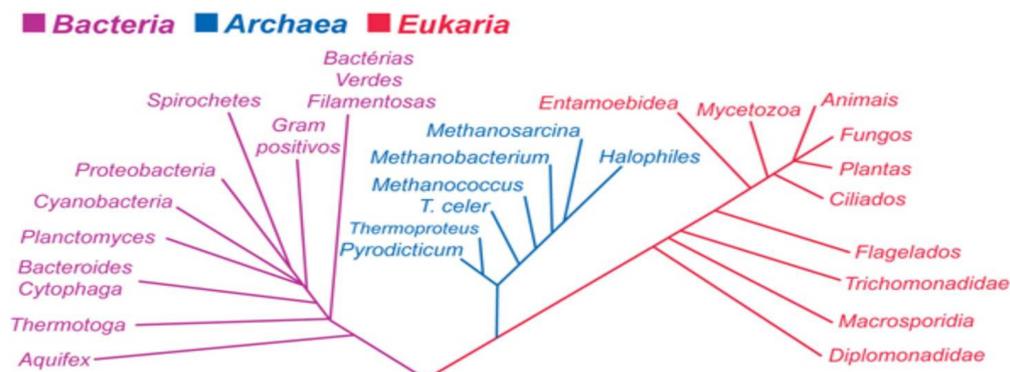
Desta forma, os organismos fotossintetizantes utilizam o CO₂ atmosférico e energia luminosa para sintetizar polissacarídeos. Tal processo pode ser representado através da equação 3 abaixo:



Quando organismos crescem fotoautotroficamente, a taxa de fixação de CO₂ (transformação em carboidrato) excede a taxa de respiração (equação inversa a da fotossíntese) gerando O₂ excedente. A fotossíntese foi, portanto, fundamental para mudança

da composição atmosférica para o padrão atual. A necessidade de energia luminosa, entretanto, restringe as zonas de fotossínteses a zonas fóticas de lagos e oceanos bem como ambientes terrestres.

Figura 18: Os três domínios da vida



Legenda: Sistema dos três domínios da vida.

Fonte: USP, 2021.

Em ambientes aquáticos, a principal fonte de matéria orgânica nos sedimentos é o fitoplâncton, organismos autotróficos que são incapazes de nadar contra a corrente aquática sendo capazes de sintetizar novo carbono orgânico na terra através da fotossíntese, realizada na zona fótica.

Além de energia luminosa, a expansão dos grupos fitoplanctônicos também depende da disponibilidade de nutrientes como nitrato, fosfato, silicatos e cálcio entre outros, sendo alguns grupos específicos de fitoplanctons capazes de fixar nitrogênio atmosférico em locais onde quantidades de nitrato são reduzidas. Quando a disponibilidade de nutrientes é elevada, eventos de produção primária acentuada (*Blooms*) podem ocorrer em lagos, rios e zonas costeiras.

Estima-se que autótrofos planctônicos transformam, por ano, cerca de 50 bilhões de toneladas métricas de carbono em carboidrato. Em ambientes terrestres, plantas superiores dominam a produção de nova matéria orgânica por fixação fotossintética de CO₂ e, nesse sentido, também podem ser importantes contribuintes adicionais para a matéria orgânica preservada nos sedimentos (PETERS et al., 2005).

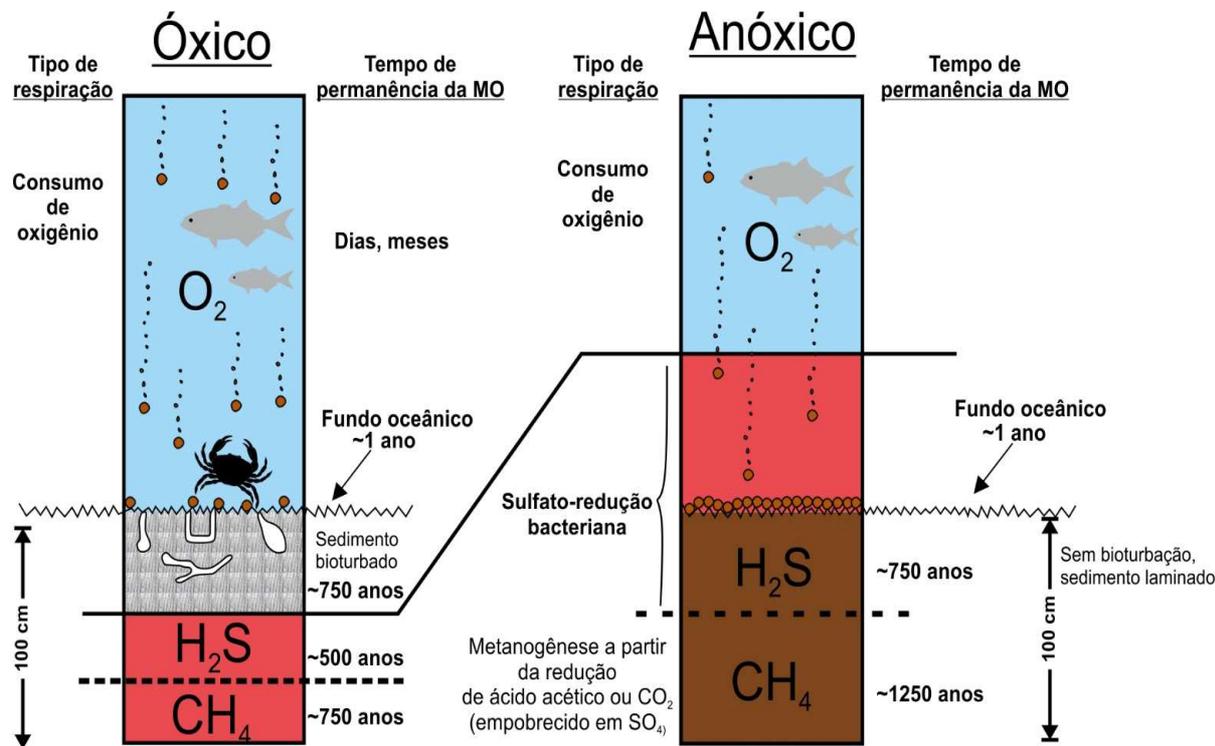
5.2 Preservação da matéria orgânica

TISSOT & WELTE (1984) estimam que menos e 0,1 % da produtividade primária orgânica seja preservada sendo o processo de preservação, de maneira geral, observado em ambientes onde existe a deficiência de O₂. Dada a sua constituição de forma reduzida de carbono, a matéria orgânica é instável sob condições normais de concentração de O₂ em água (acima de 2,0 ml de oxigênio / l de água) e pode sofrer uma degradação relativamente rápida pelo processo respiratório por bactérias aeróbicas e outros organismos durante o transporte da superfície para o fundo (PETERS et al, 2005). Nessas condições, dentro e imediatamente abaixo da zona fótica uma intensa atividade heterotrófica é responsável por remineralização da matéria orgânica particulada através do processo de respiração aeróbica (equação 4).



A deficiência em oxigênio limita a realização da respiração aeróbica induzindo processos microbiais de respiração anaeróbica, onde se faz necessário a utilização de um outro receptor de elétrons que não o oxigênio (DEMAISON & MOORE, 1980)(Figura 19).

Figura 19-Esquema da degradação da matéria orgânica em ambiente óxico e anóxico



Legenda: Ambiente deposicional óxico (2-8 ml de oxigênio/L) e ambiente deposicional anóxico (0 ml de oxigênio/L).

Nota: Em condições óxicas animais bentônicos escavam a interface sedimento-água facilitando a difusão de agentes oxidantes (O_2 , SO_4 etc.) no sedimento. Nessas condições, a grande zona aeróbica resulta em uma maior zona de consumo de oxigênio e degradação eficiente da matéria orgânica com a sulfato redução e metanogênese ocorrendo apenas nas partes mais profundas do pacote sedimentar. Em condições anóxicas a sulfato-redução pode ocorrer ainda na coluna d'água o que favorece a preservação da matéria orgânica. A ausência de animais bentônicos resulta em uma difusão restrita de oxidantes no substrato sedimentar, o que também favorece a preservação, e gera um registro sedimentar finamente laminado. No substrato sedimentar, a zona do sulfato redução fica bem separada da zona onde ocorre a metanogênese. A metanogênese ocorre a partir da redução de ácido acético (bactérias acetotróficas) ou a partir da redução de dióxido de carbono (bactérias hidrogenotróficas).

Fonte: Modificado de DEMAISON & MOORE (1980) e PETERS et al (2005).

Nesse sentido quando se inicia a exaustão do O_2 , a oxidação da matéria orgânica começa a ser realizada com a utilização de Nitrato como fonte de Oxigênio (receptor de elétrons) e, com a exaustão do nitrato a oxidação continua utilizando o Sulfato. Tal processo tende a ser mais lento e termodinamicamente menos eficiente do que a respiração aeróbica o que resulta em uma menor degradação e melhor preservação da matéria orgânica (DEMAISON & MOORE, 1980) (figura 19).

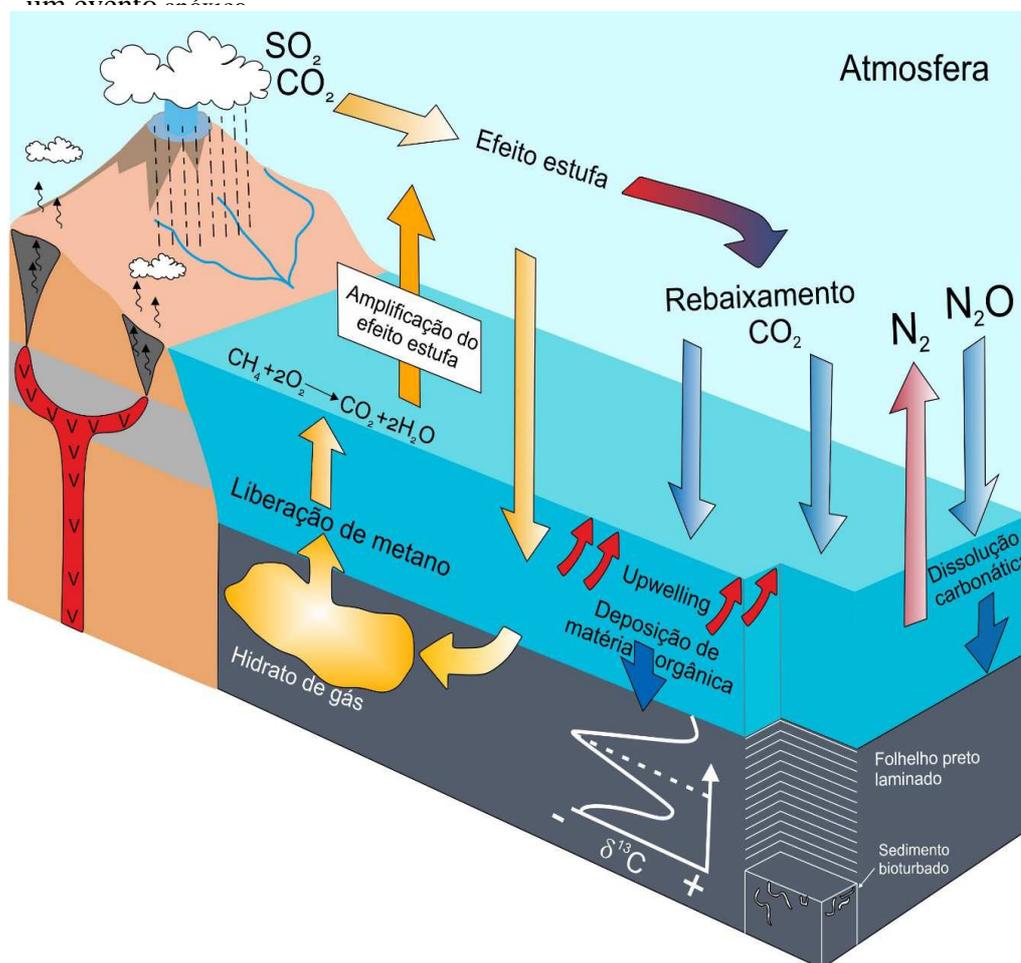
5.3 Eventos anóxicos

No registro geológico, especificamente no Mesozoico, alguns intervalos de idade Cretácea são mundialmente conhecidos devido ao alto teor de carbono orgânico. Esses intervalos foram conhecidos nos anos 70, a partir da perfuração de diversos furos estratigráficos pelo *International Ocean Discovery Program* (IODP), quando cientistas começaram a identificar diferentes níveis de folhelhos negros marinhos com alto teor de matéria orgânica e idades correlatas ao longo do Mesozoico (SCHLANGER & JENKYNS, 1976). O caráter global desses eventos fez com que a denominação como *Oceanic Anoxic Events* (OAE, em português “Eventos Anóxicos Oceânicos”) passasse a ser utilizada, sendo uma identificação específica utilizada em conjunto para delimitar a idade de sua ocorrência. A exemplo disso, os eventos T-OAE (Evento Anóxico do Toarciano), OAE1a (Evento Anóxico do Aptiano inferior), OAE 1b (Evento Anóxico do Aptiano-Albiano), OAE 1d (Evento Anóxico do Albiano superior) e o OAE2 (Evento Anóxico do Cenomaniano-Turoniano) são os mais descritos na literatura, registrados tanto no hemisfério Sul, quanto no hemisfério Norte (JENKYNS, 2010), e, portanto, considerados eventos globais. Apesar da nomenclatura utilizada sugerir um caráter estritamente marinho a essas perturbações globais, diversos trabalhos relataram ocorrências em ambientes terrestre (e.g. JAHREN et al, 2001; VAN BREUGEL et al, 2006; XU et al, 2017; RUEBSAM et al, 2020).

O mecanismo gerador desses intervalos ricos em matéria orgânica ainda é alvo de discussão na comunidade científica (MATSUMOTO et al., 2020; ADAMS et al., 2010; MAZZINI et al., 2010; TURGEON & CREASER, 2008; MCELWAIN et al., 2005;). De maneira geral, vêm sendo sugerido que o gatilho principal estaria relacionado a um aumento da temperatura, induzido pelo influxo de CO₂ proveniente de fontes vulcânicas (MÉHAY ET AL., 2009) (figura 20). Nesse contexto, o aquecimento global, aumento das taxas de evaporação e subsequente aceleração do ciclo hidrológico produziria, por consequência, um aumento na taxa de intemperismo, as quais teriam sido responsáveis por uma maior descarga de nutrientes nos lagos e mares, impulsionando, dessa forma, a produtividade primária e aumento de fluxo de material orgânico na coluna d' água (JENKYNS, 1980). A alta disponibilidade de material orgânico associado com a

decomposição microbiana aeróbica teria gerado momentos de esgotamento de oxigênio gerando cenários globais de anoxia (SCHLANGER & JENKYNS, 1976; JENKYNS, 2010). O influxo inicial de CO_2 estaria associado a grandes províncias ígneas sendo os episódios de liberação de CO_2 responsáveis por gerar altas concentrações atmosféricas de CO_2 que, ao longo do Cretáceo, variaram entre 4 a 16 vezes mais que a concentração atual (1200-4800 ppmv).

Figura 20- Processos geoquímicos característicos em eventos anóxicos.
um evento anóxico



Legenda: Modelo com os processos geoquímicos característicos de um evento anóxico.
Fonte: Modificado de JENKYNS (2010)

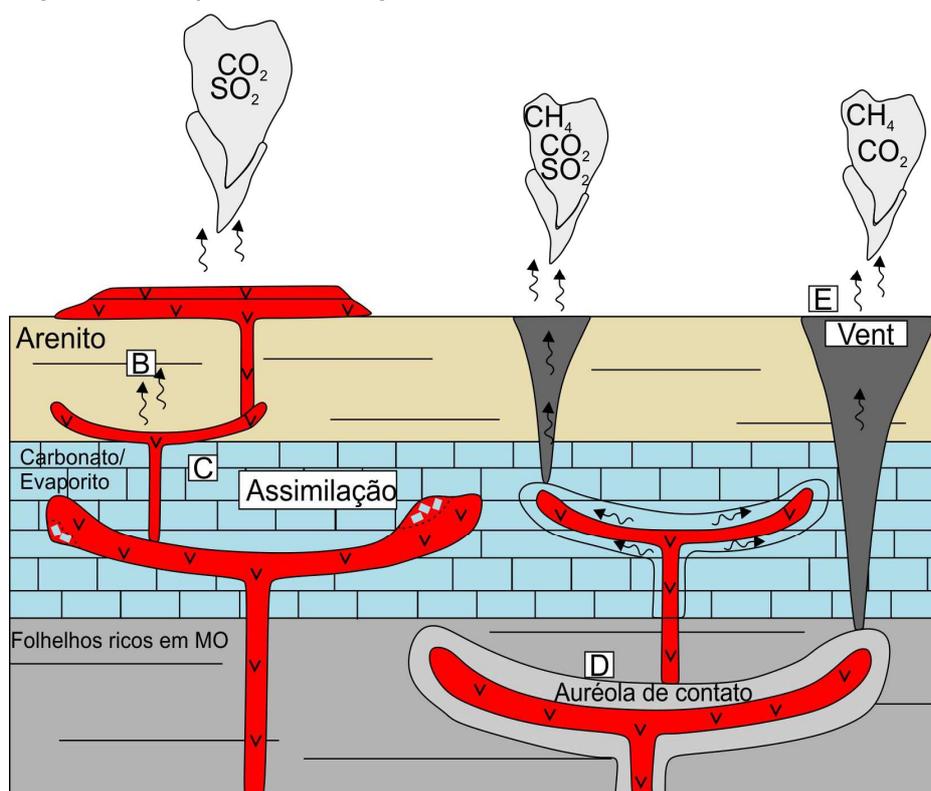
Apesar de o conceito de evento anóxico ser muitas vezes utilizado vinculando-se aos episódios do Mesozoico, outras idades geológicas também experimentaram momentos de intensa anoxia. No Permiano, as extinções do final do Guadalupiano e Permo-Triássica são as mais importantes do Período sendo esta última a mais severa das extinções dos últimos 500 milhões de anos do registro sedimentar sendo descrita como “evento superanoxico” (GRICE et al, 2005). Entretanto, recentemente, a partir de uma compilação de dados geoquímicos do Kunguriano, LIU et al (2018) vêm chamando a atenção para a possível existência de um grande momento de anoxia generalizada durante essa idade. Adicionalmente, LIU et al (2018) identificaram uma anomalia no ciclo do carbono durante o Kunguriano (*Kungurian Carbon Isotope Excursion*) que teria sido induzida por um vulcanismo intenso de uma grande província ígnea no norte de Gondwana, bem como resultado da dissociação de hidratos de metano volumosos induzidos por esse vulcanismo. A elevada liberação de gases de efeito estufa teria contribuído para o aquecimento da terra e gerando estagnação do oceano, com consequente anoxia e acidificação. Esta importante anomalia no ciclo do carbono no final do Cisuraliano vem sendo atribuída por LIU et al (2018) como peça fundamental no entendimento das causas que levaram a transição da Terra de uma condição *Icehouse* para um momento *greenhouse* dentro da dinâmica de transição climática do final do Paleozoico.

Por fim, ressalta-se que apesar de em alguns casos intervalos ricos em material orgânico serem encontrados no registro geológico como produto ou registro de perturbações globais, esses também podem atuar como um elemento ativo em mudanças climáticas. Tal afirmação é baseada em inúmeros estudos que associam a geração de gases (principalmente metano) a partir da intrusão de rochas ígneas em estratos sedimentares ricos em material orgânico. Alguns dos mais extremos da terra, como por exemplo o Máximo Térmico do Paleoceno-Eoceno, a crise do final do Permiano e do final do Triássico vem sendo associados a esse tipo de processo (SVENSEN et al., 2004; HEIMDAL et al., 2019).

