

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS MUDANÇAS FÍSICO-QUÍMICAS
OCORRIDAS NO PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO
PONTA GROSSA DO EO AO MESODEVONIANO: IMPLICAÇÕES NAS
CRISES BIÓTICAS

LUIZA RODRIGUES ROCHA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

MACAÉ

FEVEREIRO 2023

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS MUDANÇAS FÍSICO-QUÍMICAS
OCORRIDAS NO PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO
PONTA GROSSA DO EO AO MESODEVONIANO: IMPLICAÇÕES NAS
CRISES BIÓTICAS

LUIZA RODRIGUES ROCHA

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Reservatório e Exploração.

Orientadora: Prof.^a Eliane Soares de Souza, D. Sc.
Coorientador: Prof. Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro D. Sc.
Coorientador: Prof. Luiz Carlos Bertolino D. Sc.

MACAÉ

FEVEREIRO 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

R672 Rocha, Luiza Rodrigues.

Caracterização geoquímica das mudanças físico-químicas ocorridas no paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa do Eo ao Mesodevoniano : Implicações nas crises bióticas / Luiza Rodrigues Rocha. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2023.

147 f. : il.
Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2023.

Orientadora: Eliane Soares de Souza.

Coorientador: Helio Jorge Portugal Severiano Ribeiro.

1. Mudanças físico-químicas no paleoambiente deposicional. 2. crises bióticas. 3. evento Kačák. 4. fauna Malvinocáfrica. 5. FT-ICR-MS. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 622.3382

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS MUDANÇAS FÍSICO-QUÍMICAS
OCORRIDAS NO PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO
PONTA GROSSA DO EO AO MESODEVONIANO: IMPLICAÇÕES NAS
CRISES BIÓTICAS

LUIZA RODRIGUES ROCHA

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Reservatório e Exploração

Aprovada em 27 de fevereiro de 2023

Comissão Examinadora:

Eugênio Vaz dos Santos Neto (D.Sc., Geoquímico) – Consultor Independente

Sergio Bergamaschi (D.Sc., Geologia) – UERJ

Marco Antônio Rodrigues de Ceia (D.Sc., Engenharia de Reservatório e de Exploração) – LENEP/CCT/UENF

Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro (D.Sc., Geociências) –
LENEP/CCT/UENF
(Coorientador)

Luiz Carlos Bertolino (D.Sc., Engenharia Química) – CETEM
(Coorientador)

Eliane Soares de Souza (D.Sc., Engenharia de Reservatório e de Exploração) -
LENEP/CCT/UENF
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Em meio a um momento tão único na história da humanidade, sob diversas ameaças à saúde e principalmente à ciência brasileira venho afirmar que é um privilégio ter chegado até aqui e concluído esta etapa. E com toda certeza eu não cheguei aqui sozinha.

Sou grata a Deus e toda a espiritualidade amiga que me ajudou a seguir a diante e com muita fé no caminho. Permitindo que eu pudesse aprender em todos os momentos da construção deste trabalho, seja nos momentos de lágrimas ou risadas. Agradeço aos meus pais, Heraldo e Neide, que sempre acreditaram no meu amor pela ciência e que me trazem o conforto diário com o seu amor...mesmo por vezes que em outros planos.

Agradeço a professora Eliane S. de Souza por confiar e aceitar conduzir este trabalho sempre com bom ânimo, entusiasmo e extrema dedicação para que chegássemos com êxito até o final. A cada etapa foram muitas emoções!

Ao professor Hélio J. P. Severiano Ribeiro, agradeço pelos ensinamentos, a inspiração profissional como geólogo, suas revisões de textos que sempre são as melhores e, não menos importante, as boas risadas dadas durante a coleta de amostras no Paraná que guardarei para a vida inteira.

À professora Georgiana F. da Cruz, que me ensinou diariamente sob diversos aspectos, não apenas geoquímica, mas também com o seu entusiasmo diário e generosidade em compartilhar conhecimento e tudo mais, meu muitíssimo obrigada.

Ao professor Luiz C. Bertolino, obrigada pelo acolhimento no CETEM, orientação e paciência comigo durante o meu estudo neste universo dos argilominerais.

Agradeço à Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro por ter se tornado minha segunda casa, motivo de orgulho e muito crescimento pessoal. A todos os colaboradores e amigos que fiz dentro deste espaço tão privilegiado, meu muito obrigada.

À banca examinadora deste trabalho, composta por profissionais de alta referência, agradeço por toda revisão, comentários e sugestões aqui feitas neste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo financiamento da minha bolsa de doutorado e por todo auxílio durante a minha pesquisa e ao prof. Elvio Bosetti, da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela recepção e orientação na etapa de coleta das amostras deste estudo. Agradeço ao Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO)/IGEO/Universidade Federal da Bahia, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), à Danielle Mitze M. Franco, Taynara R. Covas e ao prof. Boniek Gontijo Vaz do Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LACEM), Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pela

realização de análises complementares que foram fundamentais na elaboração deste trabalho.

E por último, agradeço ao amor da minha vida, que mal chegou e já topou viver esta grande emoção comigo. Que eu possa contar para você não só esta, mas várias histórias deste nosso pequeno “planetinha azul”. A você Otávio, meu filho, todo meu amor.