Um modelo de “vents”, que representaria esse tipo de processo, foi apresentado por HEIMDAL et al. (2019) para as bacias do Amazonas e Solimões demonstrando a geração de gases derivados da interação rocha ígnea-rocha sedimentar (Figura 21). Os gases gerados podem escapar para atmosfera através de fraturas, falhas e rochas altamente

porosas. Tal processo, em grande escala, tem potencial de afetar o clima gerando perturbações climáticas a nível global

Figura 21- Interação entre rochas ígneas e sedimentares.



Legenda: Seção esquemática de uma bacia vulcânica com as interações entre rochas ígneas intrusivas e folhelhos, carbonatos e arenitos.

Fonte: Modificado de HEIMDALL et al (2019).

5.4 Ferramentas geoquímicas no estudo da matéria orgânica

5.4.1 Carbono orgânico total

O método analítico primordial para a identificação de um horizonte sedimentar rico em material orgânico é a quantificação da percentagem de carbono orgânico total (COT)

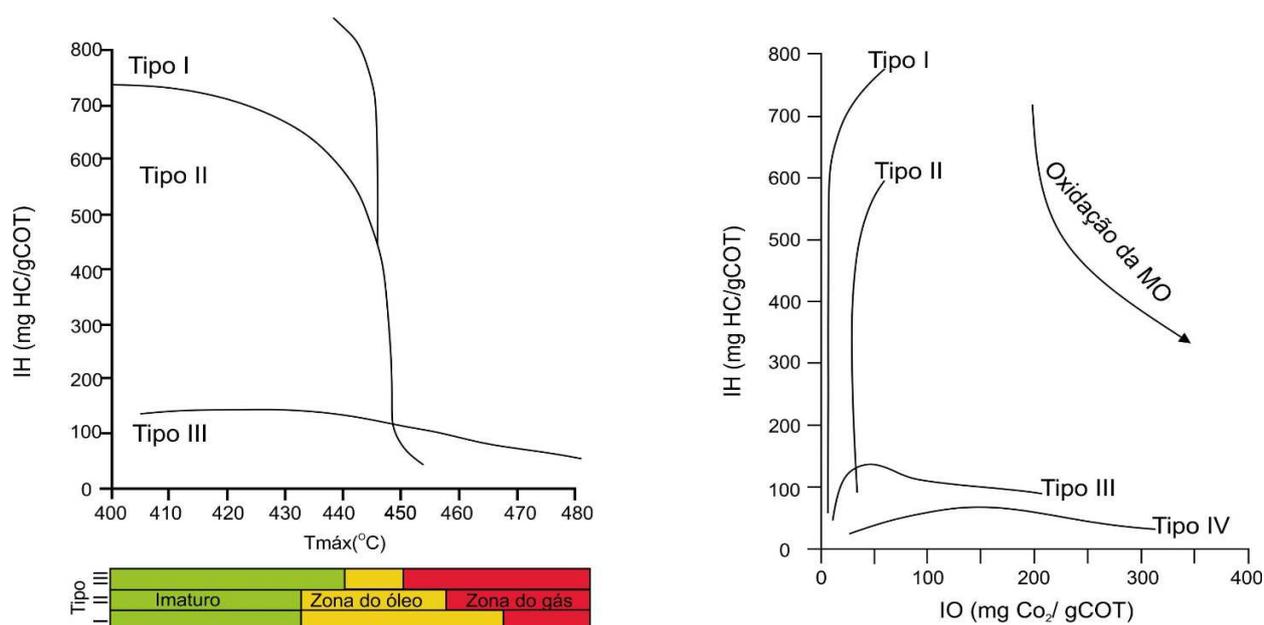
presente nele. Este é o primeiro método analítico dentro da geoquímica orgânica para caracterização de um intervalo sedimentar orgânico e permite dar sequência ou não a aplicação de técnicas subsequentes que exploram justamente o conteúdo orgânico preservado. Apesar de ser descrito por TISSOT & WELTE (1984) como um método quantitativo, pois quantifica o conteúdo orgânico, deve-se também explorar essa ferramenta como um indicador qualitativo, pois ele irá qualificar a rocha dentro de um espectro de enriquecimento orgânico, atribuindo a ela uma qualidade. Entretanto, a existência dessas rochas no registro geológico depende tanto da produção como a preservação da matéria orgânica. Nesse sentido, deve-se observar que a quantidade de carbono orgânico na rocha é resultado de diversas variáveis no qual o produto corresponde ao balanço de massas entre o fluxo da matéria orgânica para o sedimento, a sua diluição; bem como a sua degradação durante e após a sua acumulação (TISSOT & WELTE, 1984; TYSON, 2012).

5.4.2 Pirólise Rock Eval

A pirólise Rock Eval foi um método inicialmente desenvolvido para analisar o potencial gerador de hidrocarbonetos de rochas geradoras de petróleo (ESPITALIÉ et al, 1977). É um método de caracterização de rochas geradoras que fornece informações sobre o tipo e a evolução térmica da matéria orgânica

Dois importantes parâmetros podem ser obtidos a partir dos dados de pirólise: (1) o índice de hidrogênio que expressa os hidrocarbonetos presentes na rocha em relação a quantidade de matéria orgânica (mg HC/g COT) e (2) o índice de Oxigênio de oxigênio que representa a quantidade de oxigênio em relação a matéria orgânica (mgCO₂/g COT). Em amostras pouco evoluídas termicamente, usando um diagrama tipo “Van Krevelen” (figura 22), é possível diferenciar quatro tipos de querogênio (PETERS & CASSA, 1994).

Figura 22-Diagrama de Índice de hidrogênio vs Tmax e diagrama tipo Van Krevelen.



Legenda: Diagramas geralmente utilizados para a interpretação de dados de Pirólise Rock-Eval

Nota: No diagrama a esquerda, é possível ter uma análise preliminar sobre potencial efeito térmico discriminando-se os diferentes tipos de matéria orgânica. No diagrama do tipo Van Krevelen (à direita) é possível ter uma análise preliminar sobre as condições de preservação da matéria orgânica e possíveis fontes. O querogênio tipo I é rico em hidrogênio e pobre em oxigênio sendo associado ao retrabalhamento bacteriano de matéria orgânica lipídica (algal). O querogênio tipo II é mais pobre em hidrogênio, comparativamente ao querogênio do tipo I mas ainda expressa um comportamento de material lipídico. O querogênio tipo III exibe uma maior proporção de oxigênio em relação ao hidrogênio sendo esse comportamento associado a influência de vegetais superiores na composição da matéria orgânica. O querogênio do tipo IV corresponde a matéria orgânica essencialmente oxidada. Deve-se levar em conta que é possível encontrar os diferentes tipos de querogênio em diferentes ambientes

Fonte: Modificado de FANTASIA (2021)

O querogênio tipo I é rico em hidrogênio e pobre em oxigênio sendo associado a ação bacteriana sobre a matéria orgânica lipídica (algal). O querogênio tipo II é mais pobre em hidrogênio, comparativamente ao querogênio do tipo I mas ainda expressa um comportamento de material lipídico. O querogênio tipo III exibe uma maior proporção de oxigênio em relação ao hidrogênio sendo esse comportamento associado a influência de vegetais superiores na composição da matéria orgânica. O querogênio do tipo IV corresponde a matéria orgânica essencialmente oxidada.

Deve-se salientar que em períodos de aumento de anoxia as melhores condições de preservação da matéria orgânica tendem, de maneira geral, a favorecer a ocorrência de

matéria orgânica do tipo I e II. Entretanto, devido a condições de ciclo hidrológico acelerado com alto influxo de matéria orgânica vegetal, é comum a ocorrência de mistura de matéria orgânica com a mesma se comportando entre tipo II e III.

5.4.3 - Isótopos estáveis

Os elementos químicos são definidos pelo número de prótons (Z) presentes no núcleo do seu átomo sendo seu número de nêutrons (N) passível de variação gerando diferentes massas atômicas (A), que são expressas pela equação $A=N+Z$. Os isótopos são definidos como átomos de um mesmo elemento químico, mas com um número de nêutrons diferentes e conseqüentemente diferentes números de massa, sendo expressos pelo símbolo ${}^A X$, onde A é igual ao número da massa e X igual ao elemento químico sendo muito comum a ocorrência dos elementos químicos como uma mistura de isótopos no qual, de maneira geral, predomina o isótopo mais leve (menor massa) em relação ao pesado (tabela1)

Os isótopos estáveis são, portanto, aqueles que podem ser encontrados de forma comum na natureza e não sofrem transformações resultantes do decaimento radioativo. É padronizado na literatura a representação de razões isotópicas na forma isótopo pesado/isótopo leve (${}^{13}C/{}^{12}C$; ${}^{15}N/{}^{14}N$) sendo a proposta das análises isotópicas, relatar a diferença relativa entre os diferentes isótopos de amostras analisadas sob as mesmas condições. Diferentes processos químicos, biológicos e físicos são capazes de gerar flutuações nas razões isotópicas gerando mudanças nas abundâncias relativas entre reagente e produtos em determinadas reações. Tais flutuações são definidas como fracionamento isotópico e ocorrem principalmente como resultado de efeito cinético e de equilíbrio (SHARP, 2017).

O efeito cinético é associado as diferenças nas taxas de reação. Ao nível molecular, em uma reação, o isótopo mais leve tende a formar ligações mais fracas do que o isótopo mais pesado sendo o de menor massa, portanto, mais reativo. Dessa forma, o isótopo leve concentra-se nos produtos, enquanto os mais pesados nos reagentes (COPLEN et al, 2002).

Isso pode ser verificado em ambientes sedimentares de intensa evaporação como o *Solar Salterns* em Trapani na Itália, onde pôde ser verificado a intensa liberação de amônia empobrecida em ^{15}N em forma gasosa (produto) em contraste com valores mais pesados isotopicamente encontrados nas salmouras da superfície (ISAJI et al, 2019).

O efeito associado ao equilíbrio isotópico pode ser considerado. quando um isótopo leve em uma molécula é substituído por um pesado, as cargas nucleares e a distribuição eletrônica permanecem a mesma. Entretanto as diferenças na energia interna entre os diferentes isótopos são ligeiramente diferentes sendo que um composto que possui um isótopo mais pesado apresenta uma menor reserva de energia livre, em comparação ao mesmo composto com um isótopo mais leve (SHARP, 2017). Nesse sentido, existe uma sutil preferência do isótopo pesado ser predominante em uma fase relativa a outra (uma fase mineral em relação a outra; água em diferentes fases).

4.4.3.1 Isótopos estáveis de Carbono Orgânico

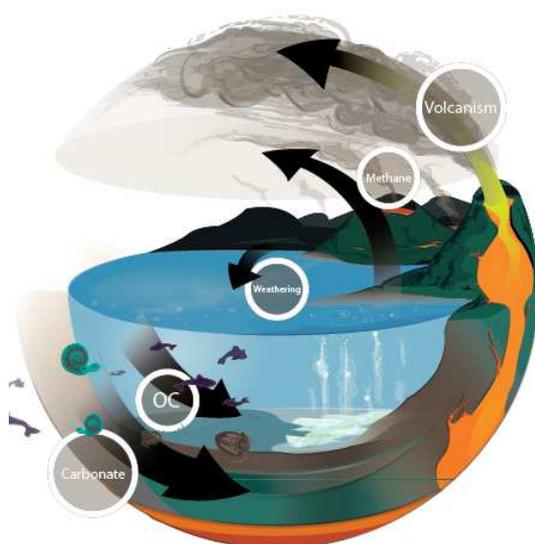
A composição de qualquer composto orgânico sintetizado está relacionada com a fonte, efeitos isotópicos associados a assimilação de carbono durante a fotossíntese bem como processos metabólicos durante a biossíntese dos organismos (HAYES,1993). Adicionalmente, degradação preferencial de componentes da matéria orgânica também pode afetar a sua composição isotópica.

Considera-se que composição isotópica da matéria orgânica autóctone sintetizada por produtores primários tem uma relação de dependência com o CO_2 utilizado para sua produção, tendo em vista que o fracionamento isotópico deriva do efeito cinético associado à fixação fotossintética (HAYES, 1993). Nesse sentido, mudanças na fonte de carbono inorgânico disponível para processos de fotossínteses devido a processos globais e/ou locais acarretam mudanças na composição isotópica da matéria orgânica (Figura 23).

A liberação, por exemplo, de CO_2 em erupções vulcânicas e de liberação de CH_4 (metano) termogênico em intrusões ígneas em sedimentos orgânicos podem afetar a $p\text{CO}_2$, e impactar o fracionamento isotópico em organismos marinhos e terrestres, como

observado durante o evento anóxico Aptiano (OAE 1 a) e o máximo termal do Paleoceno-Eoceno (SVENSEN et al, 2004; MÉHAY et al, 2009). A liberação de hidrato de metano relacionada a movimentos das placas tectônicas (JAHREN et al, 2001), além de efeitos relacionados ao impacto de meteoritos (KRING, 2007) são outros exemplos de eventos globais que podem afetar o ciclo do carbono sendo responsáveis por significativas excursões isotópicas $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ observadas no registro geológico.

Figura 23- Representação do ciclo do carbono



Legenda: Ciclo biogeoquímico do Carbono.
Fonte: SCHOBEN et al, 2019.

Em termos de aspectos locais, significantes variações na composição isotópica do carbono inorgânico podem ocorrer especialmente em ambientes rasos restritos. Variações na concentração do CO_2 aquoso dissolvido podem ocorrer devido a mudanças na atividade fotossintética, temperatura da água e salinidade afetando fortemente a composição do fitoplâncton e de cianobactérias nesses ambientes (STILLER et al, 1985; MCKENZIE, 1985; RAU et al, 1992; SCHIDLOWSKI et al, 1992).

Em condições ambientais normais, durante a fotossíntese, o fracionamento por efeito cinético discrimina o ^{13}C , devido ao consumo preferencial do $^{12}\text{CO}_2$ o que, conseqüentemente enriquece o sistema aquoso em $^{13}\text{CO}_2$. Entretanto, em condições de

aumento progressivo de produtores primários na zona fótica ocorre a diminuição da pressão do CO₂ devido ao maior consumo desta molécula do que o suprimento atmosférico. Em tais condições, ocorre uma menor discriminação do ¹³C o que acaba gerando uma biomassa também enriquecida nesse isótopo (HOLLANDER & MCKENZIE, 1991; POPP et al, 1997).

Adicionalmente, o aumento da concentração de CO₂ dissolvido devido ao aumento da salinidade (aumento da *p*CO₂ e menor discriminação em relação ao ¹³C). Os processos evaporativos, também tendem a remover preferencialmente o Carbono de menor massa ¹²C gerando um enriquecimento ambiental em ¹³C que é incorporado a biomassa gerando, de maneira geral, valores isotópicos mais positivos (STILLER et al, 1985).

Tão importante como a fonte, os processos metabólicos envolvidos na assimilação do carbono também possuem diferentes fracionamentos isotópicos associados. A maioria das plantas, por exemplo, incorpora material orgânico utilizando o Ciclo C3 de Calvin que permite a sintetização de novo carbono orgânico gerando um shift de 20‰ comparado a fonte atmosférica. Entretanto, plantas que utilizam o mecanismo de fracionamento C4 Hatch-Slack fracionam cerca de 7‰ em relação a fonte atmosférica (O'LEARY, 1988 apud MEYERS, 1997)

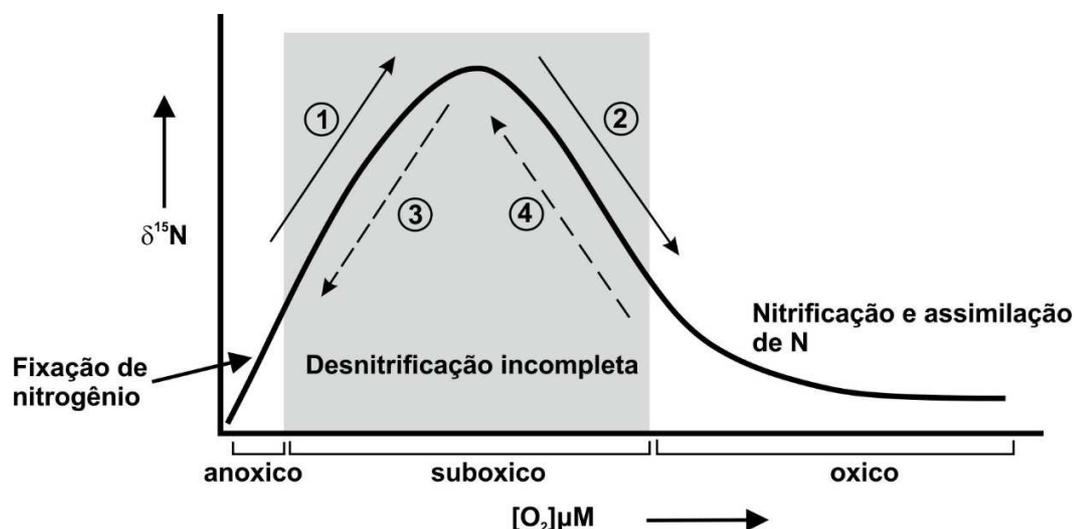
Contudo, como discutido no início desse tópico, é extremamente importante avaliar os parâmetros que podem afetar a fonte do Carbono e não trabalhar somente com valores absolutos em uma correlação direta com organismos. A matéria orgânica marinha, por exemplo, apresenta composição isotópica $\delta^{13}C_{org}$ entre -22 e -20 ‰ (MEYERS, 1997). Entretanto, não é apropriado estabelecer a mesma relação entre esses valores e uma origem associada a organismos marinhos ao longo do registro geológico devido ao fato de que a concentração do CO₂ na atmosfera não permaneceu constante. Durante o Cretáceo médio, por exemplo, as concentrações de CO₂ eram maiores e, nesse sentido, a maior concentração de CO₂ pode ter relação direta com os valores isotópicos mais negativos observados em material orgânico marinho desse tempo (DEAN et al, 1986)

4.4.3.2 Isótopos estáveis de Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento essencial para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos nos organismos vivos sendo o nitrogênio atmosférico diatômico a maior fonte disponível para os organismos (GARVIN et al, 2009). Devido a sua alta estabilidade molecular, consequência de sua tripla ligação entre os dois átomos, os processos metabólicos capazes de transferi-lo para o mundo biótico (espécies de Nitrogênio reativo) são específicos e bem definidos, estando restritos a alguns grupos de bactéria e arqueobactérias (GALLOWAY et al., 2004). Vale ressaltar também que as transformações entre diferentes espécies químicas de nitrogênio em ambientes aquáticos são resultadas de processos microbiológicos e também estão ligadas as variações redox no ambiente (CANFIELD et al., 2010)

Processos biológicos regulam fortemente o ciclo do nitrogênio sendo o nitrato a maior fonte biodisponível (Figura 24). A fixação do nitrogênio é responsável pela transformação de N_2 em amônia que é posteriormente transformada em amônio no processo de remineralização da matéria orgânica. O fracionamento envolvido na fixação microbiana de nitrogênio não excede 3 ‰ e, como é necessária uma grande quantidade de energia para separar a molécula de N_2 com ligação tripla, esse processo é restrito principalmente a ambientes com deficiência de nitrogênio fixo biologicamente disponível (TYRRELL, 1999).

Figura 24--:Modelo conceitual da relação entre valores $\delta^{15}\text{N}$ e variações de O_2



Legenda: Modelo conceitual da relação entre valores $\delta^{15}\text{N}$ e variações de O_2 na coluna d'água. A área hachurada marca condições subóxicas com valores mais altos de $\delta^{15}\text{N}$ refletindo predominantemente processos incompletos de desnitrificação.

Fonte: Modificado de QUAN et al (2013)

Em condições oxidantes, o processo de oxidação transforma o amônio em nitrito (NO_2^-) e depois em nitrato (NO_3^-), sendo este processo denominado nitrificação. Caso contrário, em condições anóxicas, a redução anaeróbica de NO_3^- para $\text{N}_2(\text{gás})$ (desnitrificação) e/ou oxidação anaeróbica de amônio pode ser responsável por perdas significativas de nitrogênio biodisponível gerando grande fracionamento isotópico ($\sim 20\text{‰}$) quando ocorre na coluna de água, mas um fracionamento muito menor ($<3\text{‰}$) quando ocorre em águas de poros de sedimentos (SIGMAN et al., 2009).

Adicionalmente, reações térmicas associadas aos últimos estágios da diagênese e metamorfismo não tendem a gerar fracionamentos isotópicos expressivos. Através de processos térmicos, ou da interação entre fluídos e rocha, a perda de nitrogênio sob a forma de N_2 ou NH_4^+ pode ocorrer (BEBOUT & FOGEL, 1992; MINGRAM et al., 2005) mas os produtos gerados ficam aprisionados nos argilominerais não escapando facilmente das rochas termicamente alteradas (BOYD & PHILIPPOT, 1998). Nesse sentido, de maneira geral, tais processos não alteram significativamente o sinal $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ a ponto de mudar interpretações acerca do sinal primário.

5.4.4 Biomarcadores

A biosfera, particularmente as comunidades microbiais e seus metabolismos, são sensíveis as mudanças que ocorrem nos habitats marinhos e terrestres. Nesse sentido, a avaliação de moléculas oriundas de organismos vivos no qual toda (biolipídeos) ou parte (biomarcadores) da estrutura química encontra-se ainda preservada, oferece uma das mais efetivas ferramentas de análise paleoambiental e paleoclimática dentro da geoquímica orgânica (PETERS et al., 2005). O termo biomarcadores é, portanto, definido como substâncias orgânicas produzidas por organismos que são insolúveis em água, mas podem, entretanto, ser extraídas com solventes orgânicos como clorofórmio, diclorometano e tolueno (KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Os biomarcadores têm ampla aplicação na reconstrução de condições ambientais pretéritas, podendo ser utilizado para verificar variações na temperatura e salinidade em corpos aquoso; variações redox dentro da bacia sedimentar; mudanças na composição química da água; queimadas terrestres e erosões catastróficas de solo. Os diferentes organismos pertencentes aos três domínios de vida (Bacteria, Eucaria e Archaea) sintetizam biolipídeos característicos cujos produtos diagenéticos, catagenéticos e metagenéticos podem ficar preservados nas rochas sedimentares e fornecer informações valiosas sobre suas moléculas precursoras e as condições ambientais em que estas foram formadas (PETERS et al., 2005).

Existe uma gama de marcadores biológicos que podem ser aplicados em paleoreconstruções ambientais sendo eles extraídos principalmente da fração saturada e aromática do betume, sendo esse definido por PETERS et al. (2005) como hidrocarbonetos *in situ* que podem ser extraídos de rochas sedimentares finas utilizando-se solventes orgânicos.

Dentre os compostos saturados, alguns destacam-se pela sua grande aplicabilidade nos estudos geoquímicos. Algumas relações entre os alcanos lineares, por exemplo, podem ser utilizadas para a identificação de mudanças na proporção de contribuição de material terrígeno ou aquático à matéria orgânica. PETERS et al (2005) propõem a utilização de

uma equação para quantificar a proporção entre alcanos lineares ímpares de alto peso molecular e de baixo peso molecular (TAR- *terrigenous/aquatic ratio* (PETERS et al., 2005). A avaliação visual dos cromatogramas (TIC e íon m/z 85) geralmente já permite estabelecer um padrão de predominância entre os alcanos lineares sem necessariamente quantificar um número ou apresentar uma razão.

Alguns compostos específicos são mais usuais na caracterização de ambientes hipersalinos, entre eles os isoprenóides C₂₁-C₂₅ que têm sido associados a arqueobactérias halófilas que sintetizam ésteres de glicerol (DGDS) (DAWSON et al., 2012). Culturas experimentais demonstraram que a sintetização desses compostos aumentou significativamente conforme o aumento da salinidade (DAWSON et al., 2012). Vale ressaltar que altas concentrações desse biolípídeo foram encontradas em carbonatos Messinianos depositados em ambiente hipersalino (BIRGEL et al., 2014) sendo que tais compostos, após processos diagenéticos, tendem a originar os isoprenoides regulares C₂₁-C₂₅, abundantes, por exemplo, em depósitos de halita Miocênicos do Mar Morto (GRICE et al, 1998).

Os isoprenoides pristano e fitano também podem fornecer informações sobre a salinidade do paleoambiente (ALBRECHT *et al*, 1976; VOLKMAN & MAXWELL, 1986; TEN HAVEN *et al*, 1988). O pristano e o fitano são isoprenoides oriundos da mesma molécula precursora, o fitol. As condições do meio, entretanto, determinam qual molécula será gerada. Em meio oxidante, o fitol, em função do O₂ dissolvido na água, dará preferencialmente origem ao pristano (POWELL & MCKIRDY, 1973; PETERS *et al*, 2005). Em meio redutor, a presença de H₂S favorece a formação de fitano. Sendo assim, relações de fitano maiores que pristano podem indicar condições de anoxia (WAPLES & MACHIHARA, 1991). Utilizando juntamente com outros indicadores, essa razão vem se mostrando efetiva na caracterização de intervalos anóxicos, mas deve-se salientar também que em ambientes hipersalinos, atribui-se o decréscimo da razão pristano/fitano também à expressiva presença de bactérias haloterantes, contendo elevada abundância do lipídio fitanil (ALBRECHT *et al*, 1976; VOLKMAN & MAXWELL, 1986; TEN HAVEN *et al*, 1988).

A classe dos terpanos compõe os indicadores moleculares derivados principalmente de bactérias e são utilizados para a caracterização das condições deposicionais e

diagnéticas de paleoambientes (WAPLES & MACHIHARA, 1991). O terpano pentacíclico 17α (H) 21β (H) C_{30} hopano (C_{30} hopano) por ser o terpano mais abundante na maioria das amostras, é geralmente utilizado como composto de referência para comparação com os outros terpanos. A avaliação dos terpanos é feita a partir do monitoramento do íon m/z 191.

A presença do gamacerano, terpano pentacíclico, foi inicialmente associada a condições ambientais hipersalinas sendo posteriormente associada como um marcador de estratificação da coluna da água por salinidade ou temperatura (HARVEY & MCMANUS, 1991; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995; TEN HAVEN et al., 1988). A sua fonte tem sido associada a bactérias ciliadas que habitam a zona óxica-anóxica em colunas d'água estratificada (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995) que sintetizam o tetrahimanol, triterpeno encontrado em algumas espécies de protozoários (MALLORY *et al.*, 1963). A razão Gamacerano/ C_{30} hopano é comumente usada para quantificar esse indicador sendo altos valores reportados em intervalos de anoxia generalizada como na transição Permo-Triássica (XIE et al., 2007), Triássico-Jurássico (KASPRAK et al., 2015), Evento Anóxico 2 (SEPÚLVEDA et al., 2009). Destaca-se aqui, entretanto, que no Brasil as rochas geradoras que apresentam concentrações significativas de gamacerano são geralmente associadas a um contexto hipersalino devido a presença de outros indicadores, como pode ser verificado na Formação Codó (Bacia do Parnaíba) e Formação Irati (Bacia do Paraná).

Esteranos são moléculas derivadas dos esteróis que são encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas são raros em organismos procariontes. (VOLKMAN & MAXWELL, 1986). A avaliação dos esteranos é feita a partir do monitoramento do íon m/z 217 sendo os esternos regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} amplamente utilizados como traçadores da fonte da matéria orgânica.

Os indicadores moleculares também são amplamente utilizados na avaliação da evolução térmica da matéria orgânica preservada. Nos esteranos a maior proporção da isomeria $\alpha\alpha\alpha$, menos estável termodinamicamente, em relação a $\alpha\beta\beta$ indica características de baixa evolução térmica assim como a predominância, entre eles, do epímero R (PETERS et al, 2005).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

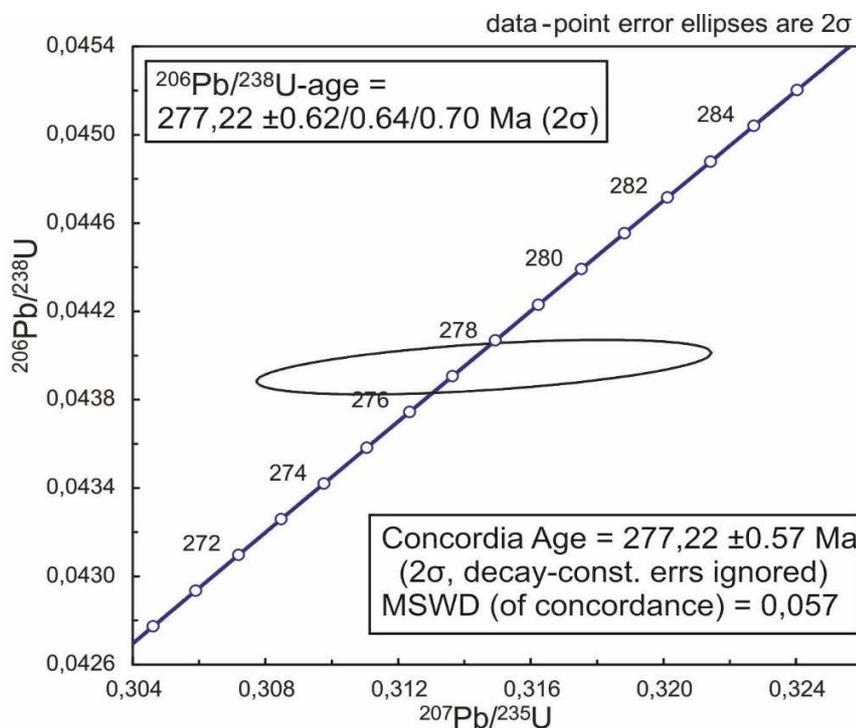
6.1 Bacia do Paraná

6.1.1 Idade e biota do registro do mar Irati-Whitehill na Bacia do Paraná (Fm. Irati)

A partir dos resultados geocronológicos obtidos da datação de um nível de fragmentos de material vulcânico (tefra) depositados no furo Paleosul 05-SM-PR, que pode representar a idade das rochas circundantes, como também com base nos dados geoquímicos obtidos no mesmo furo e no furo HV-31-RS e nos mapas paleogeográficos gerados, foi possível traçar um panorama da evolução do ambiente sedimentar da Fm. Irati identificando os momentos de maior salinidade e analisar as suas possíveis causas. Dessa forma, apresentamos uma nova idade U-Pb para a Formação Irati bem como uma interpretação ambiental utilizando as ferramentas de COT, Pirólise Rock-Eval, Isótopos $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, bem como biomarcadores, discutindo os resultados obtidos no âmbito do contexto tectônico regional, suportado pelos mapas gerados.

Na literatura, as idades U-Pb a partir de depósitos vulcanoclásticos da Fm. Irati da Bacia do Paraná variam de 275,1 a 283,0 Ma (ROCHA-CAMPOS et al., 2019), sendo consistente com a ocorrência de espécies da zona *Lueckisporites virkkiae* (SANTOS et al., 2006). A idade mais precisa para Fm. Irati ($278,4 \pm 2,2$ Ma) foi fornecida pela datação U-Pb SHRIMP e apresentada em Santos et al. (2006). No presente estudo, a idade Permiana de $277,26 \pm 0,62$ Ma obtida para o depósito vulcanoclástico identificado no furo Paleosul-05-SM-PR (figura 25), provêm da mesma região da pedreira estudada por SANTOS et al. (2006) (São Mateus do Sul no Estado do Paraná). Infelizmente, dada a ausência de informações estratigráficas sobre a camada de cinzas datada por Santos et al. (2006), não foi possível comparar esses dados geocronológicos e as posições da camada de cinzas aqui datadas em um contexto estratigráfico, impossibilitando traçar um modelo de idade.

Figura 25-Diagrama de concórdia de zircões da camada de cinzas do furo Paleosul-05-SM-PR.



Legenda: Diagrama de concórdia de zircões da camada de cinzas do furo Paleosul-05-SM-PR.

Nota: A idade Permiana ($^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$ -idade $277,26 \pm 0,62 \text{ Ma}$) é interpretada como representativa da idade da camada de cinzas e, por implicação, a idade das rochas sedimentares circundantes da Fm. Irati.

Fonte: O autor, 2021.

Entretanto, a idade aqui apresentada para Fm. Irati é coerente com as idades dos depósitos onde ocorrem fósseis de *Mesosaurus* no Uruguai (Fm. Mangrullo), onde uma idade de $274,9 \pm 2,1 \text{ Ma}$ é relatada (ROCHA-CAMPOS et al., 2019), e com depósitos da Fm. Whitehill no sul da Namíbia, onde bentonitas da parte média da formação apresentaram uma idade de $280,5 \pm 2,1 \text{ Ma}$ (WERNER, 2006). Além disso, na Bacia de Karoo, a Fm. Prince Albert (sobreposto por Whitehill Fm.) produziu novas idades U-Pb de $281,15 + 0,72 / -1,12 \text{ Ma}$ (GRIFFIS et al., 2019), enquanto os dados de U-Pb anteriores para a parte superior desta mesma formação renderam uma idade de $279,1 \pm 1,5 \text{ Ma}$ (WERNER, 2006). Nesse contexto, o novo resultado geocronológico aqui apresentado, obtido na parte superior do Membro Assistência, fornece a indicação de idade mais precisa

para o registro do estágio terminal do mar Irati-Whitehill na Bacia do Paraná e, quando interpretado com os dados já existentes na literatura, sugerem que esse mar teve vida curta, com uma duração não superior a 4 Ma. A estimativa é consistente com o intervalo de tempo proposto para Fm. Irati por Holz et al. (2010)

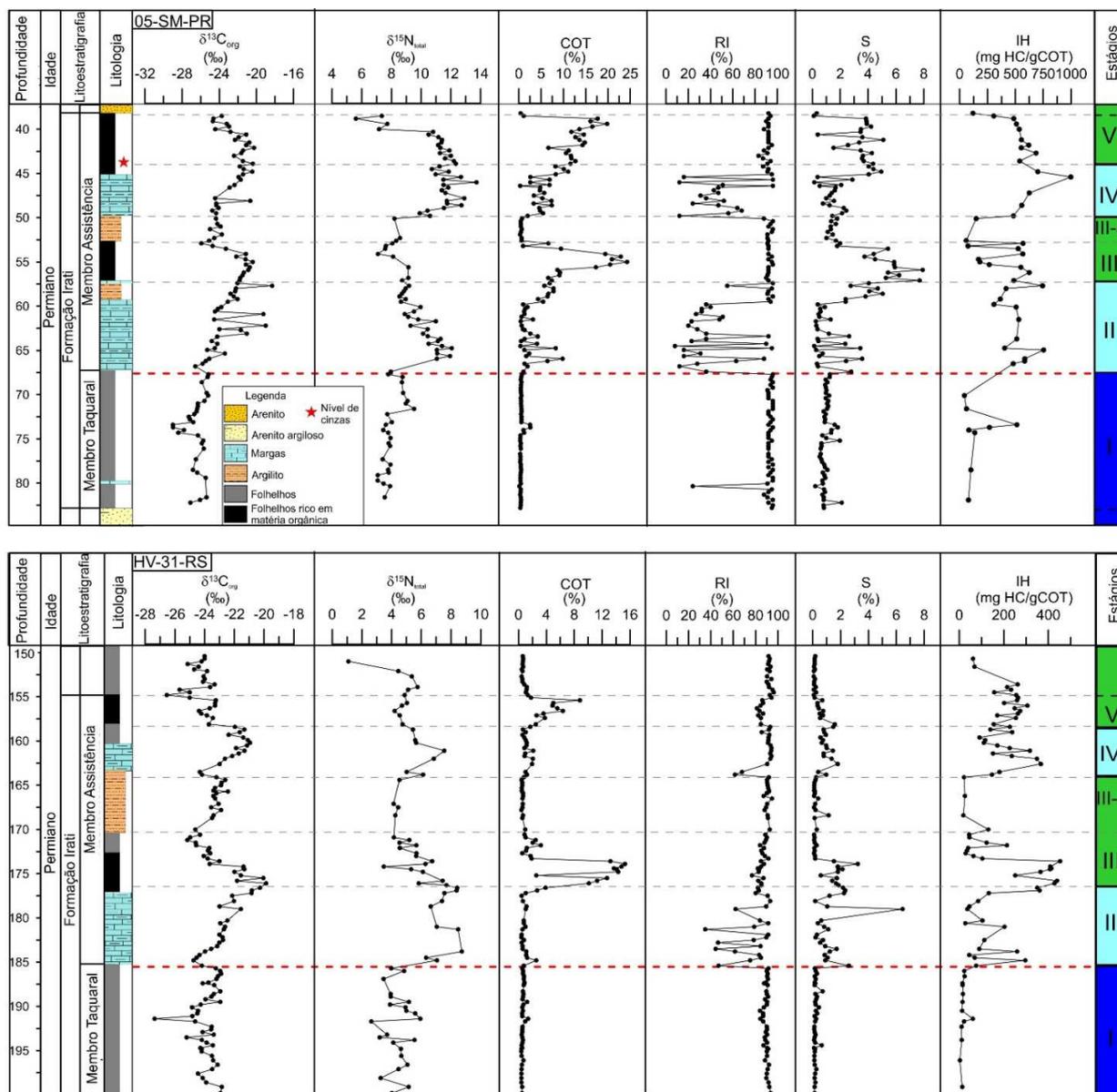
Muitas das características geoquímicas e isotópicas apresentadas aqui para o depósito Permiano inferior da Bacia do Paraná, incluindo a detecção de biomarcadores lipídicos que indicam a alta contribuição bacteriana para a matéria orgânica preservada e condições hipersalinas, já foram relatadas anteriormente a partir de registros do mar Irati-Whitehill em outras localidades (FAURE & COLE, 1999; SUMMONS et al., 2008; RODRIGUES et al., 2010; ALFERES et al., 2011; DOS REIS et al., 2018; MARTINS-LL et al., 2020).

No entanto, com base nos registros de alta resolução dos furos Paleosul-05-SM-PR e HV-31-RS, desenvolvemos uma visão mais detalhada da evolução do ecossistema Irati-Whitehill dividindo-o em cinco estágios (Figuras 26 e 27).