RESUMO

As alterações detectadas nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa (Eo ao Mesodevônico), Bacia do Paraná (Brasil), Gondwana, foram correlacionadas com crises bióticas significativas que antecederam o grande evento de extinção do Devoniano (Famenniano-Frasniano), culminando na extinção da fauna Malvinocáfrica. O presente estudo identificou os eventos Zilchov, Daleje, Choteč e Kačák. Quinze dentre trinta e sete amostras de folhelhos de afloramentos foram analisadas por parâmetros geoquímicos orgânicos e inorgânicos; como biomarcadores saturados e aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos polares, além de sua mineralogia. Pela primeira vez, foi conduzida a análise da fração resina das amostras pela técnica de fotoionização à pressão atmosférica (APPI) acoplada à espectrometria de massa por ressonância cíclotron de íons de transformada de Fourier (FT-ICR-MS) no modo de ionização positiva, correlacionando esta resposta com os demais resultados. Na avaliação por geoquímica inorgânica foram utilizadas técnicas de análise e quantificação de elementos terras raras e de metais, difratometria de raios X da rocha total e da fração argila. Como resultado observou-se uma diminuição nas concentrações de *n*-alcanos, $\alpha\beta$ C₃₀ hopane, gamacerano, aumento da razão V/(V+Ni) indicado uma anoxia no intervalo Pragiano-Emsiano, relacionadas ao evento Zilchov e ao primeiro declínio da fauna Malvinocáfrica. No final do Emsiano, uma alteração severa nas condições deposicionais do paleoambiente foi detectada pelo aumento dos valores de concentração de $\alpha\beta$ C₃₀ hopano, tetrahidrofenantreno, gamacerano e do mineral makatite sugerindo estratificação da coluna de água. Além disso, os valores do índice de tricíclicos indicaram uma mudança para um ambiente com maior influência de água doce, o que foi confirmado pela ocorrência da série de *n*-alquil ciclohexanos e de HPA. Altas porcentagens de compostos das classes O₁ e N₁ e a presença do elemento tório indicaram que esse intervalo provavelmente era composto por uma mistura de matéria orgânica de origem bacteriana e terrestre. Esses resultados indicaram um grande fluxo de águas continentais devido a uma regressão, relacionada ao evento Daleje. Foi observada uma diminuição significativa dos valores da razão de Pristano/Fitano, da concentração de alcanos, $\alpha\beta$ C₃₀ hopano e gamacerano, juntamente com a ausência de compostos da classe N₁ no intervalo Emsiano-Eifeliano, representando uma transgressão rápida, correspondente ao evento Choteč. No intervalo Eifeliano-Givetiano, a detecção de *n*-alcanos e biomarcadores com baixos valores de concentração, baixos valores de Pristano/Fitano (anoxia), presença dos elementos ítrio e gadolínio (entrada de águas continentais e aumento da toxicidade), a ocorrência do mineral analcime (anoxia), o maior valor do mineral ilita encontrado para todo o intervalo (climas secos e úmidos), ausência de caulinita, anomalia positiva de európio (anoxia) o maior somatório encontrado para os terras raras, bem como, a não detecção de compostos da classe N₁, indicaram uma grande transgressão relacionada ao evento Kačák. Os dados geoquímicos, orgânicos e inorgânicos, mencionados corroboram a hipótese de severas restrições nutricionais no paleoambiente deposicional, que pode ter levado ao declínio da fauna Malvinocáfrica. Após o evento Kačák a conexão das bacias Paraná e Parnaíba se manteve, ocorrendo a retomada das condições subóxicas, visto pelos valores de Pristano/Fitano e o restabelecimento dos parâmetros inorgânicos vistos anteriormente para o intervalo Pragiano-Emsiano.

Palavras-chave: Mudanças físico-químicas no paleoambiente deposicional, crises bióticas, evento Kačák, fauna Malvinocáfrica, FT-ICR-MS, Biomarcadores Saturados e Aromáticos, Perileno, HPA, Argilominerais.

ABSTRACT

Changes detected in the physicochemical conditions of the depositional paleoenvironment of the Ponta Grossa Formation (Eo to Mesodevonian), Paraná Basin (Brazil) Gondwana, were correlated with significant biotic crises that preceded the great Devonian (Famennian-Frasnian) extinction event, culminating in the extinction of the Malvinocáfrica fauna. The present study identified the Zilchov, Daleje, Choteč, and Kačák events. Fifteen out of thirty-seven shale samples from outcrops were analyzed for organic and inorganic geochemical parameters: as saturated and aromatic biomarkers, polycyclic aromatic hydrocarbons, polar compounds, in addition to their mineralogy. For the first time, the analysis of the resin fraction of the samples was conducted using the atmospheric pressure photoionization technique (APPI) coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS) in positive ionization mode, correlating this answer with the other results. In the evaluation by inorganic geochemistry, techniques of analysis and quantification of rare earth elements and metals, X-ray diffraction of the total rock and of the clay fraction were used. As a result, there was a decrease in the concentrations of n-alkanes, $\alpha\beta$ C30 hopane, gamacerane, an increase in the V/(V+Ni) ratio, indicating anoxia in the Pragian-Emsian interval, related to the Zilchov event and the first decline of the Malvinokafrian fauna. At the end of the Emsian, a severe alteration in the depositional conditions of the paleoenvironment was detected by the increase in the concentration values of $\alpha\beta$ C30 hopane, tetrahydrophenanthrene, gammacerane and the mineral makatite suggesting stratification of the water column. In addition, tricyclic index values indicated a shift to an environment with greater freshwater influence, which was confirmed by the occurrence of the n-alkyl cyclohexanes and HPA series. High percentages of compounds from classes O1 and N1 and the presence of the element thorium indicated that this range was probably composed of a mixture of organic matter of bacterial and terrestrial origin. These results indicated a large flow of inland waters due to a regression, related to the Daleje event. A significant decrease in the values of the Pristane/Phytane ratio, the concentration of alkanes, $\alpha\beta$ C30 hopane and gamacerane was observed, together with the absence of N1 class compounds in the Emsian-Eifelian interval, representing a fast transgression, corresponding to the Choteč event. In the Eifelian-Givetian interval, the detection of n-alkanes and biomarkers with low concentration values, low values of Pristane/Phytane (anoxia), presence of yttrium and gadolinium elements (entrance of continental waters and increased toxicity), the occurrence of mineral analcime (anoxia), the highest value of illite mineral found for the entire interval (dry and humid climates), absence of kaolinite, positive europium anomaly (anoxia) the highest sum found for rare earths, as well as, the non-detection of N1 class compounds, indicated a major transgression related to the Kačák event. The mentioned geochemical, organic and inorganic data corroborate the hypothesis of severe nutritional restrictions in the depositional paleoenvironment, which may have led to the decline of the Malvinocáfrica fauna. After the Kačák event, the connection of the Paraná and Parnaíba basins was maintained, with the resumption of suboxic conditions, as seen by the Pristano/Fitano values and the reestablishment of the inorganic parameters previously seen for the Pragian-Emsian interval.