O estágio I é representativo de um ambiente marinho dominado por algas com contribuição de matéria orgânica terrígena, salinidade normal e condições subóxicas a óxicas. Isso é evidenciado pela baixa proporção ou ausência de biomarcadores indicativos de condições hipersalinas (isoprenóides regulares e β -caroteno) e/ou estratificação da coluna d'água por diferença de salinidade (gamacerano) (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995). Junto com a ocorrência dominante de folhelhos, isso indica que a massa de água do mar de Irati-Whitehill provavelmente não era muito restrita nessa época; ou seja, que recebeu ampla renovação de água de uma possível conexão com o oceano e / ou do continente com recargas de água doce. Os dados de isótopo de carbono da matéria orgânica $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ em ambos os furos de sondagem com excursão negativa de 3 ‰ e estabelecimento de valores em torno de -28,0 ‰ está de acordo com a assinatura $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ relatada anteriormente para o querogênio marinho do Permiano (LEWAN, 1986). Especificamente, neste pico isotópico negativo, o Índice de Hidrogênio (IH) em torno de 500 (furo Paleosul-05-SM-PR) indica uma matéria orgânica fito e zooplancônica (querogênio tipo II) (PETERS et al, 2005) sendo possível, neste nível, observar o aumento na proporção do esterano C_{27} , que é comumente associado com algas vermelhas marinhas e zooplâncton (KODNER et al., 2008). Para o furo HV-31-RS, no pico isotópico negativo, um querogênio

tipo III é indicado pelo índice IH em torno de 100 mg HC/g COT e sugere, dado o aumento significativo do esterano C₂₇, que as condições de preservação não eram como no registro do paleoambiente Paleosul-05. No entanto, apesar dessas indicações de um ambiente marinho, a predominância de carbono ímpar entre n-alcenos de alto peso molecular (*n*-C₂₇ e *n*-C₂₉) e as altas proporções de esterano C₂₉ (Figura 27) sugerem o fornecimento de MO terrígena (VOLKMAN, 1986; PETERS et al., 2005). Os baixos valores da relação hopano/esterano, que fornece uma estimativa da contribuição de bactérias vs eucariontes (algas e plantas superiores) para a MO, sugerem a ocorrência de um influxo de matéria orgânica terrestre ou o desenvolvimento de comunidades de algas (LEWAN, 1986; PETERS et al., 2005; YU et al., 2007). Uma fonte algal para a matéria orgânica rica em hidrogênio observada no furo Paleosul-05-SM-PR poderia ser levantada e é consistente em termos de sinal $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ com uma MO lipídica oriunda de algas marinhas (MEYERS, 1997). Em contrapartida, os valores isotópicos ligeiramente mais enriquecidos em ¹³C observados no furo distal HV-31-RS podem ser uma consequência da diagênese seletiva de frações de matéria orgânica que são isotopicamente leves e, conforme apontado por DEAN et al. (1986), HAYES (1993), FONTUGNE & CALVERT (1992), MCARTHUR et al. (1992), MEYERS (1997), podem, de maneira geral, gerar fracionamento isotópico ao redor 2 ‰. Esta interpretação é apoiada pelos valores mais baixos de IH no furo HV-31-RS e valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, em geral, de 1,5 a 2,0 ‰ mais pesados do que os valores para esse estágio no furo estudado localizado a norte (Paleosul-05-SM-PR).

Figura 26-Dados geoquímicos para amostras da Formação Irati.

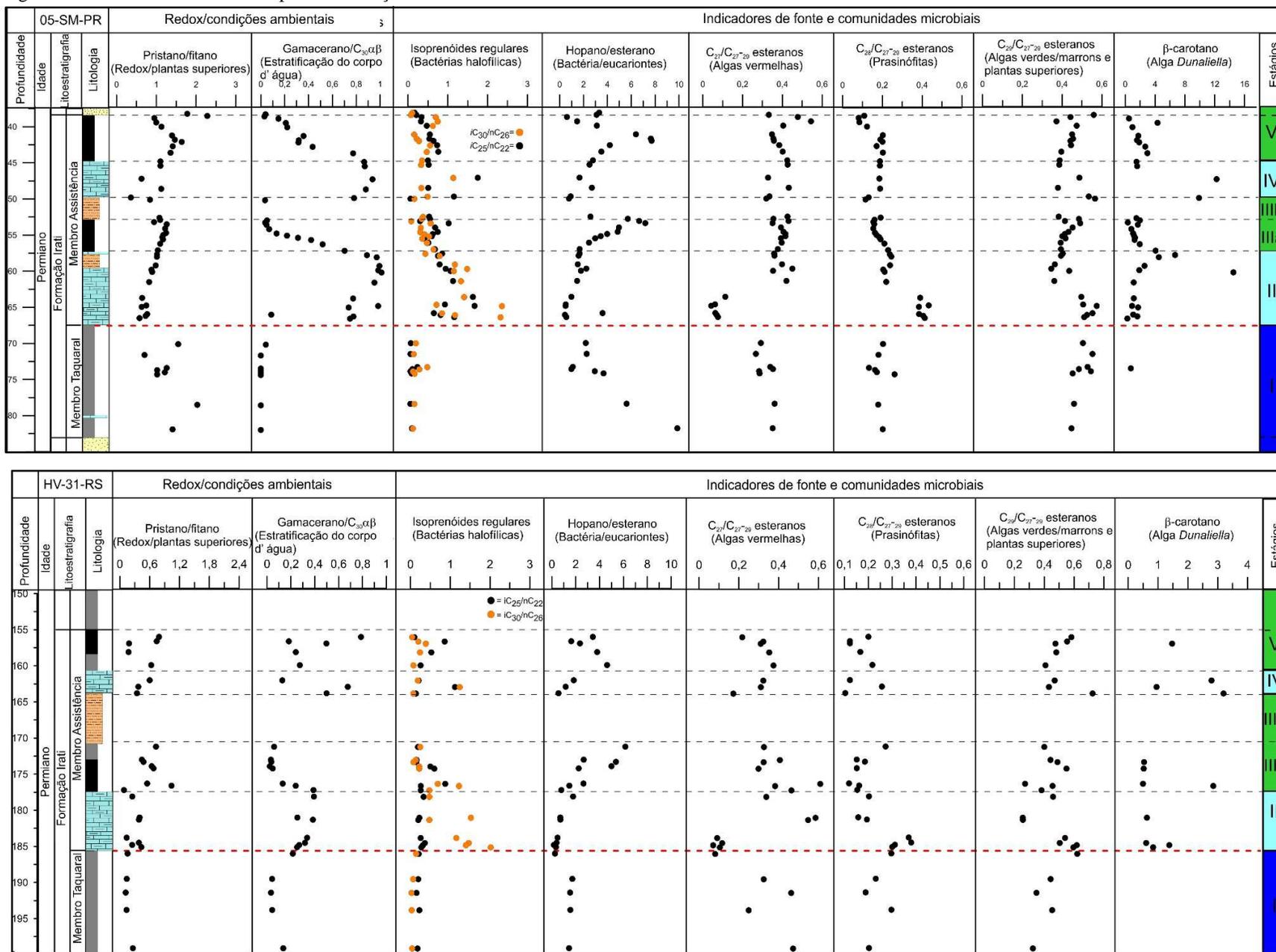


Legenda: Dados geoquímicos para a Formação Irati.

Nota: Isótopos estáveis de carbono orgânico ($\delta^{13}C_{org}$) e nitrogênio total ($\delta^{15}N$), carbono orgânico Total (COT), resíduo insolúvel (RI), enxofre total (S) e índice de hidrogênio (IH) para amostras do furo Paleosusl-05-SM-PR-São Mateus, PR-Brasil. b. Isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total, carbono orgânico, resíduo insolúvel, enxofre total e Índice de Hidrogênio para amostras do furo HV-31-RS-Herval Velho, RS-Brasil.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 27-Dados de biomarcadores para a Formação Irati



Legenda: Dados de biomarcadores para a Formação Irati.

Nota: Na figura são apresentados os Indicadores moleculares redox/deposicional, fonte e comunidades microbiais.

Fonte: O autor, 2021.

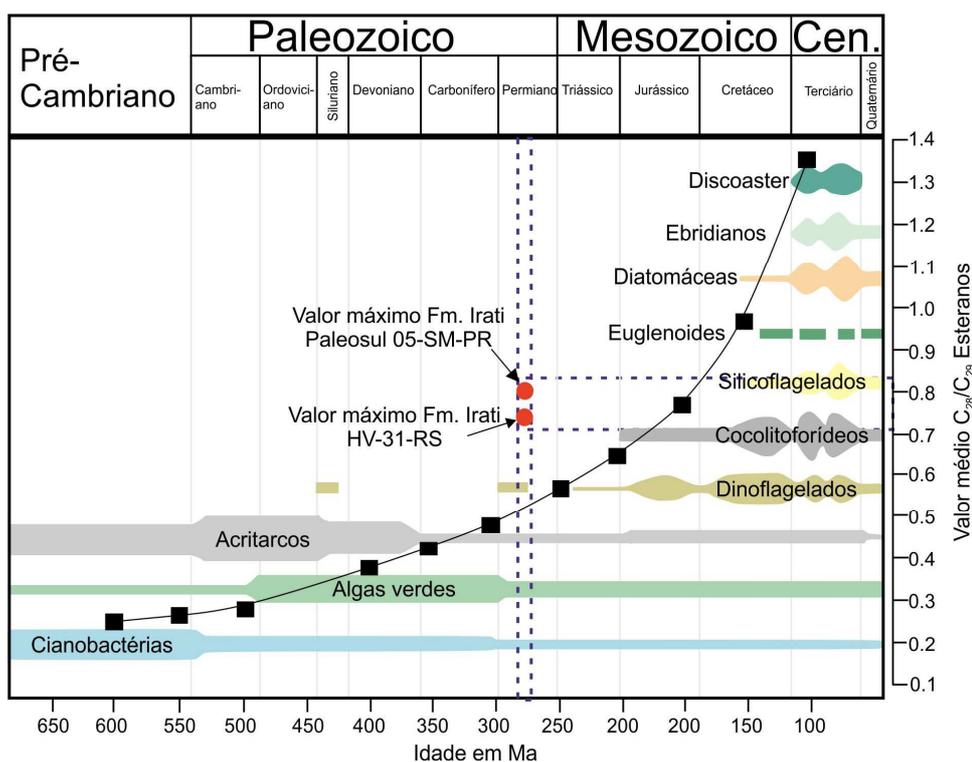
Nesse último, os valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ para este estágio sugerem que o processo microbiano de desnitrificação incompleta ocorria no ambiente (QUAN et al., 2013). Nesse processo, em condições subóxicas, o nitrato dissolvido na coluna de água é utilizado, ao invés do oxigênio, como aceptor de elétrons para a oxidação da matéria orgânica. Isso resulta em liberação preferencial para a atmosfera de ^{14}N sob a forma de N_2 resultando um reservatório residual de nitrato ambiental enriquecido em ^{15}N . O nitrato enriquecido em ^{15}N é assimilado por organismos gerando uma matéria orgânica com um valor médio de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ entre 7-9 ‰ (LIU & KAPLAN, 1989; ALTABET et al., 1995; SIGMAN et al., 2009). Na seção mais distal (HV-31-RS), os valores observados em torno de 4 ‰ estão de acordo com o $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ da matéria orgânica marinha moderna, refletindo a grande utilização do nitrato dissolvido (SIGMAN et al., 2009).

Sugere-se que os valores $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ mais pesados observados para o furo Paleosul-05-SM-PR poderiam estar relacionados à sua posição mais interior (ao norte) sendo mais suscetível a receber espécies de nitrogênio biodisponíveis induzindo processo biológico de desnitrificação. Por outro lado, a seção mais distal (HV-31-RS) provavelmente teria mais comunidades fixadoras de nitrogênio devido à menor entrada de nutrientes do continente, o que, conseqüentemente, geraria um valor $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ final com uma assinatura isotópica próxima ao N_2 atmosférico (em torno de 0 ‰) (CARPENTER et al., 1997).

O estágio II reflete um ambiente estressante hipersalino restrito (balanço hidrológico negativo), onde grupos de organismos halotolerantes floresceram. A entrada de água doce com episódicas ingressões marinha provavelmente levou à estratificação da massa de água e intensificou a anoxia no topo do estágio. O início do estágio II coincide com o limite estratigráfico entre os membros Taquaral (MT) e Assistência (MA) da Irati Fm. e marca uma mudança significativa nos biomarcadores lipídicos em ambos os furos Paleosul-05-SM-PR e HV-31-RS. Isso revela uma clara diferença nas fontes de matéria orgânica e ambiente deposicional entre os dois membros da Fm. Irati. Valores mais altos do índice de gamacerano, bem como a maior concentração de isoprenóides regulares (*i*- C_{25} e *i*- C_{30} , biomarcadores para organismos halotolerantes) (PETERS et al., 2005) com Pr / Ph < 1 na parte inferior dos depósitos de calcário de MA sugerem uma condição hipersalina redutora com comunidades de arqueobactérias halofílicas (FU et al., 1986; TEN HAVEN et al., 1988). O aumento da proporção do esterano C_{28} logo acima do nível onde as

concentrações mais altas de $i\text{-C}_{25}$ e $i\text{-C}_{30}$ são encontradas, sugerem que algas verdes primitivas (por exemplo, prasinófitas) provavelmente aproveitaram o ambiente estressante e a ausência de competidores e predadores para se expandirem. Esses grupos de algas são conhecidos na literatura como "espécies de desastre" (TAPPAN, 1980), pois são capazes de se recuperar rapidamente após um evento de extinção, mesmo em condições de esgotamento de oxigênio, desfavoráveis para a maioria das outras espécies de plâncton fotoautotrófico (SCHWARK & EMPT, 2006). Nota-se que os valores máximos obtidos para as razões $\text{C}_{28}/\text{C}_{29}$ esterano são significativamente superiores ao valor médio apresentado por Schwark & Empt (2006) para o Permiano, o que corrobora a hipótese de momentos de expansão dessas algas no ambiente Irati (Figura 28).

Figura 28: Registro temporal ao longo do tempo geológico da razão $\text{C}_{28}/\text{C}_{29}$ esterano



Legenda: A figura apresenta no eixo Y a evolução do valor médio da razão entre os esteranos C_{28} e C_{29} enquanto no eixo X é apresentado a escala de tempo geológico e a faixa de ocorrência de cianobactérias, algas verdes, acritarcos, modificado de SCHWARK & EMPT (2006)

Movendo estratigraficamente para cima na seção estratigráfica, observamos que as relações Pr/Ph aumentam gradualmente enquanto as concentrações regulares de isoprenóides diminuem. Essas tendências opostas são sugestivas de influxo de MO terrestre que, possivelmente, levou à diminuição da salinidade e estimulou a estratificação da coluna d'água, conforme indicado pelas altas concentrações persistentes de gamacerano. Este composto triterpenoide é derivado de ciliados bacteriovoros que, em geral, se alimentam de micróbios que florescem na interface óxico-anóxica de águas estratificadas (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995). A presença desse composto e o influxo contínuo de água doce também foram relatados anteriormente em diversas localidades (CORREA DA SILVA & CORNFORD, 1985; ARAÚJO, 2001; ALFERES et al., 2011; DOS REIS et al., 2018; MARTINS-LL et al., 2020), sugerindo que esses eventos não se restringiram às seções aqui estudadas. É possível que o influxo marinho também tenha contribuído para a estratificação da massa de água, visto que a salinidade da água marinha Pantalássica era provavelmente menor do que a água do ambiente restrito do mar de Irati-Whitehill. A influência marinha é evidenciada no topo do estágio II por um aumento nos esteranos C₂₇, geralmente associados a grupos de algas marinhas (VOLKMAN, 1986).

Nesse ambiente restrito, o alto índice β -carotano nas amostras do furo Paleosul-05-SM-PR provavelmente expressa a expansão da alga halotolerante e unicelular *Dunaliella*, que geralmente é encontrada em lagos hipersalinos. A baixa proporção de β -carotano nas amostras do furo HV-31-RS pode estar relacionada a uma posição mais distal no contexto de sedimentação siliciclástica, com fontes limitadas de sua molécula precursora β -caroteno no ambiente (condição menos salina) ou mesmo a não preservação dele, visto que o β -caroteno é um composto altamente lábil e facilmente oxidado (MURPHY et al., 1967; DING et al., 2017).

Em termos de composição isotópica do carbono, o início da excursão positiva de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ neste estágio pode ter uma associação com o aumento da salinidade da água por evaporação, levando a uma diminuição da solubilidade de CO₂ em resposta à força iônica e temperatura (SCHIDLOWSKI et al., 1984). Deve-se notar que, devido a sua dimensão e a sua natureza restrita, o reservatório de carbono do mar de Irati-Whitehill teria sido mais facilmente afetado pelas mudanças ambientais do que a de um oceano aberto.

Valores pesados de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ para matéria orgânica (enriquecidos em ^{15}N), conforme observado no estágio I, geralmente estão associados a processos metabólicos que ocorrem em condições subóxicas, como desnitrificação ou processos anammox (Quan et al., 2013). No entanto, na Formação Irati, valores enriquecidos em ^{15}N mostram uma associação com os valores máximos de indicadores de condições hipersalinas (como o índice de gamacerano) (Anexo 2), o que sugere que um mecanismo diferente pode ter controlado de forma dominante o fracionamento isotópico de nitrogênio. Uma possível explicação seria a ocorrência de processos de gaseificação e volatilização de amônia a partir da conversão de amônio (NH_4^+) em H^+ e NH_3 devido ao aumento de salinidade e/ou pH. Em condições hipersalinas, o processo de nitrificação é suprimido e a desgaseificação de NH_3 ocorre com perda preferencial de ^{14}N , resultando em uma elevação geral do sinal de compostos nitrogenados no sistema (ISAJI et al., 2019; XIA et al., 2020). Tal interpretação também é apoiada pela observação de valores elevados de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ (entre 3,0-12,4 ‰) (CHUKWUMA et al., 2018) e indicadores de hipersalinidade (SUMMONS et al., 2008) na em registro do mar Irati-Whitehill no continente Africano (Formação Whitehill). Assim, é proposto que a desgaseificação de NH_3 , com perda preferencial de ^{14}N , também poderia ter desempenhado um papel na elevação do sinal de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ de compostos nitrogenados no Bacia do Karoo, refletindo um período intenso e regional de balanço hidrológico negativo com maior evaporação. É interessante notar que, além do aumento de salinidade, os altos valores podem estar indicando condições alcalinas no ambiente.

Além disso, nas seções estudadas, o declínio progressivo nos valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ sugere um aumento nas taxas de fixação de N_2 (em direção ao estágio III), o que geralmente é observado em ambientes anóxicos com águas deficientes em nitrato. A fixação atmosférica de N_2 é conduzida principalmente por cianobactérias diazotróficas e requer uma grande quantidade de energia e, como um processo de baixo fracionamento, fornece uma biomassa com uma assinatura isotópica próxima à do N_2 atmosférico (em torno de 0 ‰) (CARPENTER et al., 1997). Suportando tal interpretação, argumenta-se aqui que cianobactérias foram identificadas em grande abundância em cherts preservados do Membro Assistência da Fm Irati. e, portanto, o aumento na contribuição desses organismos empobrecidos de ^{15}N para a matéria orgânica poderia explicar o declínio observado de $\delta^{15}\text{N}$ em direção ao topo do estágio II (CALÇA et al., 2016).

O estágio III reflete o influxo contínuo de água doce no ambiente restrito, diminuindo a salinidade do mar e estimulando a proliferação microbiana acarretando subsequente anoxia generalizada e, posteriormente, diluição de OM autóctone (condições óxico-subóxicas). A anoxia generalizada (Estágio IIIa) é claramente indicada pelo aumento gradual dos valores de COT (atingindo 25% no Paleosul-05 e 15% em HV-31-RS) e sugere não apenas um aumento da produção biológica primária (floração microbiana), mas também um ambiente com potencial de preservação da matéria orgânica (deficiência em oxigênio) (PETERS et al., 2005). Isso também é evidenciado por altos teores de enxofre, o que indica um ambiente redutor (PETERS et al., 2005). Nesses níveis ricos em COT, um pulso de proliferação de bactérias é evidenciado pelas razões hopano/esterano que atingem 8 e 6,5 (Paleosul 05-SM-PR e HV-31-RS, respectivamente) indicando maiores contribuições de organismos procarióticos versus eucarióticos para a MO (PETERS et al., 2005). Além disso, neste estágio, a excursão positiva contínua observada no $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ está provavelmente relacionada a taxas mais altas de produção primária causando depleção de CO_2 na zona fótica e diminuindo o fracionamento de isótopos entre CO_2 dissolvido e organismos, resultando em um reservatório de carbono mais pesado (RAU et al., 1992).

Além disso, os valores mais baixos de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ encontrados neste estágio (em comparação com o estágio II) marcam o pico da maior contribuição de diazotróficos em um cenário de anoxia onde nitrato é instável e a fixação de nitrogênio é predominante. No entanto, com o influxo contínuo de matéria orgânica terrestre e o estabelecimento de condições óxicas, o nitrato tornou-se disponível e, possivelmente, ocorreu um equilíbrio entre os organismos fixadores de N e desnitrificantes, levando à estabilização de valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ ao redor de 8‰ para o furo Paleosul-05 e 4 ‰ para o furo HV-31-RS (topo do estágio).

Nota-se uma diminuição significativa no COT, IH e conteúdo de enxofre (observado em ambos os furos) no topo do estágio IIIa, o que sugere a diluição de material orgânico autóctone possivelmente por aumento da taxa sedimentar. Nesse sentido, valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ em torno de -24 ‰, razões Pr/Ph mais altas e o declínio dos valores do índice gamacerano e isoprenóides regulares indicam um ambiente óxico-subóxico de baixa salinidade. Assim, individualiza-se este nível como estágio IIIb, uma vez que a diluição

causada pelo aumento da taxa sedimentar foi provavelmente responsável pelo baixo teor de COT e IH neste estágio.

O estágio IV (organismos halotolerantes) revela outro período de restrição da massa de água (balanço hidrológico negativo) onde provavelmente ocorreu uma crise de salinidade com o florescimento de organismos extremófilos que vivem sob condições ambientais estressantes. Isso é evidenciado por um aumento nos biomarcadores associados a condições hipersalinas (gamacerano e isoprenóides) acompanhado, também, por uma excursão positiva no registro de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ que pode estar associada ao mesmo processo descrito para o estágio II. A condição hipersalina também é expressa nos valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$, onde uma mudança para valores enriquecidos em ^{15}N pode ser, majoritariamente, resultado da degaseificação de NH_3 em condições evaporativas, mesmo mecanismo observado no estágio II.

O estágio V revela outro período de anoxia generalizada possivelmente resultante do aumento na bioprodução primária (proliferação microbiana) que levou ao enriquecimento progressivamente orgânico (como o estágio III). Isso é evidenciado, novamente, pelo aumento gradual dos valores de COT (20% no furo Paleosul-05 e 9% no furo HV-31-RS) um pico na relação hopano/esterano e uma contínua positivação do sinal $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Como sugerido para o estágio III, é provável que após a crise de salinidade, o influxo progressivo de água doce com nutrientes dissolvidos tenha sido responsável por estimular a proliferação microbiana que, conforme já sugerido para a Fm. Irati por Faure & Cole (1999) e Rodrigues et al. (2010), pode ter intensificado as condições anóxicas no meio ambiente. O declínio observado no sinal $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ também é observado neste estágio e pode ser um indicativo de segundo pulso florescente de comunidades de cianobactérias (organismos fixadores de N) com a depleção progressiva de oxigênio por produtores primários no ambiente.

Além disso, acima do estágio V (Formação Serra Alta) a diluição da matéria orgânica autóctone é evidenciada pelo declínio abrupto nos valores de índice de hidrogênio (querogênio tipo III e IV) indicando contribuição de plantas superiores e material orgânico oxidado (PETERS et al, 2005). O declínio abrupto de COT e IH (transição para um ambiente óxico) marca o fim dos depósitos associados ao mar Irati-Whitehill. Além disso, diferentemente das amostras de estágio I, onde os perfis de *n*-alcanos mostram uma

configuração bimodal, a matéria orgânica da Formação de Serra Alta mostra uma forte abundância de *n*-alcanos de alto peso molecular, que estão principalmente associados a ceras epicuticulares de plantas terrestres ou mesmo de algas não marinhas (por exemplo, *Botryococcus braunii*) (MOLDOWAN et al., 1985; PETERS et al., 2005). Nesse sentido, a Formação Serra Alta reflete o início da continentalização com a completa interrupção da influência marinha, exemplificada pela ausência de acritarcos marinhos (NEREGATO, 2005). Isso é reforçado por MILANI & DE WIT (2008), que afirmam que a Formação Irati é o registro final da conexão com o oceano Phantalasa.

6.1.2 Possíveis implicações de eventos tectônicos regionais no estabelecimento de ambientes hipersalinos e continentalização do mar Irati-Whitehill

Duas reconstruções paleogeográficas (Figura 29) foram derivadas do modelo de Matthews et al.(2016), mostrando o contexto tectônico e as distribuições de fácies do sul do Gondwana em ~ 275 Ma e ~ 265 Ma. Essas reconstruções, que foram denominadas de 'tempo Irati-Whitehill' e 'tempo Rio do Rastro-Beaufort', respectivamente, representam intervalos-chave para a correlação interbaciaal entre as bacias do Paraná e Karoo. Durante o tempo Irati-Whitehill, a correlação temporal entre as formações Irati e Whitehill é baseada na ocorrência de répteis mesossaurídeos (*Mesosaurus*), bioestratigrafia, composição isotópica de carbono, assinaturas de biomarcadores e ocorrência de rochas ricas em matéria orgânica (OELOFSEN & ARAUJO, 1983; FAURE & COLE, 1999). No tempo Rio do Rastro-Beaufort, a correlação estratigráfica entre o Grupo Rio do Rastro (Bacia do Paraná) e parte do Grupo Beaufort (Bacia do Karoo) é suportada pela ocorrência dos tetrápodes *Endotiodon* (DAY et al., 2015) e moluscos bivalves de *Terraia* sp (DAVID et al., 2011; FRANCISCHINI et al., 2017).

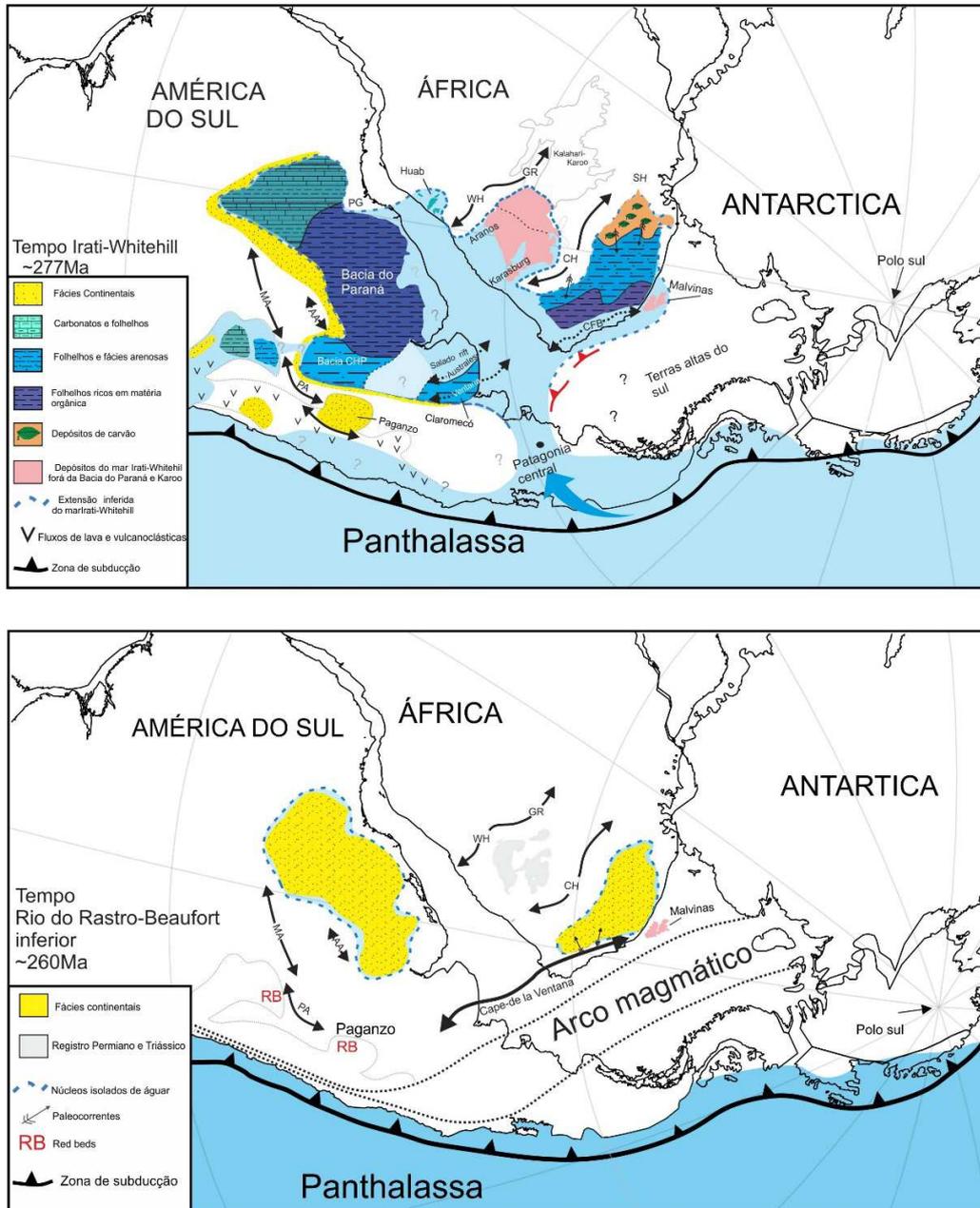
A ampla distribuição dos depósitos associados ao mar “Irati-Whitehill” dá uma estimativa da possível extensão do mar interior no passado. Uma estimativa conservadora com base na distribuição desses registros litológicos associados ao mar e à área não preservada é de cerca de 5 milhões de km², o que é, em superfície, o dobro da área do Mar

Mediterrâneo. Apesar de estudos anteriormente não terem encontrado evidências claras de uma fauna marinha (FAURE & COLE, 1999; SUMMONS et al., 2008), isso pode ser explicado pelo pequeno número de amostras estudadas. No entanto, recentemente, estudos de alta resolução encontraram vários níveis de acritarcos marinhos em diferentes locais da Bacia do Paraná (por exemplo, LAGES, 2004; DOS REIS et al., 2018). Além disso, foraminíferos fusuliniformes foram relatados no Membro Assistência da Formação Irati (CAMPANHA & ZAINÉ, 1989). Adicionalmente, de acordo com GÖTZ et al. (2018) as condições marinhas contínuas caracterizam a Fm. Whitehill ao longo de toda a sua extensão na Bacia de Karoo, sendo possível, através do estudo de palinofácies, identificar variações que indicam a transição de fácies flúvio-deltaicas no norte da bacia para marinha profundo a sudoeste, refletindo a geometria da bacia e os paleo-altos ao seu redor.

Paleo-altos provavelmente atuaram como barreiras para o mar no norte e noroeste da América do Sul (arcos dos Pampeanos, Assunção e Goiás) e no norte e nordeste da parte africana (altos de Windoek, Cargonian e Suazilândia). O Arco de Ponta Grossa também foi uma estrutura importante na área centro-norte do mar, restringindo o acesso ao norte (Figura 29). A Sierra de La Ventana e o Cape Fold Belt também são mostrados no mapa como uma barreira ao sul. No entanto, a orogenia “Cape *Fold Belt*” estava em seus estágios iniciais de deformação no tempo de Irati-Whitehill, de modo que a barreira orogênica poderia ainda não estar no seu máximo (HANSMA et al., 2016).

Períodos de conexão com o Oceano Panthalassa são sugeridos pela ocorrência de faunas de acritarcos tipicamente marinhos nos folhelhos do Permiano inferior nas Bacias de Karoo e do Paraná (GÖTZ et al., 2018). Essas ocorrências, na Bacia do Paraná, são principalmente na unidade inferior (Mb. Taquaral) que, com base em nossos resultados geoquímicos, é o momento de maior expansão do mar Irati-Whitehill (Estágio I).

Figura 29-Paleogeografia para tempo Irati-Whitehill e Rio do Rastro-Beaufort.



Legenda-Reconstruções paleogeográficas do mar de Irati-Whitehill e dos primeiros ambientes terrestres de Gondwana.

Nota: Reconstrução paleogeográfica para o sul do Gondwana durante a deposição de unidades de folhelhos do Irati-Whitehill (~ 277 Ma). O mar Irati-Whitehill foi habitado pelo réptil aquático endêmico *Mesosaurus* que pode ser encontrado na América do Sul e no continente africano, permitindo a definição da área geográfica do mar. b. Reconstrução paleogeográfica do sul do Gondwana durante a deposição do grupo Rio de Rastro- Beaufort inferior. A unidade cronoestratigráfica foi definida pelo fóssil *endotiodon*.

Fonte: O autor, 2021.

Além disso, as ingressões marinhas provavelmente começaram durante o Permiano inferior, com as águas marinhas atingindo o interior do Gondwana, como sugerido pela fauna *Eurydesma-Lyonia* dentro do Grupo Itararé da Bacia do Paraná (LAVINA, 1991). Conexões intermitentes do mar Irati-Whitehill com o Panthalassa são, além disso, inferidas a partir de distribuições de fácies. Na América do Sul, tal conexão provavelmente ocorreu ao longo de uma rota pela Patagônia Central (LAVINA, 1991), seguindo a Bacia de Claremeco onde estão as unidades de folhelhos da Fm. Piedra Azul. Duas outras rotas de ingressões marinhas são também sugeridas: pela Bacia do Paganzo e/ou pela Bacia do Tarija. A primeira dessas rotas alternativas parece improvável, dada a ocorrência de espessas sequências siliciclásticas de *red beds* continentais de idade Permiana em diferentes áreas da Bacia do Paganzo, incluindo as formações De La Cuesta, Patquía, La Colina e Del Salto (TURNER, 1962; AZCUY & MORELLI, 1970; CUERDA, 1965; QUARTINO et al., 1971). Esses depósitos eólicos refletem a existência de um “mar de areia Permiano” que era separado do Panthalassa por relevo positivo representado pela cadeia vulcânica do Grupo Choiyoi (SPALLETTI et al., 2010). Em contraste, o registro do Permiano inferior da Bacia de Tarija (Fm. Vitiacua) apresenta espécies paleontológicas (por exemplo, *Lueckisporites*, *Lunatisporites*, *Protohaploxylinus*, *Striatoabieites*) que permitem a correlação desses depósitos com a Formação Irati e outros depósitos onde o fóssil do réptil *Mesosaurus* é encontrado (DI PASQUO, 2007). Além disso, como apontado por Sempere et al. (1992), os folhelhos negros marinhos são a litologia característica da parte inferior da Fm Vitiacua, enquanto na parte superior ocorrem carbonatos marinhos com níveis de cherts. Nesse sentido, a Fm. Vitiacua demonstra uma grande semelhança com a Fm. Irati. Do lado africano, evidências faciológicas sugerem uma provável conexão com o oceano Panthalassa através da parte sudoeste da Bacia do Karoo com a presença de terrenos paleo-altos (Altos Cargonianos) no Norte, inferidos por fácies de alta energia (CHUKWUMA & BORDY, 2016).

As conexões com o oceano Panthalassa, no entanto, foram sendo gradualmente restringidas refletindo o isolamento progressivo do mar de Irati-Whitehill. Episódios dessas restrições são evidenciados na Formação Irati pelo registro geoquímico do florescimento de organismos halotolerantes específicos em sua parte superior (estágios II e IV-Mb. Assistência). O florescimento desses organismos ocorreu claramente em escala regional,

pois também são relatados no norte, centro e sul da Bacia do Paraná (ARAÚJO, 2001; DOS REIS et al., 2018; MARTINS-LL et al., 2020) como também na Formação Whitehill no continente africano (SUMMONS et al., 2008). Da mesma forma, os valores enriquecidos em ^{13}C não estão restritos aos locais aqui estudados, sendo esses relatados também para outras áreas da Bacia do Paraná (ARAÚJO, 2001; RODRIGUES et al., 2010; MARTINS-CMS et al., 2020), bacias de Huab e Karoo (FAURE & COLE, 1999; SUMMONS et al., 2008; DE WIT, 2016), sendo uma evidência consistente, juntamente com os níveis de ricos em matéria orgânica, de expansão microbial em um ambiente restrito. Nesta época, a troca de água com o Phantalassa era restrita sendo o isolamento da massa de água Irati-Whitehill do resto do mundo também indicado pela fauna endêmica do *Mesosaurus*. O soerguimento da Sierra de La Ventana e do Cape Fold Belt, datado como iniciado em 280 Ma (HANSMA et al., 2016), e os eventos orogênicos na margem paleo-pacífica com o primeiro pulso em 281 Ma (orogenia San-Rafaelic) (MILANI e DE WIT, 2008; ROCHA-CAMPOS et al., 2011) foram provavelmente a chave para o aprisionamento e desaparecimento do mar de Irati-Whitehill, que culminou, através da progressiva continentalização, nos depósitos terrestres do Rio do Rastro e da parte inferior do Grupo Beaufort. As idades propostas para esses eventos orogênicos são consistentes com a idade apresentada aqui para o topo da Fm Irati.

Os primeiros ambientes terrestres do Gondwana durante o Permiano médio são representados pelos depósitos da Fm. Rio do Rastro e parte inferior do Grupo Beaufort. As camadas com tetrápodes permitem a correlação da fácies continental fluvial / lacustre da Fm Abrahamskraal (África do Sul) e deltaico/lacustre e eólico da formação do Rio do Rastro (Brasil) com o estabelecimento de uma unidade cronoestratigráfica pela ocorrência de espécies de *Endothiodon* em ambas as formações.