Keywords: Depositional paleoenvironment, Saturated and Aromatic Biomarkers, Perylene, HPA, Clay minerals, biotic crises, Kačák event, Malvinokáfrica fauna, FT-ICR-MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa Geológico simplificado da Bacia do Paraná e a distribuição das diversas unidades estratigráficas (Milani, 1998).....	23
Figura 2. Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, com a distribuição temporal das unidades vulcânicas – sedimentares e destaque (no retângulo vermelho) para o intervalo Devoniano que contém a Formação Ponta Grossa (PGR) (Milani et al., 2007).	25
Figura 3. Exemplos de biomarcadores saturados relevantes para este estudo como o n-hexano (a), Fitano (b), n-alkil ciclohexano (c) e gamacerano (d) ...	31
Figura 4. Exemplos de estruturas de terpanos tricíclicos (a), tetracíclicos (c) e pentacíclicos (c)	33
Figura 5. Exemplo de estruturas de biomarcadores aromáticos relevantes para este estudo como naftaleno (a), tetrametil naftaleno (b), cadaleno (c), esteróide triaromático (d) e perileno (e)	34
Figura 6. Comparação entre as técnicas de ionização mais em pregadas na espectrometria de massas e suas respectivas áreas de aplicação, modificado de Rocha et al., 2019.	35
Figura 7. Exemplos de estruturas tetraédricas (a) e octaédricas (b) modificado de Grim (1968)	37
Figura 8. Estruturas de argilominerais tipo 1:1 (a) modificado de Dana (1983), exemplo de um mineral tipo 1:1 como a caulinita e tipo 2:1 como a illita(c).....	38
Figura 9. Estrutura de um argilomineral 2:1 (a) modificado de Dana (1983), e um exemplo da disposição das camadas de um argilomineral do grupo das esmectitas (b).....	39
Figura 10. Localização das amostras, os círculos vermelhos indicam o posicionamento dos afloramentos, os círculos pretos são as cidades e os traçados representam as principais rodovias de acesso.....	44
Figura 11. Gráfico da razão Pristano/n-C17 vs. Fitano/n-C18 (adaptado de Hunt, 1995) mostrando os tipos de querogênios encontrados para as amostras da Formação Ponta Grossa. \diamond - Amostras coletadas do intervalo Pragiano- Emsiano (Jaguariaíva), Δ - Amostras coletada do intervalo Emsiano (Rivadavia), \circ - Amostras coletadas do intervalo Emsiano – Eifeliano (Tibagi-Telêmaco Borba), e \square – Amostras coletadas do intervalo Givetiano (Itátyba).	63

Figura 12. Distribuição da concentração de n-alcenos, Pristano e Fitano (mg.g⁻¹) (a). Somatório da concentração de n-alcenos (mg.g⁻¹) e valores da razão Pr/F para as 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano-Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná (b). ... 65

Figura 13. Distribuição da concentração da série homóloga dos n-alkil ciclohexanos (mg.g⁻¹) e da concentração de ab C₃₀ Hopano (mg.g⁻¹) (a). Concentração de tetrahydrofenantreno (mg.g⁻¹), de gamacerano (mg.g⁻¹) e os valores do Índice de tricíclicos $\text{Índice tricíclico} = \frac{\sum (\text{Tr C}_{19} - \text{Tr C}_{29})}{\alpha\beta \text{ C}_{30} \text{ Hopano}} \times 100$ (excluindo Tr C₂₂ e Tr C₂₇) terpanos tricíclicos/ $\alpha\beta \text{ C}_{30} \text{ Hopano} \times 100$ para as 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano-Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná (b)..... 68

Figura 14. Distribuição da concentração (µg.g⁻¹) dos isômeros do tetrametilnaftaleno e do cadaleno (a). Distribuição da concentração (µg.g⁻¹) dos esteróides triaromáticos e do perileno para as 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano-Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná (b)..... 72

Figura 15. Abundância relativa (%) dos compostos pertencentes às classes N₁, O₁, O₂ e S₁ (a). Abundância relativa (%) versus número de DBE para as classes O₁ (b), O₂ (c), N₁ (d) e classe S₁ (e) analisadas por APPI (+)-FT-ICR-MS nas frações resinas das 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano-Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná. 76

Figura 16. Distribuição de número de DBE versus número de carbono de compostos pertencentes às classes O₁ (a), O₂ (b), N₁ (c) e S₁ (d) analisadas por APPI(+)-FT-ICR-MS nas frações resinas das 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano-Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná. 78

Figura 17. Distribuição dos Elementos Terras Raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) detectados nas 15 amostras de folhelho coletadas

das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná, normalizados de acordo com o folhelho Australiano do Pós-Arqueano (PAAS).....	80
Figura 18. Perfis de distribuição do Σ ETR leves (ppm) (a), Σ ETR Médios (ppm) (b), Σ ETR Pesados (ppm) (c) e Σ ETR totais (ppm) (d) das 15 amostras de folhelho coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.....	82
Figura 19. Perfil de distribuição dos valores da razão $V/(V+Ni)$ (a) e da razão V/Ni (b) das 15 amostras de folhelho coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.	85
Figura 20. Difratogramas da rocha total identificadas para a seção Itáytyba (IT) para as amostras estudadas	86
Figura 21. Difratogramas da rocha total identificadas para a seção Tibagi - Telêmaco- Borba (PG) para as amostras estudadas	87
Figura 22. Difratogramas da rocha total identificadas para a seção Fazenda Rivadávia (FR) para todas as amostras estudadas.....	88
Figura 23. Difratogramas da rocha total identificadas para a seção Jaguariaíva (JG) para as amostras estudadas	89
Figura 24. Difratogramas da seção Itáytyba identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural.....	89
Figura 25. Difratogramas da seção Tibagi Telêmaco-Borba identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural.....	90
Figura 26. Difratogramas da seção Fazenda Rivadávia identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural.....	91
Figura 27. Difratogramas das amostras da seção Jaguariaíva identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural.....	92

Figura 28. Análise semiquantitativa dos argilominerais caulinita (a), illita (b) e do mineral makatite (c).....	93
Figura 29. Reconstrução das condições do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa para os intervalos Pragiano (a), Pragiano-Emsiano (b), Emsiano Superior (c), Emsiano-Eifeliano (d) e Givetiano (e), durante o Devoniano na Bacia do Paraná (Modificado de Vargas et al., 2020). A estrela amarela indica a área de estudo na qual as amostras de folhelho foram coletadas	9
Figura 30. Resumo dos principais resultados que pontuaram o posicionamento dos eventos de crise biótica citados neste estudo	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Amostras coletadas na Fazenda Rivadávia e suas distâncias em metros da base do afloramento.....	46
Tabela 2 Amostras coletadas próximas ao Rio Guaricanga.....	46
Tabela 3 Amostras coletadas nas proximidades de Itáytyba. Registros fósseis de Haplostigma (a) e Spongiophyton sp (b)	47
Tabela 4 Amostras coletadas no ponto TTB-01 da seção Tibagi - Telêmaco Borba.....	48
Tabela 5 Amostra coletada no ponto TTB-02 da seção Tibagi - Telêmaco Borba	48
Tabela 6 Amostras coletadas no ponto TTB-03 da seção Tibagi - Telêmaco Borba com a posição das amostras PG-03 e PG-04.....	49
Tabela 7 Amostras coletadas no ponto TTB-04 da seção Tibagi - Telêmaco Borba com a foto da localização das amostras PG-05 e PG-06	49
Tabela 8 Amostra coletada no ponto TTB-05 da seção Tibagi - Telêmaco Borba	50
Tabela 9 Amostra coletada no ponto TTB-06 da seção Tibagi - Telêmaco Borba	50
Tabela 10 Amostras coletadas no ponto 1 em Jaguariaíva com o posicionamento da amostra JG-01.....	51
Tabela 11 Amostras coletadas no ponto 2 em Jaguariaíva e as fotos com o posicionamento das amostras JG-04, JG-07, JG-05 e JG-06.....	52
Tabela 12: Amostra coletada no Ponto 3, em Jaguariaíva.....	52
Tabela 13: Amostra coletada no Ponto 4, município de Jaguariaíva.....	53
Tabela 14 Relação dos principais minerais encontrados neste estudo e suas respectivas distâncias interplanares (principal e secundárias) (d) medidas em angstrom (Å).....	59
Tabela 15 Distâncias em angstrom referentes aos picos principais dos argilominerais após os tratamentos natural, glicolada e calcinada.....	60
Tabela 16 Valores de concentração de n-alcanos e de isoprenóides (mg. g ⁻¹), somatório (Σ) das concentrações de alcanos (mg.g ⁻¹), valores das razões de Pristano/Fitano (Pr/F), Pristano /n-C ₁₇ , Fitano /n- C ₁₈ , COT (%), Ts/ (Ts+Tm) e C32 22S/(22S+22R), para as 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa.	62

Tabela 17 Concentrações de n-C ₁₃ a n-C ₃₃ alquil ciclohexanos e seu somatório (S) (µg.g ⁻¹) calculadas para as 15 amostras de folhelho coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.	67
Tabela 18 Concentração de αβ C ₃₀ Hopano, gamacerano, tetrahydrofenantreno, perileno, cadaleno, tetrametilnaftalenos (TeMN), esteróides triaromaticos (µg.g ⁻¹) e Índice de tricíclicos calculado para as 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.	70
Tabela 19 Distribuição da abundância relativa (%), obtida da análise por APPI (+) FT-ICR MS, das classes de N ₁ , N ₁ O ₁ , NO ₂ , O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₁ S ₁ , e S ₁ , presentes na fração resina das 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.	74
Tabela 20 Concentração (ppm) dos Elementos Terras Raras (ETR) identificados nas 15 amostras de folhelhos coletadas e o somatório dos ETR leves, médios e pesados das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.	79
Tabela 21 Concentração (ppm) dos elementos químicos enxofre, gálio, ítrio, tório, vanádio e níquel, e os valores das razões V/(V+Ni) e V/Ni para 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.	83

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

APCI	ionização química à pressão atmosférica
APPI	fotoionização à pressão atmosférica
C ₃₀ Hop	C ₃₀ hopano
CAL	calcinação
Cd	cadaleno
Ce	cério
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CG-DIC	cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
CG-EM	cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
COT%	carbono orgânico total
<i>d</i>	distância interplanar
DBE	<i>double bound equivalent</i>
DCM	diclorometano
DRX	difração de raio x
Dy	dispródio
EI	ionização por impacto eletrônico
ESI	<i>electrospray</i>
ETR	elementos terras raras
ETRL	elementos terras raras leves
ETRP	elemento terras raras pesados
Er	érbio
Eu	europio
FT-ICR-MS	ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier
FR	Fazenda Rivadávia
FRN	Formação Furnas
Gd	gadolínio
GLI	glicolada
Hg	mercúrio
Ho	hólmio

HPA	hidrocarboneto policíclico aromático
ICP-OS	espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
IGEO	Instituto de Geociências
Illi	ilita
IT	Itáytyba
JG	Jaguariaíva
Kao	caulinita
La	lantânio
LENEP	Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo
LEPETRO	Laboratório de Estudos do Petróleo
LMCT	Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica
Lu	lutécio
MO	matéria orgânica
MOS	matéria orgânica solúvel
Musc	moscovita
N	nitrogênio
NAT	natural
Nd	neodímio
Ni	níquel
NSO	compostos polares (Nitrogênio, Enxofre, Oxigênio)
Nx	compostos nitrogenados
O	oxigênio
Ox	compostos oxigenados
PAAS	<i>Post Archean Australian Shale</i>
Pe	perileno
PG	Ponta Grossa
Plg	plagioclásio
PR	Paraná
Pr	praseodímio
Pr/F	pristano/fitano