Durante esse período, o Cape Fold Belt e o arco De La Ventana estavam muito mais desenvolvidos, e nenhuma conexão com o oceano Panthalassa ao sul seria possível (HANSMA et al., 2016). A reconstrução nesta época também mostra uma área inundada muito mais confinada e isolada como resultado da orogenia San-Rafaélica, que foi associada a picos de atividade magmática entre 260 e 272 Ma e a geração de um arco magmático que se estendia desde a cordilheira frontal à Patagônia do Norte (PEREZ et al., 1991). O surgimento e consolidação desses cinturões orogênicos foram determinantes para

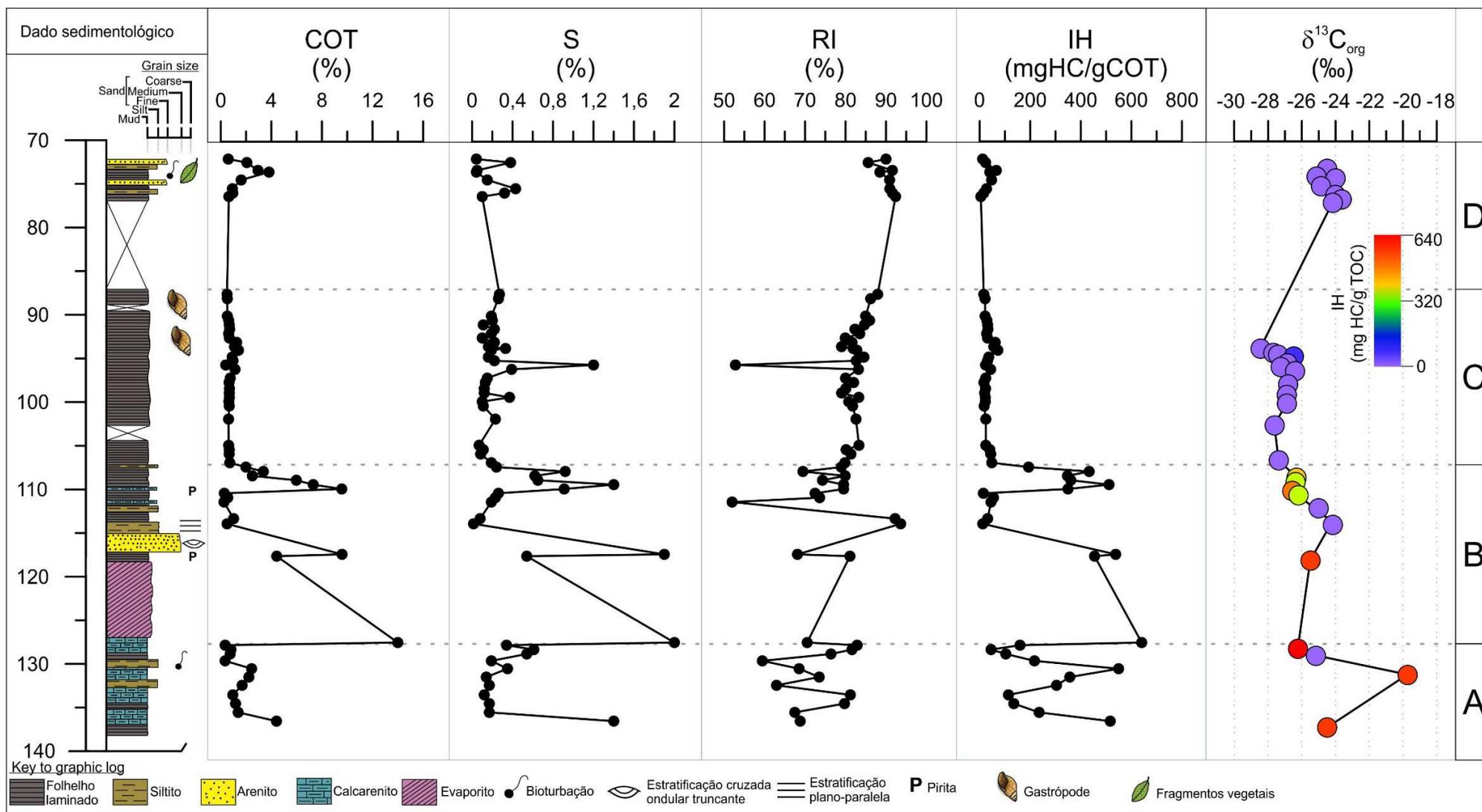
o aprisionamento e desaparecimento do mar que, de acordo com a idade e dados geoquímicos aqui apresentados, provavelmente já estavam ocorrendo no ambiente Irati-Whitehill. Conclui-se que a dinâmica tectônica convergente pode ter atuado como o principal agente no aprisionamento e desaparecimento do mar encerrando uma história de não mais que quatro milhões de anos do vasto mar Permiano Irati-Whitehill.

6.2 Bacia do Parnaíba

6.2.1 A biota da Formação Codó

Com base em nosso registro de alta resolução do furo UN-32, apresentamos uma visão detalhada da evolução paleoambiental da Formação Codó dividindo, geoquimicamente, o registro em quatro estágios (Figura 30 e 31). O **estágio A** é interpretado como um cenário ambiental restrito, hipersalino, alcalino e com flutuações entre condições anóxicas e óxicas. Tais condições são evidenciadas pela ocorrência de querogênio variando do tipo II ao tipo IV e valores de COT em torno de 2%. A predominância de isoprenóides regulares (por exemplo, *i*-C₂₅ e *i*-C₃₀) em relação aos *n*-alcanos aponta para um ambiente rico em arqueobactérias, uma vez que as fontes de isoprenóides regulares são atribuídas principalmente a lipídeos de grupos de arqueobactérias halofílicas (PETERS et al, 2005).

Figura 30-Dados geoquímicos para amostras da Formação Codó

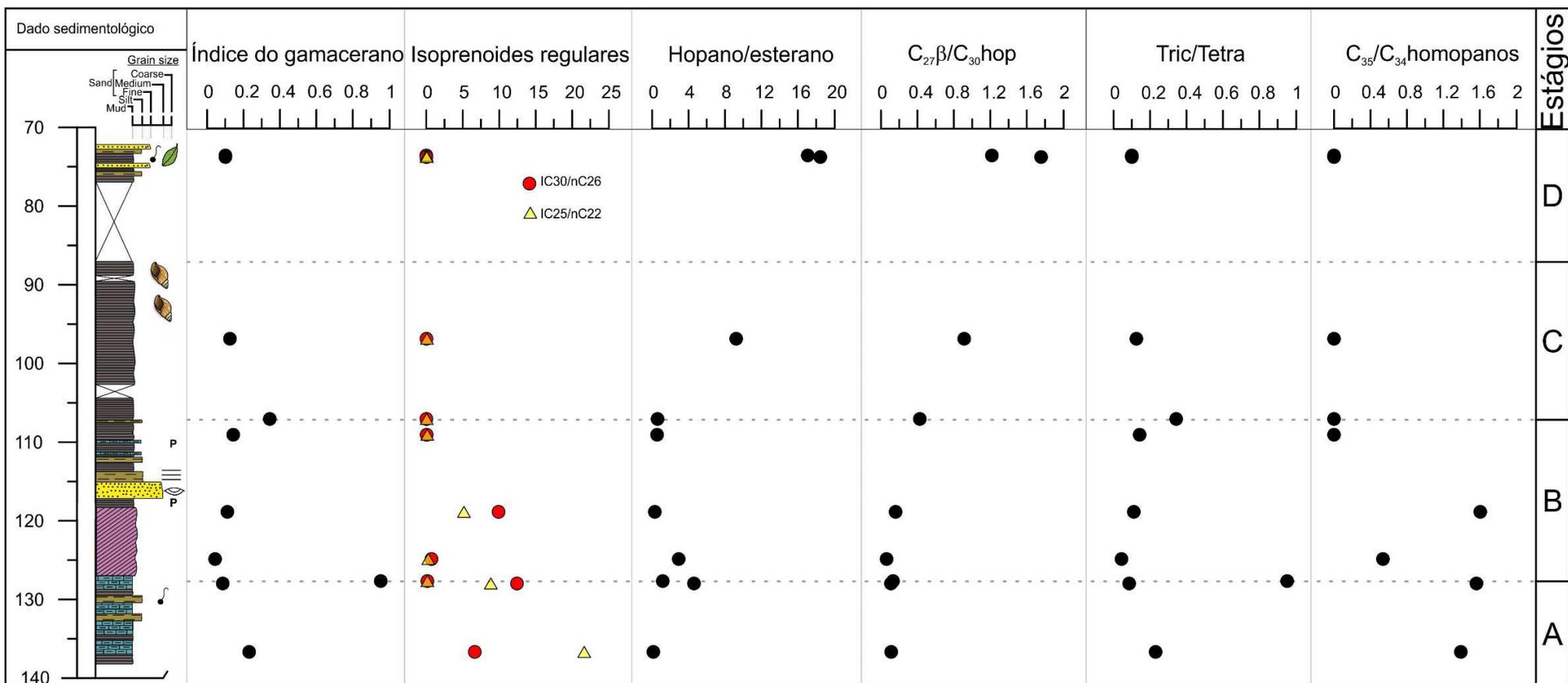


Legenda: Dados geoquímicos para amostras da Formação Codó

Nota: Carbono orgânico Total (COT), enxofre total (S), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e Isótopos estáveis de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) para amostras do furo 1-PI-UN-32

Fonte: O autor, 2021.

Figura 31-Dados de biomarcadores para amostras da Formação Codó



Legenda: Dados de biomarcadores para amostras da Formação Codó

Nota: Na figura são apresentados os índices de gamacerano, isoprenóides regulares, razão hopano/esterano, razão $C_{27}\beta/C_{30}hop$, Tric/Tetra e C_{35}/C_{34} homohopanos.

Fonte: O autor, 2021.

De maneira específica, foi demonstrado que as arqueobactérias haloalcalifílicas possuem membranas celulares contendo grandes quantidades de éteres isoprenóides C_{25} . Nesse sentido, a abundância anômala de *i*- C_{25} sugere um ambiente alcalino, visto que um grupo frequente de precursores desse biomarcador são *Archaea haloalkaliphiles* (DE ROSA et al., 1983).

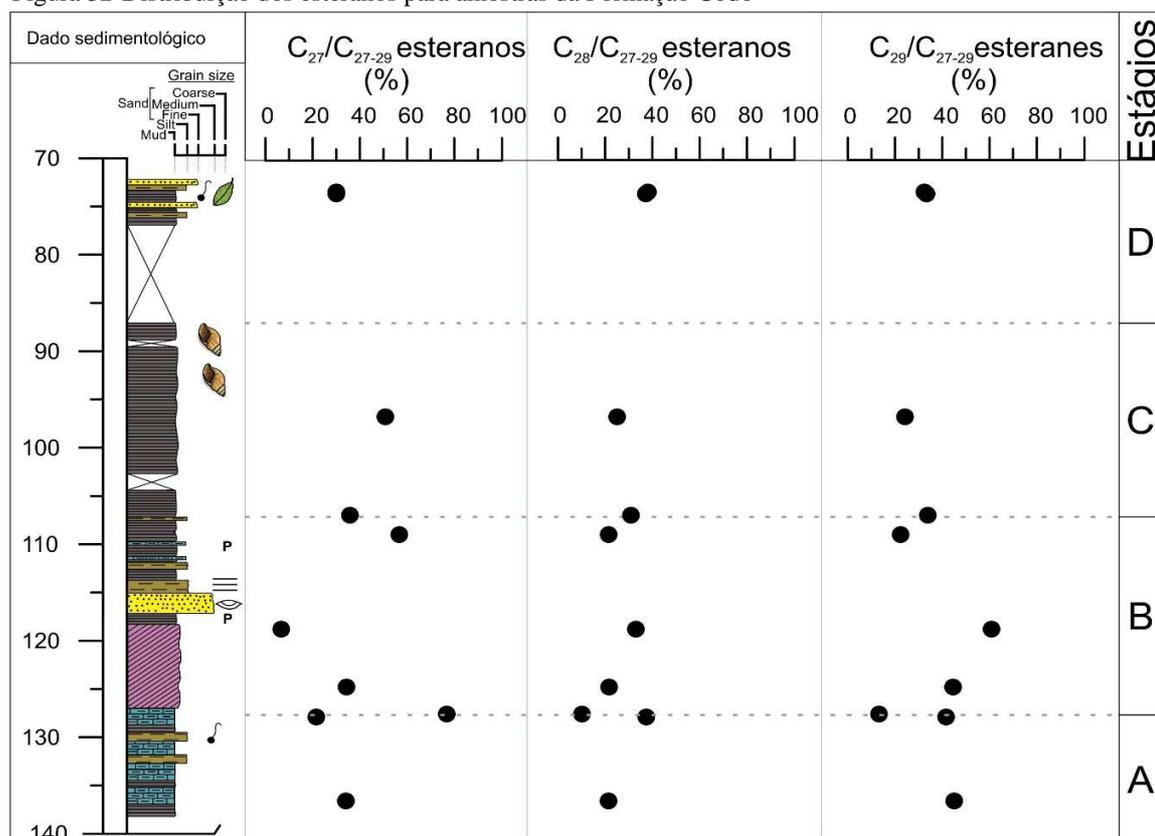
Os valores mais elevados observados no índice gamacerano também permitem inferir a ocorrência de condições de coluna de água estratificada por salinidade. O gamacerano é um derivado diagenético do tetrahimanol cuja fonte principal parece ser principalmente ciliados bacterívoros que são encontrados na interface entre zonas óxico-anóxicas estáveis na coluna de água (TULIPANI et al., 2015). Além disso, em amostras do estágio A, biomarcadores diagnósticos de fotossíntese anoxigênica (isorenieratano e seu derivado C_{40}) (GRICE et al., 1996; 2005) podem ser detectáveis, sugerindo que condições euxínicas atingiram a zona fótica durante o estágio A.

Ainda no estágio A, altas razões entre os homohopanos C_{35} / C_{34} ($> 0,8$) podem ser utilizadas como uma ferramenta de análise de mudança faciológica, hipersalinidade e condições redox e de estratificação da coluna d'água sendo observado o aumento da concentração de C_{35} homohopano em ambientes marinhos carbonáticos ou evaporíticos (PETERS et al., 2005). Está bem estabelecido que o homohopano C_{35} deriva do bacteriohopanetetrol e que sob condições de ausência de oxigênio a sua oxidação é inibida. Notamos que, no material estudado, apenas as amostras do estágio A apresentaram esses compostos sendo observado a predominância do homohopano C_{35} , o que sugere um ambiente redutor, anóxico e carbonático/evaporítico (condizente com a litologia observada). A condição hipersalina marinha/lacustre também é evidenciada pela predominância do C_{23} TeT em relação ao C_{19} , o que indica um ambiente lacustre salino e marinho.

A predominância de esteranos C_{29} , observada no estágio A (Figura 32), geralmente é associada a contribuições biológicas de fitosterol proveniente de plantas superiores. Entretanto, a detecção de C_{29} esterano em amostras com matéria orgânica autóctone do pré-Cambriano levou a interpretação de que os esteróis precursores desse esterano também possam ser oriundos de algas, cianobactérias e diatomáceas. Como podemos observar no cromatograma total da amostra 127,90m, juntamente com isoprenóides regulares, o

esterano C_{29} é um dos compostos mais abundantes dentro de toda fração saturada. Apontamos que a existência de um ambiente anóxico hipersalino pode ser inconsistente com uma matéria orgânica dominada por uma fonte terrestre.

Figura 32-Distribuição dos esteranos para amostras da Formação Codó



Legenda :Distribuição dos esteranos para amostras da Formação Codó.

Nota: Razão entre os esteranos C27, C28 e C29 para as amostras da Formação Codó.

Fonte: O autor, 2021.

Nesse sentido, aqui é levantado que fontes adicionais para este composto nas amostras inferiores do UN-32 poderiam ser grupos de algas verdes e/ou marrons que também são uma fonte potencial de C_{29} esterano (*Prasinophyceae*, *Charophyceae*, *Ulvophyceae* e *Chlorophyceae*) (KODNER et al., 2008) e são adaptados a ambientes com salinidade elevada e, conforme salientado por, contém moléculas precursoras do C_{29} esterano. Deve-se notar que a coexistência de grupos de arqueobactérias halofílicas e algas

verdes é relatada por GRICE et al. (1998) para depósitos marinhos do Mioceno/Plioceno da Bacia do Mar Morto em Israel (Formação Sdom).

O estágio B reflete um cenário de crescente influência marinha e estabelecimento de condições anóxicas que foram interrompidas pela entrada de material terrestre e diluição da matéria orgânica autóctone. A condição anóxica é evidenciada por valores de COT que atingem até 14%, valores de enxofre de até 2% e ocorrência de querogênio tipo I e tipo II, sugerindo que houve boa condição para preservação da MO. A dominância do esterano C₂₇ em quatro amostras deste estágio sugere uma grande contribuição de zooplâncton e/ou algas vermelhas (KODNER et al., 2008) e estão de acordo com fontes marinhas para MO. Especificamente, a amostra a 127,60 m (abaixo do sal) apresentou um padrão geral muito típico de matéria orgânica marinha. Nela pôde ser observado uma forte predominância de *n*-alcanos de baixo peso sugerindo a contribuição de algas, bem como a forte predominância do esterano C₂₇. Além disso, detecção de esterano C₃₀, evidência geoquímicas para algas marinhas crisófitas da ordem *Sarcinochrysidales* e demosponges marinhas (MOLDOWAN et al., 1985;1990) também suportam a interpretação de fontes marinhas.

A razão hopano/esterano, que fornece informações que fornece uma estimativa da contribuição de bactérias vs eucariontes (algas e plantas superiores) para a MO, apresentou valores menores que 1 para todas as amostras do estágio B, o que é consistente com valores esperados para matéria orgânica marinha (PETERS et al., 2005). Isoprenóides regulares associados a organismos halofílicos estão ausentes ou em menor proporção nas amostras deste estágio em comparação com o estágio A. No entanto, valores mais altos de gamacerano podem ser uma indicação de estratificação da massa de água não apenas pela salinidade, mas também pela temperatura. Em configurações evaporativas, no núcleo do Gondwana, um corpo de água provavelmente seria enriquecido em sais em comparação com a água marinha. Nesse contexto, o ingresso marinho provavelmente geraria a estratificação por salinidade (diferença de densidade). Por outro lado, é provável também que a temperatura nesses ambientes restritos era mais alta do que a água Tethyana. BAHNIUK et al. (2015), por exemplo, sugerem que a temperatura durante a formação dos esferulitos microbiais no ambiente da Fm. Codó foi provavelmente ao redor de 54°C, temperatura provavelmente mais alta do que a água do mar tethyano.

O estágio C é representativo de um ambiente possivelmente marinho de salinidade normal, óxico e desfavorável à preservação da matéria orgânica. Tal condição é suportada pelos baixos valores de COT e de IH ao longo de todo o estágio. Entre os esteranos, a predominância do C₂₇ sugere a contribuição de organismos marinhos a matéria orgânica. Além disso, os gastrópodes da família *Cassiopidae*, que ocorrem no topo deste estágio são interpretados como evidências fossilíferas de incursões marinhas do oceano Tethyano (ALVES et al., 2015; PEREIRA et al., 2016). Adicionalmente, essa interpretação também é apoiada pela presença de dinoflagelados marinhos que são relatados para o intervalo estudado (110 a 82,30 metros do furo UN-32) e chegam a compor contabilizados, em níveis específicos, 66,2% dos palinomorfos (NEVE, 2007). Nossos resultados aqui, juntamente com os dados apresentados por NEVE (2007) sugere que pelo menos 27 metros de folhelhos compreendendo o estágio B e o C foram depositados sob alguma influência marinha.

O estágio D reflete uma fase lacustre com um alto influxo de fontes terrestres e condições óxicas. As fontes terrestres são evidenciadas pela abundância elevada de *n*-alcanos de alto peso molecular (*n*-C₂₇ e *n*-C₂₉) que estão principalmente associados a ceras epicuticulares de plantas terrestres, mas também podem se originar de algas não marinhas (por exemplo, *Botryococcus braunii*) (MOLDOWAN et al., 1985; PETERS et al., 2005;). A relação hopano/esterano apresenta os maiores valores nesta fase, sugerindo uma grande entrada de bactérias em relação aos organismos eucarióticos na MO e é comumente associada a matéria orgânica marinha (PETERS et al., 2005). No entanto, salienta-se que no estágio D o hopano mais abundante é o C₂₇ 17 β. Esse composto é muito abundante nos carvões brasileiros da Bacia do Paraná sendo a sua fonte atribuída a plantas superiores terrestres (HENZ et al., 1987; ARAÚJO, 2001) e, nesse sentido, pode ser também indicativo de contribuição de material orgânico terrestre. Entre os esteranos regulares, a ligeira predominância do esterano C₂₈ pode indicar o florescimento de grupos de algas lacustres de água doce (ZHANG et al., 2020) tendo em vista que não foram encontradas evidências de elevação de salinidade ou de contribuição marinha à matéria orgânica nesse estágio.

6.2.2 Possível influência de eventos climáticos globais no ambiente hipersalino da Formação Codó

Um cenário sazonal para a região nordeste do Brasil é sugerido por Carvalho et al. (2019) através uma razão entre esporos de samambaias, que estão associados a condições climáticas úmidas, e palinomorfos xerofíticos (*Classopollis* e pólen gnetalean polpocado) que estão relacionados com fases secas. Com base nisso, os autores identificaram ciclos “seco-úmido” na região Nordeste propondo um cinturão úmido que englobaria, entre outras bacias, o Parnaíba e o Araripe. Neste cinturão, de acordo com CARVALHO et al (2019), a atividade da zona de convergência intertropical (ITCZ) pode ter regulado mudanças sazonais entre fases secas e úmidas influenciando assim as mudanças na flora.