Pyr	pirita
Qtz	quartzo
RG	Rio Guaricanga
S	enxofre
Sc	escândio
SIM	<i>selected ion mode</i>
Sm	samário
TAR	terrigenous/aquatic ratio
TAS	triaromatic steroids (esteróides triaromáticos)
TET	terpano tetracíclico
TeMN	tetrametilnaftaleno
Th	tório
THP	tetrahydrofenanthrene
Tm	trisorhopano
TMAX	temperatura máxima
Tr	térbio
Ts	trisorhopano
TT	terpano tricíclico
TTB	Tibagi Telêmaco Borba
TTe	Terpanos tetracíclicos
Tu	túlio
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFG	Universidade Federal de Goiás
V	vanádio
Y	ítrio
Yb	itérbio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivos específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. A Formação Ponta Grossa.....	25
3.2. Crises bióticas identificadas no intervalo Devoniano, a extinção da Fauna Malvinocáfrica e variações nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa.....	27
3.3. Aplicação de parâmetros geoquímicos orgânicos e inorgânicos na identificação das mudanças físico-químicas no paleoambiente deposicional de folhelhos.....	29
3.3.1. Parâmetros geoquímicos orgânicos – o uso de Biomarcadores... 29	
3.3.2. A análise da fração polar - Petrolômica	34
3.4. Parâmetros geoquímicos inorgânicos	36
3.4.1. Os Argilominerais	37
3.4.2. Caracterização paleoambiental e paleoclimática através dos argilominerais	40
3.4.3. Elementos Terras Raras (ETR) e metais de transição interna na caracterização do paleoambiente deposicional	41
3.4.4. Os metais de transição interna na avaliação das condições físico-químicas do paleoambiente deposicional	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1. Coleta de Amostras: Saída de Campo.....	44
4.2. Caracterização da matéria orgânica solúvel por geoquímica orgânica .. 53	
4.2.1. Carbono orgânico total (COT%) e teor de enxofre (S%)	53
4.2.2. Extração Soxhlet da Matéria Orgânica Solúvel (MOS) e remoção de enxofre.....	53
4.2.3. Análise CG-DIC	54
4.2.4. Análises por cromatografia líquida e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	54
4.2.5. Análise da fração de resina por espectrometria de massa de ressonância ciclotron de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) 56	
4.3. Caracterização dos sedimentos por geoquímica inorgânica.....	57
4.3.1. Análise dos Elementos Terras Raras (ETR) por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	57
4.3.2. Difração de Raio X (DRX).....	57

5. RESULTADOS	61
5.1. Compostos Saturados e Aromáticos	62
5.2. Distribuição dos compostos NSO analisados pela técnica de APPI (+) FT-ICR-MS nas frações de resina.....	73
5.3. Distribuição qualitativa e quantitativa dos Elementos Terras Raras (ETR) nas amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa	79
5.4. Distribuição qualitativa e quantitativa dos elementos Vanádio, Níquel, Gálio, Ítrio, Tório e Enxofre, nas amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa	82
5.5. Avaliação mineralógica e a especificidade dos argilominerais presentes nas amostras.	85
6. DISCUSSÃO	94
6.1. O Evento Zilchov (Pragiano-Ensiano)	96
6.2. O evento Daleje (Ensiano Tardio)	97
6.3. O evento Choteč (Ensiano-Eifeliano).....	102
6.4. O evento Kačák (Eifeliano – Givetiano).....	104
6.5. O evento pós-Kačák – Givetiano.....	107
7. CONCLUSÕES	110
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
9. TRABALHOS PUBLICADOS.....	114
BIBLIOGRAFIA	119
APÊNDICE I – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS N-ALCANOS E BIOMARCADORES	131
APÊNDICE II – CROMATOGRAMAS GC/FID	133
APÊNDICE III – m/z 83	134
APÊNDICE IV - m/z 191.....	136
APÊNDICE V – m/z 183.....	138
APÊNDICE VI – m/z 184.....	140
APÊNDICE VII – m/z 223.....	142
APÊNDICE VIII – m/z 231	144
APÊNDICE IX – m/z 252.....	146

1. INTRODUÇÃO

A Bacia do Paraná é umas das grandes sinéclises paleozoicas do continente Sul-Americano que abordam mais de 400 milhões de anos em história. Já foi citada como o “maior laboratório natural visitado e estudado por décadas”, e continua sendo responsável pelo grande enriquecimento em conteúdo na área de geociências (Bergamaschi, 1999). Os primeiros trabalhos estratigráficos datam da década de 70, por Fúlfaro e Landin (1976), que trouxeram o início do conhecimento dos intervalos das sequências deposicionais e a importância no desenvolvimento do cráton Sul Americano. Outro trabalho de grande relevância na divulgação da Bacia do Paraná, e um dos mais citados, é o de Milani et al. (2007), que de maneira clara e objetiva faz uma síntese evolutiva da Bacia e suas sequências deposicionais.

A espessura de sedimentos e rochas vulcânicas são de aproximadamente 7.000 metros no depocentro da bacia. E as rochas que hoje estão presentes são heranças diretas de uma dinâmica de tectônica de placas que promoveu a evolução do Gondwana. Por isso que, por vezes, ocorreram dificuldades em se pontuar os limites e a nitidez da presença de eventos geológicos (Raja Gabaglia e Milani, 1990). A decorrências destes eventos nos permite enxergar a Bacia do Paraná como uma sequência de diversas bacias sobrepostas uma sobre a outra, onde a geometria deposicional, conteúdo sedimentar/paleontológico e seus limites variavam entre si (Zalán et al., 1990).

Dentro dos estratos da Formação Ponta Grossa há a ocorrência de uma fauna particular e extremamente específica do intervalo devoniano: a Fauna Malvinocáfrica. Esta fauna era muito bem adaptada ao clima frio e limitada às barreiras geográficas presentes no leste do Gondwana. O primeiro registro do declínio da fauna Malvinocáfrica ocorreu entre o Eo ao Neo Emsiano. O evento é reconhecido por suas implicações bioestratigráficas e coincide com o hiato regional resultante de atividade tectônica durante a epirogenia da Pré-Cordilheira Andina (Bosetti et al., 2012). A evolução do conhecimento sobre a caracterização das mudanças que levaram ao colapso total desta fauna no Fameniano mostra ainda diversas lacunas a serem preenchidas. Principalmente as questões relacionadas às características paleoclimáticas e paleoambientais em que foram

depositadas as rochas que compõe este intervalo tão representativo na Bacia do Paraná.