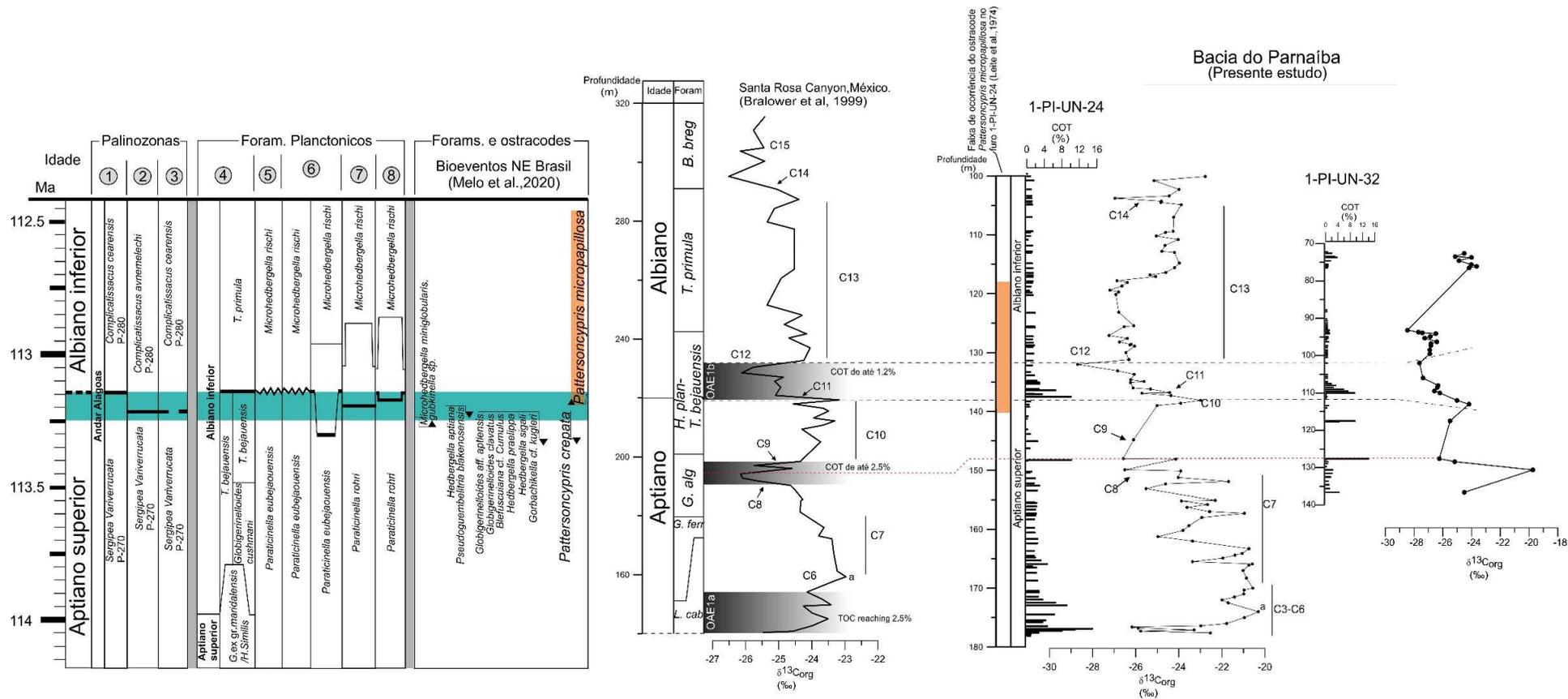
No furo 1-PI-UN-32, condições de clima árido puderam ser observadas durante a deposição de matéria orgânica do estágio A e B onde as evidências de hipersalinidade sugerem altas taxas de evaporação. No entanto, os intervalos de folhelho nesses estágios representam influxos esporádicos de água doce e/ou marinha que provavelmente foram responsáveis por retardar o balanço hidrológico negativo em uma condição quente e úmida, interrompendo a evolução da sequência de sal (ausência de carnalita, taquidritos etc.). A espessa camada de anidrita no estágio B reflete um evento regional que provavelmente foi responsável pela geração de sal nas bacias adjacentes do Araripe e São Luís, sendo esse possivelmente o momento mais árido experimentado.

Acima do espesso intervalo de anidrita no topo do estágio B, um horizonte rico material orgânico com uma excursão $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ negativa (coincidente com o estabelecimento de configurações marinhas), corresponde ao padrão semelhante do OAE1b no limite Aptiano-Albiano (Nível Kilian) (KENNEDY et al., 2014). O sinal $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ parece não estar relacionado às variações composicionais da matéria orgânica, visto que não há correlação entre os valores de índice de hidrogênio e isótopos de carbono orgânico total. Além disso, essa excursão ocorre na mesma faixa de profundidade da ocorrência de dinoflagelados marinhos *Subtilisphaera*, descrita no furo 1-PI-UN-32 por NEVE (2007). Esta ecozona dinoflagelada carrega um significado regional porque permite a correlação entre as Bacias do Nordeste do Brasil refletindo um claro influxo de águas tethyanas.

Da mesma forma, no furo UN-24 também se observa ocorrência simultânea da excursão negativa $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, rochas ricas em material orgânico e os dinoflagelados *Subtilisphaera*. Adicionalmente, o registro da base da excursão negativa coincide com o aparecimento do ostracode *Patersoncypris micropapillosa*, identificada por SILVA et al. (1989). Recentemente, MELO et al (2020) associaram o aparecimento desse fóssil na Fm. Romualdo (Bacia do Araripe) com a ocorrência de pequenos microfósseis de *hedbergella* que são característicos do intervalo Aptiano-Albiano e síncronos ao evento anóxico 1b. Assim como no registro da Fm. Codó, na Bacia do Araripe eles ocorrem onde a influência marinha é mais evidente (Fm. Romualdo) sendo também onde é registrado a ecozona *Subtilisphaera*.

Assim, tendo em vista o arcabouço bioestratigráfico e a assinatura isotópica das seções UN-24 e UN-32, é possível sugerir correlações entre o registro $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba com a seção bem calibrada de Santa Rosa Canyon (figura 33).

Figura 33- Bioeventos do NE brasileiro correlacionados com biozonas internacionais e curvas isotópicas da Fm. Codó correlacionadas com a curva internacional de Bralower et al (1999)



Legenda: - Bioeventos do NE brasileiro correlacionados com biozonas internacionais e curvas isotópicas da Fm. Codó correlacionadas com a curva internacional de BRALOWER et al (1999).
 Fonte: A- modificado de Melo et al (2020) e B- O AUTOR (2021)

6.2.3 Implicações para os depósitos proto-oceânicos do Atlântico Sul

Depósitos do proto-oceano Atlântico Sul se destacam no cenário geológico brasileiro pelas enormes ocorrências de óleo a eles associados. Principalmente nas bacias de Campos e Santos, as rochas das formações Macabu e Barra Velha, respectivamente, compõem a camada abaixo do sal que hoje é palco de um grande debate sobre sua gênese. A compreensão do ambiente sedimentar dessas rochas evoluiu de um conceito de que elas foram depositadas em um ambiente marinho restrito (depósitos do Atlântico proto-sul) para a compreensão de que provavelmente foram depositadas em um lago hiperalcalino de alta salinidade. Em termos bioestratigráficos, assim como a Formação Codó, os depósitos do Proto Atlântico Sul Aptiano superior-Albiano inferior também estão inseridos na biozona 011 (Andar Alagoas) (POROPAT & COLIN, 2012; MELO et al., 2020).

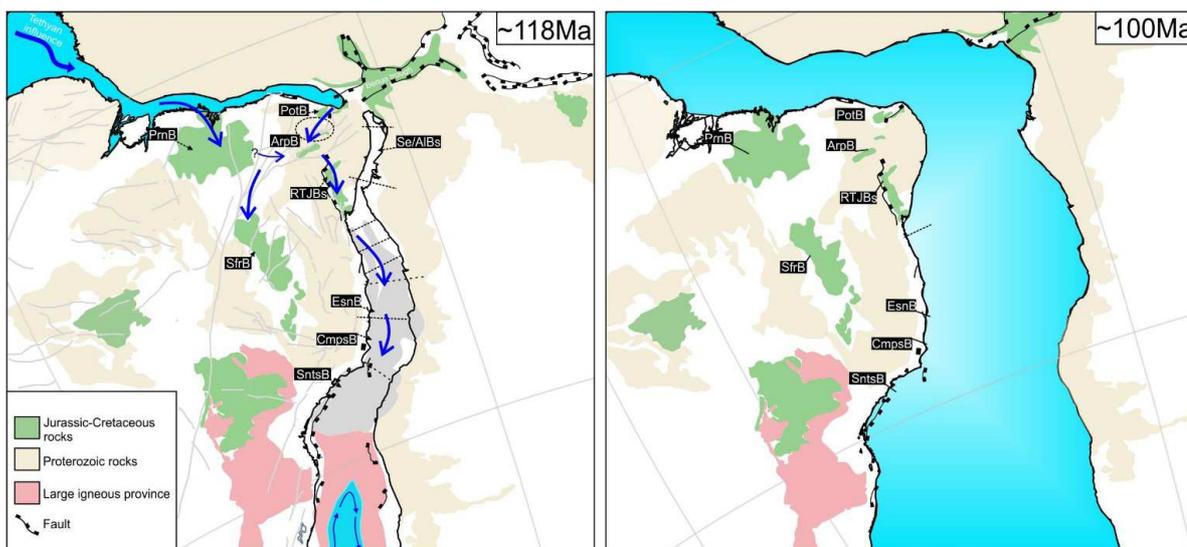
Quando examinamos a composição do que seria a biota do pré-sal na Bacia do Parnaíba, chama a atenção o predomínio do isoprenóide regular *i*-C₂₅, associado a organismos alcalofílicos, ou seja, que se expandem vigorosamente sob condições alcalinas (DE ROSA et al., 1985; WANG, 1998). De acordo com este cenário, valores de isótopos de nitrogênio pesados relatados por BASTOS (2017) (até 20 ‰) podem expressar processos de fracionamento isotópico que ocorre em condições alcalinas e de alta temperatura (70°C) (LI et al., 2012) (volatilização de NH₃). O processo de volatilização de NH₃ e sua assinatura de fracionamento isotópico associada, são, por exemplo, relacionados com os altos valores de nitrogênio observados para o registro de lagos Arqueanos alcalinos na Austrália (Formação Tumbiana) (STÜEKEN et al., 2015). A mesma assinatura e processo é também sugerida para depósitos paleozóicos na China (XIA et al., 2020). Notavelmente, é possível traçar paralelos ambientais com o contexto observado para a parte inferior do estágio geoquímico A do registro do furo 1 PI-UN-32 e o ambiente do pré-sal das bacias do Sudeste. Na Bacia de Campos e Santos (Fm. Macabu e Fm. Barra Velha), por exemplo, a ocorrência de estevensita, e outros minerais magnesianos, sugere um ambiente de alta alcalinidade (GOMES et al., 2020; LIMA et al., 2020). Além disso, MELLO et al (1990) estudando a matéria orgânica preservada definiram o ambiente do pré-sal da Bacia de Campos como um sistema fechado salino-alcalino restrito. Até agora, entretanto, a influência marinha nos depósitos pré-sal da margem leste ainda é controversa. Argumenta-se que, diferentemente do que se observa nas bacias nordestinas, evidências claras de biota marinha ainda não são observadas abaixo dos depósitos das bacias de Campos e Santos. Por outro lado, PINTO (2019) mostra que, nas

camadas abaixo do sal, é possível reconhecer um pico de Urânio no Th/U em diferentes poços de Campos e Santos que (distância de até 450 km um do outro), o que sugere que, eventualmente, esses ambientes aquáticos estiveram conectados. Conforme demonstrado por nossos modelos paleogeográficos, a posição das bacias do sudeste em um cenário mais interno poderia explicar a ausência ou fraca influência marinha. Mesmo que as ingressões marinhas em tempo pré-sal tivessem atingido áreas interiores, provavelmente estabeleceram ambientes muito rasos que podem não ter favorecido o estabelecimento da biota marinha.

Evidências paleontológicas atuais sugerem que as primeiras ingressões marinhas provavelmente vieram das bacias de São Luís e Parnaíba sendo a influência tetyana indicada pela presença de vários grupos paleontológicos (ARAI, 2009; 2014). A rota de ingressão marinha até a Bacia do Araripe é considerada por ARAI (2014) como sendo através da Bacia do Parnaíba onde ^{87}Sr a composição isotópica da gipsita indica uma origem marinha (RODRIGUES, 1995). No entanto, a falta de registro sedimentológico e fóssilífero entre as duas bacias coloca essa hipótese como uma questão pendente. Um modelo alternativo sugere que o ingresso marinho provavelmente ocorreu pela Bacia do Potiguar por áreas onde hoje se encontra o registro sedimentar lacustre Barremiano-Aptiano (Bacia do Rio do Peixe) (LIMA, 1978). Contudo, parece mais razoável pensar que as ingressões marinhas provavelmente ocorreram por esta área, dado que as tendências do eixo rifte NE-SW pertencentes à tendência Cariri-Potiguar (Araripe, Rio do Peixe, Iguatu, Malhada Vermelha, Lima Campos, Potiguar) foram tectonicamente ativo por cerca de 20 milhões de anos (Berriasiano e Barremiano inferior) (Figura 34). Além disso, a ausência de remanescentes da ingressão marinha nessas bacias interiores pode estar relacionada à dinâmica tectônica pós-rifte (NOGUEIRA et al., 2015; VASCONCELOS et al., 2020). Dados geológicos e geofísicos foram integrados e demonstraram que a bacia intracontinental do Rio do Peixe sofreu uma inversão tectônica após o estágio de rifte. De acordo com NOGUEIRA et al (2015), as forças de tensão possivelmente responsáveis pela inversão tectônica seriam relacionadas com as tensões compressivas da Dorsal Mesoatlântica e empurrões andinos (80-65Ma, 45-25 Ma e 22-0 Ma). Durante o pós-rifte, a bacia foi elevada resultando na erosão de parte das camadas sedimentares (VASCONCELOS et al., 2020) o que poderia explicar o não registro, até então, de remanescentes sedimentares de ingressões marinhas. Além disso, é observada na Bacia do Rio do Peixe a exsudação de óleo em um local com 321 m de espessura de sedimentos, o que é inconsistente, em um sistema petrolífero, com o soterramento necessário para a geração de óleo. Portanto, VASCONCELOS et al (2020) sugerem que no local associado à exsudação de óleo, o dobramento associado às inversões tectônicas pode ter favorecido a migração do óleo

de regiões mais profundas. Na Bacia do Sousa adjacente, análises cromatográficas demonstraram que o óleo foi provavelmente gerado a partir da Formação Sousa (Neocomiana lacustre). Porém, entre os indicadores geoquímicos de organismos eucariontes (esteranos) observa-se a predominância do indicador zooplâncton marinho C_{27} esterano o que sugere a incorporação deste sinal de diferente rocha geradora marinha provavelmente durante o processo de migração (MENDONÇA FILHO et al., 2005). Na Bacia do Araripe, a composição do $\delta^{34}S$ entre 10,27 ‰ e 17,99 ‰ sugere que, da mesma forma que para Bacia do Parnaíba, os sulfatos foram precipitados por águas marinhas (BOBCO et al., 2017). No caminho para as bacias ao sul, a possível rota de ingresso pode ter se dado através das bacias rifte do Tucano, Recôncavo e Jatobá. Essas bacias aparentemente foram formadas durante um processo de rifteamento duplo com distensão E-W durante a distensão Berrasiana e NW-SE durante Barremiano (MAGNAVITA et al., 1994; 2005). Na bacia do Tucano, a presença de peixes marinhos da subfamília *Rubiesichthyinae* representa uma nítida ingressão de águas tetyanas. Além disso, na Bacia do Recôncavo, a Formação Marizal apresenta a ocorrência de microforaminíferos sugerindo uma influência marinha nesses depósitos (REIS et al., 2007). Ao Sul, as ingressões marinhas alcançaram Camamu, Almada, Jequitinhonha, Cumuruxatiba, Mucuri, Espírito Santos, Campos e Bacias de Santos, onde extensos depósitos de sal podem ser encontrados expressando os depósitos proto-Atlântico Sul (DAVISON et al., 2007).

Figura 34- Mapa preliminar da possível rota de entrada das primeiras ingressões marinhas durante o Cretáceo



Legenda: Modelo com mapa preliminar da possível rota de entrada das primeiras ingressões marinhas durante o Cretáceo.

Fonte: O autor (2021).

Em resumo, concluímos que no Norte, proxies fossilíferos e geoquímicos podem correlacionar ambientes aptiano-albianos sedimentares das bacias brasileiras. Especificamente na Bacia do Parnaíba, evidenciamos que o ambiente evoluiu de um ambiente hipersalino alcalino altamente restrito para um onde a influência marinha provavelmente promoveu a maior expansão do mar para o interior do continente permitindo a conexão com bacias sedimentares do Nordeste e, possivelmente, com as da margem Leste. A alcalinidade e a hipersalinidade provavelmente estão relacionadas à intensa evaporação e permitem traçar paralelos com os ambientes do pré-sal do sudeste brasileiro. A influência marinha nas áreas do nordeste transformou ambientes alcalinos em ambientes marinhos restritos, resultando na deposição de folhelhos e sais mesohalinos / penesalinos. Ao mesmo tempo, ao sul, a distância da rota de entrada e a condição do interior fizeram com que os primeiros afluxos marinhos transformassem os ambientes alcalinos restritos em extensas áreas de precipitação de sal superalino, resultando nas sucessões espessas de sal que encontramos hoje. Os depósitos marinhos acima do sal (estágio B), por outro lado, podem estar relacionados com a perturbação global OAE1b e seus depósitos podem ser mapeados pela ocorrência da *subtilisphaera* que, até agora, é encontrada em São Luís, Ceará, Potiguar, Bacias do Parnaíba e Espírito Santos.

A evolução sedimentar e geoquímica também nos mostra um processo de continentalização que pode ser observado em um primeiro momento pela entrada de influxos terrígenos e depois por depósitos terrestres observados na bacia do Parnaíba pela Fm Itapecuru. Por fim, enquanto o isolamento e a continentalização ocorreram nessas bacias, observamos o cenário inverso no Sul com a deposição de depósitos marinhos no Sudeste em decorrência da abertura do Atlântico sul.

CONCLUSÕES

Os sistemas hipersalinos são ambientes hostis com concentrações de sal muito maiores do que a da água do mar, muitas vezes perto ou excedendo a saturação de sal. Altas concentrações de sal são tóxicas para a maioria dos organismos porque reduzem consideravelmente a disponibilidade de água, um requisito primordial para a vida. Assim, os halófilos desenvolveram adaptações fisiológicas altamente especializadas para manter um equilíbrio hídrico adequado (equilíbrio osmótico) em um ambiente tão hostil.

A identificação dos mesmos indicadores moleculares característicos de organismos tolerantes a altas salinidades em momentos de salinidade elevada e em idades e contextos diferentes aponta para a alta capacidade de adaptação e expansão desses organismos em ambientes estressantes, comparando-se aos outros organismos. Tal fato é extremamente relevante quando se examina o solo de Marte, que está cheio de sais, resquícios de águas superficiais agora evaporadas, apresentando similaridades com os registros aqui estudados. De forma mais específica, além dos indicadores moleculares, os processos aqui mencionados para explicar os valores $\delta^{15}\text{N}$ enriquecido em ^{15}N também vêm sendo utilizados para explicar valores similares em ambientes hipersalinos e alcalinos. Dessa forma, os estudos vêm estendendo a aplicabilidade da ferramenta analítica $\delta^{15}\text{N}$ à estratos marcianos com o objetivo de identificar paleoambientes de alto pH com alto potencial para habitabilidade e uma origem de vida independente da vida terrestre. Com isso, estudos futuros devem também considerar a possibilidade de explorar os ambientes hipersalinos Brasileiros (atuais e do passado) não somente sob a ótica dos processos metabólicos, mas também no âmbito de processos físico-químicos capazes de gerar fracionamentos isotópicos a nível regional.

Através de um detalhado estudo de geoquímica orgânica em alta resolução para registros de ambientes de diferentes idades e inseridos em contextos geotectônicos distintos, uma análise da biogeoquímica de ambientes hipersalinos foi aqui apresentada. O registro do vasto mar epicontinental de Irati-Whitehill apresentado possibilitou inferir que a evolução do mar poderia ser dividida em cinco estágios, refletindo a transição de um ambiente marinho para um mar ambientalmente mais restrito. O estágio I reflete um ambiente marinho com entrada significativa de matéria orgânica terrestre. A restrição ambiental foi responsável pela geração de um ambiente hipersalino (estágio II) onde a renovação da água controlou a dinâmica ambiental pós-salinidade (estágio IIIa). Além disso, a entrada de água de menor salinidade com nutrientes dissolvidos levou a um cenário de anoxia generalizada, resultante

do aumento na bioprodução primária (proliferação microbiana) (Estágio IIIa). Uma transição para um ambiente óxico/subóxico em águas rasas ocorreu criando um ambiente não favorável para a preservação da matéria orgânica (Estágio IIIb). Após isso, um segundo momento de crise de salinidade foi observado refletindo intensa evaporação em um ambiente restrito (estágio IV) seguido por um momento de renovação de água que, novamente, estimulou intensa bioprodução primária e resultou em anoxia generalizada (estágio V).

Com base na datação de zircão U – Pb, obteve-se uma idade de $277,26 \pm 0,62$ Ma para uma camada de tefra do estágio V que se correlaciona com a idade da orogenia San-Rafaélica ao longo da margem paleo-pacífica da América do Sul bem como com o soerguimento do *Cape Fold Belt*. A reconstrução paleogeográfica mostrou que a conexão do mar epicontinental com o oceano Panthalássa foi, possivelmente, interrompida progressivamente por eventos tectônicos convergentes na margem paleo-pacífica bem como com o estabelecimento do arco “*Cape- de la Ventana*”. Os episódios de salinidade crescente do mar de Irati-Whitehill e a dinâmica do ecossistema no ambiente restrito são, portanto, os primeiros sinais do desaparecimento deste imenso e vasto mar Permiano epicontinental que, posteriormente, culminou nos primeiros ambientes terrestres de Gondwana. Concluimos que a dinâmica tectônica convergente pode ter atuado como o principal agente no aprisionamento, evolução (com estabelecimento do momentos de hipersalinidade) e desaparecimento do mar, encerrando uma história de não mais que quatro milhões de anos do mar de Irati-Whitehill.

Para o registro Aptiano-Albiano estudado (Fm. Codó) as ferramentas geoquímicas permitiram subdividir a evolução ambiental em quatro estágios. Esses estágios refletem uma transição de um ambiente altamente salino-alcálico (estágio A) para um mar epicontinental anóxico (Estágio B) que experimentou um aumento na circulação da água e a profundidade da água se transformando em um ambiente marinho óxico (Estágio C). Adicionalmente, a partir da curva isotópica de alta resolução $\delta^{13}C_{org}$ para registro da Fm. Codó, correlacionou-se o registro da mesma com a perturbação global do ciclo do carbono OAE 1b (Aptiano-Albiano), responsável por estabelecer condições anóxicas e marinha na Bacia do Parnaíba.

A interrupção da conexão marinha e constantes aportes de matéria orgânica terrestre levaram a um processo de continenização e geração de um ambiente lacustre (estágio D) que marca o desaparecimento do ambiente Codó. Nosso modelo paleogeográfico sugere que as ingressões marinhas em direção às bacias do sul ocorreram através da Bacia Potiguar. A comparação dos resultados com as interpretações ambientais para unidades estratigráficas correlacionadas das bacias continentais do sul (Bacia de Campos e Santos) indica que a maior influência marinha nas áreas do nordeste transformou ambientes alcalinos em ambientes

marinhos restritos, resultando na deposição de folhelhos e sais mesohalinos/penesalinos. Ao mesmo tempo, no sul, a distância da via de entrada marinha, a condição interiorana e a existência de uma barreira terrestre brasileiro-africana que funcionava, fizeram com que os primeiros afluxos marinhos transformassem os ambientes restritos hiperalcalinos em extensas áreas de precipitação de sal superhalino, resultando em sucessões gigantes de sal grossas das bacias do Atlântico Sul

De maneira geral, observou-se que, a ocorrência de indicadores moleculares que remetem as mesmas moléculas precursoras (e.g. isoprenoides e gamacerano), sugere que, durante as crises salinas a biota dos ambientes era similar. Da mesma maneira, os valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ mais positivos indicam que, além de uma bioprodutividade acelerada com processos metabólicos específicos de expansão microbial (desnitrificação), processos físico-químicos foram, possivelmente, importantes processos de fracionamento isotópico no ambiente restrito, tanto para a Fm. Irati (Permiano) como para a Fm. Codó (Aptiano-Albiano).

A ausência de depósitos extensos de sal no registro do mar Irati-Whitehill está provavelmente ligada ao cenário tectônico convergente que restringiu progressivamente a conexão com o mar, possibilitando cada vez mais a entrada material terrestre e menor influência marinha (fonte de sulfatos). Em contraste, a ocorrência de sal no registro Aptiano-Albiano da Bacia do Parnaíba foi uma consequência da tendência oposta de abertura Mesozoica do Oceano Atlântico em conjunto com eventos climáticos Cretáceos que induziram, em um primeiro momento, a ocorrência de golfos que atingiram extensas áreas do continente brasileiro chegando às bacias de Campos e Santos, onde ocorrem espessas camadas de sal. Assim, os horizontes orgânicos sedimentares aqui estudados onde condições ambientais estressantes foram geradas, seja no contexto de fechamento de um oceano ou pelas primeiras ingressões relacionadas a abertura de um, permitiram identificar e explorar a resposta do ecossistema pretérito às condições de estresse ambiental.

REFERÊNCIAS

ADAMS, D. D.; HURTGEN, M. T.; SAGEMAN, B. B. Volcanic triggering of a biogeochemical cascade during Oceanic Anoxic Event 2. **Nature Geoscience**, v. 3(3), p. 201–204, 2010

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

ALFERES, C.L.F.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E., Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil Carmen. **Geochimica Brasilienses**. 25, 47–54. 2011

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

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

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

ARAÚJO, L.M. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande doSul, 2 v., 307 pp, 2001.

BAGNI, F. L. Correlação Estratigráfica e Considerações Paleogeográficas da Transgressão Marinha Aptiana nas Bacias da Margem Equatorial Brasileira. Dissertação de mestrado.

Departamento de Paleontologia e Estratigrafia Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010

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

BALLO, E. G.; AUGLAND, L. E.; HAMMER, Ø.; SVENSEN, H. H. A new age model for the Ordovician (Sandbian) K-bentonites in Oslo, Norway. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 520, 203–213. 2019

BASTOS, L. P. H.; PEREIRA, E.; CAVALCANTE, D. DA C.; RODRIGUES, R.; Estratigrafiquímica aplicada à Formação Codó nos furos de sondagem UN-24-PI e UN-37-PI (Aptiano/ Albiano da Bacia do Parnaíba). **Boletim de Geociências da Petrobras** 22, 289–312 2014.

CANFIELD, D. E., GLAZER, A. N.; FALKOWSKI, P. G. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. **science**, 330(6001), 192-196, 2010.

CASTRO, D.L.; FUCK, R.A.; PHILLIPS, J.D., VIDOTTI, R.M.; BEZERRA, F.H.R.; DANTAS, E.L. Crustal structure beneath the Paleozoic Parnaiba basin revealed by airborne gravity and magnetic data, Brazil. **Tectonophysics** 614, 128–145, 2014.

CHUKWUMA, K.; BORDY, E.M.; COETZER, A., Evolution of porosity and pore geometry in the Permian Whitehill Formation of South Africa – A FE-SEM image analysis study. **Marine and Petroleum Geology**. 91, 262–278. 2018

CORREA DA SILVA, Z.C.; CORNFORD, C., The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Parani Basin, Southern Brazil. **Organic Geochemistry**. 8, 399–411. 1985

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

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J.L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P. & PAULET, J. Méthod rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. **Institute Français Pétrol.**, v. 32, n, 1, p. 23-43, 1977.

FAURE, K.; COLE, D., Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Parana, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. 152, 189–213. 1999

FU JIAMO; GUOYING, S.; PINGAN, P.; BRASSELL, S.C.; EGLINTON, G.; JIGANG, J. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in china. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 119-126, 1986.

GALLOWAY, J. N., DENTENER, F. J., CAPONE, D. G., BOYER, E. W., HOWARTH, R. W., SEITZINGER, S. P.; KARL, D. M. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, 70(2), 153-226, 2004.

GARVIN, J., BUICK, R., ANBAR, A. D., ARNOLD, G. L., & KAUFMAN, A. J. Isotopic evidence for an aerobic nitrogen cycle in the latest Archean. *Science*, 323(5917), 1045, 2009.

HAYES, J.M. Factor controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. **Marine Geology**, v. 113, p. 111-125, 1993.

GÖTZ, A.E.; RUCKWIED, K.; WHEELER, A., Marine flooding surfaces recorded in Permian black shales and coal deposits of the Main Karoo Basin (South Africa): Implications for basin dynamics and cross-basin correlation. **International Journal of Coal Geology** 190, 178–190. 2018.

GRICE, K.; CAO, C.; LOVE, G. D.; BÖTTCHER, M. E.; TWITCHETT, R. J.; GROSJEAN, E. Photic zone euxinia during the permian-triassic superanoxic event. **Science**, 307, 706–709 2005.

HOLLANDER, D. & MCKENZIE, J.A. CO₂ control on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: a paleo-CO₂ barometer. **Geology**, v. 19, p. 929-932, 1991.

LIMA, E.A.A.; LEITE, J.F. Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba: Integração Geológica-metalogenética. Recife, DNPM/CPRM. p. 437, 1978.

LINDOSO, R. M.; MAISEY, J.; CARVALHO, I. D. S. Ichthyofauna from the Codó Formation, Lower Cretaceous (Aptian, Parnaíba Basin), Northeastern Brazil and their paleobiogeographical and paleoecological significance. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 447, p 53-64, 2016.

LUO, G., ALGEO, T. J., ZHAN, R., YAN, D., HUANG, J., LIU, J.; XIE, S.. Perturbation of the marine nitrogen cycle during the Late Ordovician glaciation and mass extinction. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 448, 339-348, 2016.

MAISEY, J. G. Continental break up and the distribution of fishes of Western Gondwana during the Early Cretaceous. **Cretaceous Research**, v. 21(2), p. 281-314, 2000.

MALLORY, F.B.; GORDON, J.T.; CONNER, R.L. The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 1462-1363, 1963.

MELLO, R.M.; MAXWELL, J.R. Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in Brazilian continental margin. In: KATZ, B.J. (ed.). **Lacustrine Basin Exploration- Case Studies and Modern Analogs. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, p. 77-99 (AAPG Memoir, 50), 1990.

MESNER, J. C.; WOOLDRIDGE, L. C. P. Estratigrafia das bacias paleozóica e cretácea do Maranhão. Rio de Janeiro, **Boletim Técnico PETROBRAS**, 7(2): 137–164,1964.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 213–250, 1997.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, Volume 2** 2nd edition, Cambridge: Cambridge University Press, 2005.700 pp.

QUAN, T. M., ADIGWE, E. N., RIEDINGER, N.; PUCKETTE, J. Evaluating nitrogen isotopes as proxies for depositional environmental conditions in shales: Comparing Caney and Woodford Shales in the Arkoma Basin, Oklahoma. **Chemical Geology**, 360, 231-240, 2013.

ROCHA-CAMPOS, A. C.; BASEI, M. A. S.; NUTMAN, A. P.; SANTOS, P. R.; PASSARELLI, C. R.; CANILE, F. M.; ROSA, O. C. R.; FERNANDES, M. T.; ANA, H. S.; VEROSLAVSKY, G. U-Pb zircon dating of ash fall deposits from the Paleozoic Paraná Basin of Brazil and Uruguay: A reevaluation of the stratigraphic correlations. **Journal of Geology**, v. 127, p. 167–182, 2019.

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

RODRIGUES, R. Chemostratigraphy. In: *Koutsoukos, Eduardo A. M. (Ed.), Applied Stratigraphy. Topics in Geobiology*, vol. 23. Springer, New York, p. 165-178, 2005.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; ALFERES, C. L. F.; BERGAMACHI, S. Carbon isotope stratigraphy of organic matter; Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin. In: **VII SSAGI - South American Symposium on Isotope Geology**, 2010, Brasília.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; BERGAMACHI, S.; LÚCIA, C.; ALFERES, F. Carbon isotope stratigraphy of organic matter: Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin. In: **VII SSAGI-South American Symposium on Isotope Geology**. Brasília, p. 522–525, 2010.

RUEBSAM, W.; REOLID, M.; SCHWARK, L. $\delta^{13}\text{C}$ of terrestrial vegetation records Toarcian CO₂ and climate gradients. **Scientific Reports**, v. 10(1), p. 1–8, 2020.

SANTOS, R. V.; SOUZA, P. A.; DE ALVARENGA, C. J. S.; DANTAS, E. L.; PIMENTEL, M. M.; DE OLIVEIRA, C. G.; DE ARAÚJO, L. M. Shrimp U-Pb zircon dating and

palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. **Gondwana Research**, v. 9, p. 456–463, 2006.

SCHIDLOWSKI, M.; MATZIGKEIT, U.; KRUMBEIN, W. E. Superheavy organic carbon from hypersaline microbial mats. **Naturwissenschaften**, v. 71, p. 303–308, 1984.

SCHLANGER, S. O.; JENKYNS, H. C. Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and Consequences. **Geologie en Mijnbouw**, v. 55, p. 179–184, 1976.

SCHMITZ, M. D.; SCHOENE, B. Derivation of isotope ratios, errors, and error correlations for U-Pb geochronology using ^{205}Pb - ^{235}U -(^{233}U)-spiked isotope dilution thermal ionization mass spectrometric data. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 8(8), p. 1–20, 2007.

SCHWARK, L.; EMPT, P. Sterane biomarkers as indicators of Palaeozoic algal evolution and extinction events. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 240, p. 225–236, 2006.

SEMPERE, T.; AGUILERA, E.; DOUBINGER, J.; JANVIER, P.; LOBO, J.; OLLER, S.; WENZ, S. La Formation de Vitiacua (Permien moyen à supérieur-Trias? inférieur, Bolivie du Sud): stratigraphie, palynologie et paléontologie, 1992.

SIGMAN, D. M., KARSH, K. L.; CASCIOTTI, K. L. Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the ocean. **Encyclopedia of Ocean Science**, 4138-4153, 2009.

SIGMAN, D. M.; MCCORKLE, D. C.; FRANCOIS, R.; FISCHER, G. The $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate in the Southern Ocean: Nitrogen cycling of Upper. *Journal of Geophysical Research*, v. 105, p. 19599–19614, 2000.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1895–1900, 1995.

SOUSA, E. S.; JÚNIOR, G. R. S.; SILVA, A. F.; REIS, F. D. A. M.; SOUSA, A. A. C. DE; CIOCCARI, G. M.; CAPILLA, R.; SOUZA, I. V. A. F. DE; IMAMURA, P. M.; RODRIGUES, R.; LOPES, J. A. D.; LIMA, S. G. DE. Biomarkers in Cretaceous sedimentary

rocks from the Codó Formation - Parnaíba Basin: Paleoenvironmental assessment. **Journal of South American Earth Sciences**, 2019.

SPALLETTI, L. A.; LIMARINO, C. O.; COLOMBO PINÖL, F. Internal anatomy of an erg sequence from the aeolian-fluvial system of the De La Cuesta Formation (Paganzo Basin, northwestern Argentina). **Geological Acta**, v. 8, p. 431–447, 2010.

STÜEKEN, E. E., BUICK, R., & SCHAUER, A. J. Nitrogen isotope evidence for alkaline lakes on late Archean continents. **Earth and Planetary Science Letters**, 411, 1-10, 2015.

SUMMONS, R. E.; HOPE, J. M.; SWART, R.; WALTER, M. R. Origin of Nama Basin bitumen seeps: Petroleum derived from a Permian lacustrine source rock traversing southwestern Gondwana. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 589–607, 2008.

SUMMONS, R. E.; THOMAS, J.; MAXWELL, J. R.; BOREHAM, C. J. Secular and environmental constraints on the occurrence of dinosterane in sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, p. 2437–2444, 1992.

SVENSEN, H.; PLANKE, S.; MALTHE-SØRENSEN, A. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. **Nature**, v. 429, p. 3–6, 2004.

TAPPAN, H. Palaeobiology of Plant Protists. Freeman, San Francisco, 1980.

TEN HAVEN, H. L.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; SCHENCK, P. A.; PALMER, S. E.; ZUMBERGE, J. E. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: *Fleet, A. J.; Kelts, K.; R, T. M.* (Eds.), Lacustrine Petroleum Source Rocks. Geological Society of London, p. 123–130, 1988.

TISSOT, B. P., & WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. Springer **Science & Business Media**, 1984.

TULIPANI, S.; et al. Molecular proxies as indicators of freshwater incursion-driven salinity stratification. **Chemical Geology**, v. 409, p. 61–68, 2015

TURGEON, S. C.; CREASER, R. A. Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode. **Nature**, v. 454(7202), p. 323–326, 2008.

TURNER, J. C. Estratigrafía del tramo medio de la Sierra de Velasco y región al oeste. **Boletín de la Academia Nacional de Ciencias**, 1962.

TYSON, R. V. Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies. **Springer Science & Business Media**, 2012.

VAN BREUGEL, Y.; BAAS, M.; SCHOUTEN, S.; MATTIOLI, E.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: constraints on recycling of respired CO₂ as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event. **Paleoceanography**, v. 21, PA4220, 2006.

VAZ, P. T.; REZENDE, N. G. A. M.; FILHO, J. R. W.; TRAVASSOS, W. A. S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, p. 253–263, 2007

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

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

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

WANG, R. (1998). Acyclic isoprenoids—molecular indicators of archaeal activity in contemporary and ancient Chinese saline/hypersaline environments. **Hydrobiologia**, 381(1-3), 59-76, 1998.

WAPLES, D.W. & MACHIHARA, T. Biomarkers for geologists - a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. **Tulsa: American Association of Petroleum Geologists**, 91 p. (AAPG Methods in Exploration, 9), 1986.

WERNER, M. The stratigraphy, sedimentology, and age of the Late Palaeozoic Mesosaurus Inland Sea, SW-Gondwana: new implications from studies on sediments and altered pyroclastic layers of the Dwyka and Eccca Group (lower Karoo Supergroup) in southern Namibia. **Geological Institute, University of Würzburg**, 2006.

XU, W.; RUHL, M.; JENKYNS, 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. **Nature Geoscience**, v. 10, p. 129–134, 2017.

YU, J.; PENG, Y.; ZHANG, S.; YANG, F.; ZHAO, Q.; HUANG, Q. Terrestrial events across the Permian-Triassic boundary along the Yunnan-Guizhou border, SW China. **Global and Planetary Change**, v. 55, p. 193–208, 2007.

ZALAN, P. V. Bacia de Bragança-Viseu, São Luís e Ilha Nova. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15(2), p. 341–345, 2007

ZHANG, Y.; SUN, Y.; CHEN, J. Stable carbon isotope evidence for the origin of C28 steranes in lacustrine source rocks from the Qikou Sag, Bohai Bay Basin, Eastern China. **Organic Geochemistry**, v. 145, p. 104028, 2020