A aplicação do estudo relacionados aos biomarcadores saturados e aromáticos, resinas e o conteúdo mineralógico adicionam informações valiosas das etapas conhecidas como crises bióticas que precederam o momento final desta fauna. O avanço dos estudos sobre o Devoniano na Bacia do Paraná apresenta grandes discussões nas áreas relacionadas a estratigrafia e paleontologia, e levando-se em consideração os fatores mencionados, à caracterização destes folhelhos ajudam a aumentar a correlação da Formação Ponta Grossa com o resto do mundo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral contribuir para o melhor conhecimento geoquímico da Formação Ponta Grossa, através da avaliação do conteúdo de compostos biomarcadores saturados e aromáticos, compostos polares, e do conteúdo mineralógico observado em amostras de folhelhos coletadas dos principais afloramentos da Formação Ponta Grossa no Estado do Paraná. Almeja-se também, a partir destas informações, avaliar as variações nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa no contexto das crises bióticas ocorridas do Eo ao Mesodevoniano na Bacia no Paraná.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar os folhelhos da Formação Ponta Grossa através das análises de geoquímicas orgânica, tais como, Carbono Orgânico Total (COT%), Biomarcadores (saturados e aromáticos) e Petrolômica da fração resina (FT-ICR-MS) a fim de avaliar as mudanças nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da matéria orgânica do Devoniano da Bacia do Paraná;

- Caracterizar os folhelhos da Formação Ponta Grossa através das análises mineralógicas (rocha total e argilominerais) através da Difração de Raios X (DRX); quantificar os Elementos Terras Raras (ETR) e elementos de transição interna por Espectrometria de Massa acoplada a fonte de Plasma (ICP-MS). Essas análises têm como o objetivo a correlação dos resultados das análises mineralógicas com os de biomarcadores na avaliação das variações das condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa, na região estudada.

- Correlacionar os resultados obtidos das avaliações por geoquímica e inorgânica das amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa com os registros de crises bióticas encontrados internacionalmente para o intervalo do Eo ao Mesodevoniano.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Bacia do Paraná, uma das maiores bacias que evoluem sobre a Plataforma Sul-Americana, carrega uma história de deposição temporal que vai do Neo-Ordoviciano até o final do Mesozoico (Fig. 1). A origem da Bacia do Paraná, no entendimento dos principais processos de subsidência e acomodação de todas as unidades, inicia-se com um estiramento litosférico e subsidência térmica (Hoffman, 1989 *apud* Mantenesso-Neto et al., 2004). Existem também outros modelos atribuídos principalmente à flexão nos limites das placas tectônicas. Os processos estão relacionados à propagação de forças horizontais na litosfera em conjunto com sobrecarga subcrustal, elevação térmica e erosão (Leighton e Kolata, 1990). Quando se avalia a evolução deposicional da bacia são reconhecidas seis superseqüências (Milani et al., 2007).

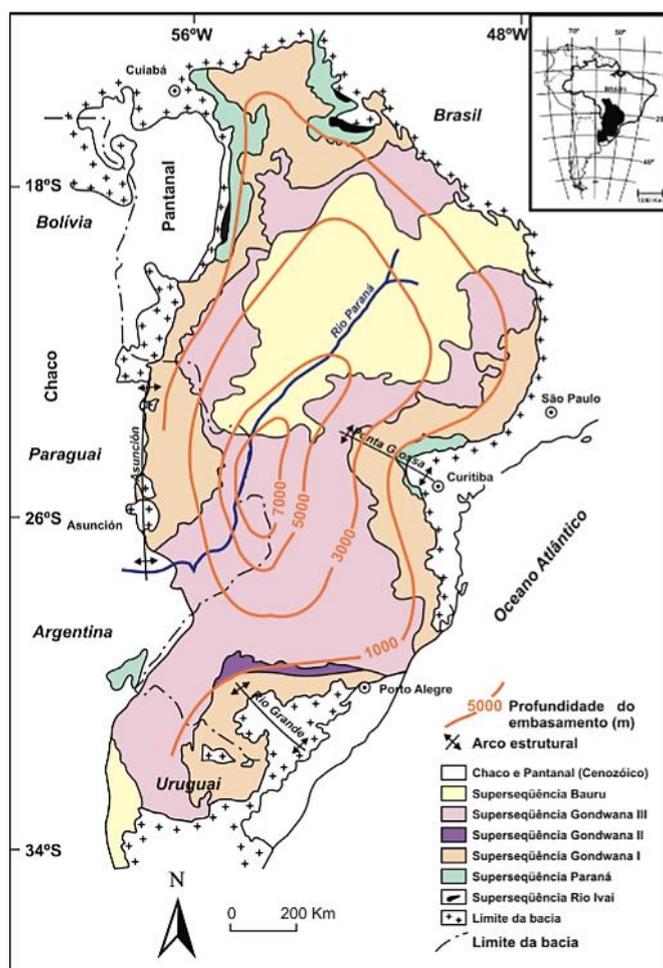


Figura 1. Mapa Geológico simplificado da Bacia do Paraná e a distribuição das diversas unidades estratigráficas (Milani, 1998).

Essas sequências têm distribuições distintas na Bacia do Paraná, e seus depósitos sedimentares estão associados a diferentes estágios de evolução tectônica. As supersequências são Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (Fig. 1 e 2). As três primeiras sequências correspondem a ciclos transgressivo-regressivos paleozoicos, enquanto as demais são representadas por pacotes de sedimentos continentais e rochas ígneas associadas (Milani et al., 2007). A Supersequência Paraná representa o período Devoniano, com uma uniformidade faciológica em toda a sua gama de ocorrências. Reconhece-se uma divisão natural do pacote sedimentar devoniano em duas unidades: um

pacote arenoso representado pela Formação Furnas sobreposto por um pacote pelítico representado pela Formação Ponta Grossa.

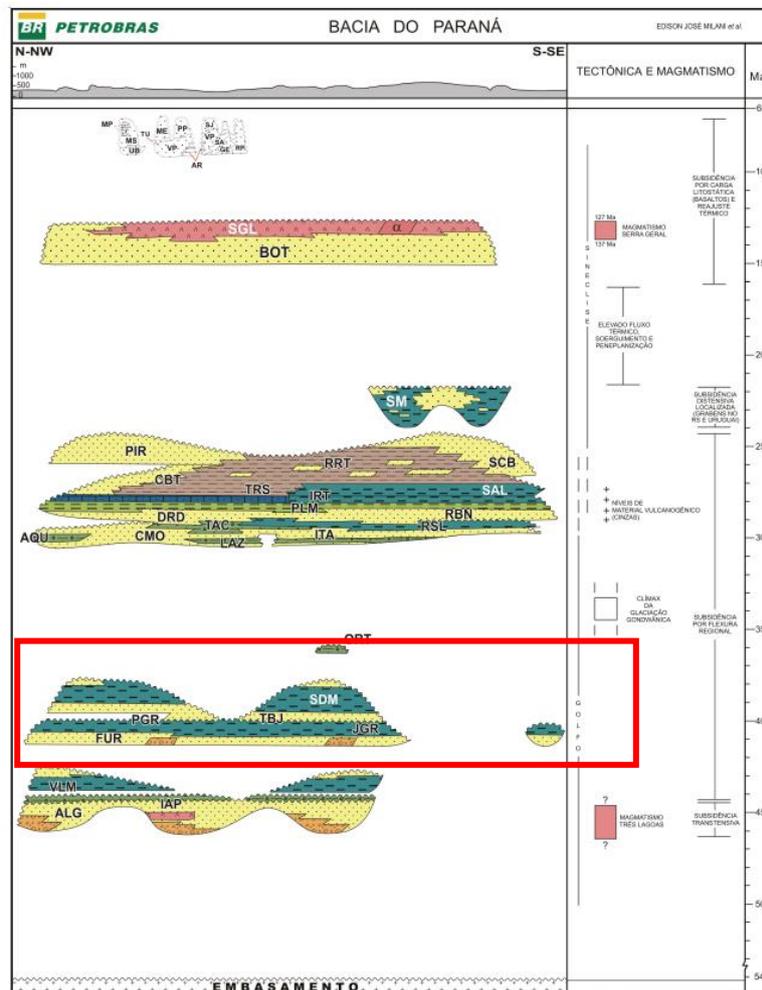


Figura 2. Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, com a distribuição temporal das unidades vulcânicas – sedimentares e destaque (no retângulo vermelho) para o intervalo Devoniano que contém a Formação Ponta Grossa (PGR) (Milani et al., 2007).

No decorrer deste trabalho estudaremos a unidade devoniana e, em especial, a Formação Ponta Grossa (Fig. 2).

3.1. A Formação Ponta Grossa

Esta Formação é uma das sequências sedimentares pertencentes à Bacia do Paraná, onde a sua identificação como Formação foi reconhecida na década de 1960 por Petri e Lange que a subdividiram nos membros correspondentes à época, do topo para a base, como Jaguaiaiva, Tibagi e São Domingos. Por se

tratar de uma unidade sedimentar composta de arenitos e folhelhos com uma relativa heterogeneidade, as subdivisões da Formação Ponta Grossa foram amplamente discutidas ao longo dos anos (Andrade & Camarço, 1980 e 1982; Melo, 1988). A Formação Ponta Grossa representa um marco de correlação estratigráfica e se caracteriza por apresentar intervalos de rocha geradora com potencial de geração de hidrocarbonetos gasosos em toda a sua área de ocorrência, no domínio central da Bacia do Paraná.

A porção inferior registra o início do afogamento na porção de transição, posicionado estratigraficamente no topo da Formação Furnas. O intervalo médio da Formação Ponta Grossa registra um contexto regressivo com progradação de sistemas deltaicos, retornando ao afogamento em larga escala da bacia. Já o intervalo superior desta Formação apresenta domínios pelíticos, final do Devoniano, acomodando uma bacia do tipo sinéclise (Milani et al., 2007).

As camadas mudam gradualmente do topo, onde alguns autores as denominam como “camadas de transição” enriquecendo o teor de argila até a seção mais pelítica, que consiste no intervalo inferior da Formação Ponta Grossa (Grahm et al., 2010). O Membro Jaguariaíva está na base da Formação Ponta Grossa e consiste em um pacote homogêneo de folhelhos (Pragian - Emsiano), com alto teor de matéria orgânica e abundância de registro marinho fóssilífero (Assine, 2001).

O Membro Tibagi (Eifeliano) é a seção intermediária da Formação Ponta Grossa, com predominância de arenitos finos a muito finos, com estratificação cruzada ondulada e conteúdo fóssilífero, às vezes intercalados com leitos pelíticos, retratando um paleoambiente marinho de plataforma com ação de ondas (Bergamashi e Pereira, 2001).

O Membro São Domingos (Givetiano-Frasniano) situa-se no topo da Formação Ponta Grossa, constituído por folhelhos laminados acinzentados e por vezes betuminosos. Seu conteúdo fóssilífero de invertebrados é semelhante ao do Membro Jaguariaíva, com menor variabilidade de espécies (Bergamashi e Pereira, 2001). No Membro São Domingos, estudos já mencionavam a presença de fósseis vegetais, um dos primeiros do continente Sul-Americano, nas proximidades de Jaguariaíva (Formação Furnas) e Itáytyba (Rodrigues et al., 1989; Matsumura et al., 2015). Dentro do ciclo de sequência transgressiva/regressiva do Givetiano, ocorreu uma superfície de inundação

máxima considerada como um marcador estratigráfico, apresentando altos valores de radioatividade de raios gama, indicando uma alta anoxia da coluna d'água (Vargas et al., 2020). Durante esta transgressão, a área deposicional da Bacia do Paraná era tão extensa que cobria a borda do embasamento pré-cambriano. A conexão das bacias do Paraná e do Parnaíba se deu por meio de uma ligação onde hoje se localizam os rios Araguaia e Tocantins (Lange e Petri, 1967; Bergamashi e Pereira, 2001).

3.2. Crises bióticas identificadas no intervalo Devoniano, a extinção da Fauna Malvinocáfrica e variações nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa.

Grandes eventos de extinção marcaram a história do planeta Terra. A evolução e adaptação da vida se deu por meio de cenários paleoambientais extremos e mudanças bruscas. Existem cinco grandes extinções conhecidas no mundo: Ordoviciano-Siluriano (Barnes, 1986), Devoniano Superior (Raup e Sepkoski Jr, 1982; Caplan e Bustin, 1999), Permiano-Triássico (Benton, 2003), Triássico-Jurássico (Tanner et al., 2004), e Eo-cretáceo (Kauffman e Malcom, 1996). Sendo o maior marco de extinção o do Permiano-Triássico. As hipóteses que justificam esses eventos podem ser catastróficas, apresentando possibilidades como impacto de asteroides, vulcanismo intenso (Ernst et al., 2020), e até explosões de raios gama; mudanças progressivas nas condições físico-químicas do paleoambiente, como níveis de oxigênio, salinidade, temperatura e oscilações do nível do mar (Raup, 1986). No final do Devoniano (Frasniano-Fameniano), reconhece-se uma perda aproximada de 21% da vida marinha. Sendo então este evento posicionado no terceiro lugar entre as cinco grandes extinções já mencionadas (House, 2002). No entanto, alguns intervalos, que precederam a extinção no final do Devoniano, apresentam características internacionais e são considerados como eventos de crise biótica. Dentro do Eo-Mesodevoniano são conhecidos os eventos: Zilchov (Pragian - Emsiano), Daleje (final do Emsiano), Choteč (Emsiano - Eifeliano) e Kačák (Eifeliano-Givetiano) (House, 1989 e 2002). Esses eventos possuem características distintas entre si e entendimentos locais que ainda não foram abordados, como é o caso do Devoniano Brasileiro.

No Brasil existem dois grupos que constituíram a fauna de invertebrados durante o Devoniano: as Bacias do Amazonas e Parnaíba tinham semelhanças com os braquiópodes que dominavam a fauna Apalachiana Amazônica, enquanto a Bacia do Paraná tinha uma fauna característica, a Malvinocáfrica (Lange e Petri, 1967 *apud* Copper, 1977). Essa última fauna era endêmica e restrita a altas latitudes nas porções meridionais dos mares (Sedorko et al., 2021). A fauna Malvinocáfrica, fauna marinha internacional, foi definida pela baixa diversidade de certos grupos de invertebrados marinhos do Devoniano, especialmente dominados por bivalves, que se adaptavam muito bem às condições frias impostas pelas altas latitudes do paleocontinente Gondwana. Este grupo apresentou uma versão mais empobrecida em comparação com a fauna Malvinocáfrica da Argentina e Bolívia, por exemplo. Este fato é explicado por um clima gélido para a Bacia do Paraná no Devoniano, onde algumas espécies não teriam sobrevivido em tais condições (Copper, 1977). Esta diferença é explicada pela existência de barreiras climáticas e geográficas. Do Pragiano ao Givetiano, esta fauna sofreu inúmeras alterações, incluindo assinaturas tafonômicas como o "efeito Lilliput" (Comniskey et al., 2016) até culminar em seu momento final (Bosetti et al., 2012).

Estudos indicaram a ocorrência de duas superfícies máximas de inundação na Formação Ponta Grossa, correspondendo a dois picos de transgressão. Os dois picos foram facilmente reconhecidos nos registros de raios gama, pois coincidiram com altos valores de radioatividade do folhelho. A primeira transgressão, transição Pragiano/Emsiano, foi caracterizada por folhelhos fossilíferos portadores da fauna Malvinocáfrica, especialmente braquiópodes e trilobitas (Bosetti et al., 2012). No entanto, esta transgressão foi seguida por uma rápida regressão e o primeiro declínio registrado da fauna de invertebrados Malvinocáfrica, que ocorreu do meio ao final do Emsiano, com a extinção de 4 classes, 25 famílias, 41 gêneros e 54 espécies (Bosetti et al., 2012), coincidente com o evento global Daleje (House, 2002).

Apesar das barreiras paleogeográficas, o segundo episódio de expansão marinha atingiu o Meso-Devoniano (transição Eifeliano/Givetiano) e promoveu uma conexão entre as bacias do Paraná e do Parnaíba evidenciada paleontologicamente por megafósseis e palinomorfos (Milani et al., 2007). No início do Givetiano, as águas mais quentes vindas da Bacia do Parnaíba

promoveram a migração de sua fauna característica para a Bacia do Paraná, causando um colapso da fauna Malvinocáfrica (Melo, 1988; Bosetti et al., 2011 e 2012; Horodyski et al., 2014, Grahn et al. al., 2017). Na Bacia do Paraná, essa transgressão provavelmente está associada ao evento Kačák, juntamente com uma transgressão marinha global (Vargas et al., 2020).

3.3. Aplicação de parâmetros geoquímicos orgânicos e inorgânicos na identificação das mudanças físico-químicas no paleoambiente deposicional de folhelhos

A matéria orgânica que se deposita em uma bacia sedimentar passa por vários estágios conhecidos como diagênese, catagênese e metagênese (Tissot & Welte, 1984). A diagênese ocorre a temperaturas de aproximadamente 50 °C, onde ocorre mudanças químicas, físicas e biológicas. Quando este processo termina a matéria orgânica se transforma em querogênio, conhecida como a fração insolúvel em solventes orgânicos. Com o progresso e aumento da temperatura, inicia-se então a catagênese (de 50°C a 150°C), onde o querogênio passa então a gerar hidrocarbonetos livres. O último estágio, a metagênese (que ocorre entre 150°C a 200°C), o principal produto é o gás (metano) e resíduos carbonosos (Tissot & Welte, 1984).

No intervalo entre o final da diagênese e o início da catagênese ocorre o processo de geração das moléculas alvos deste estudo, conhecidas também como fósseis geoquímicos, os biomarcadores.

3.3.1. Parâmetros geoquímicos orgânicos – o uso de Biomarcadores

O termo fóssil geoquímico foi utilizado pela primeira vez por Eglinton & Calvin (1967) e descreve compostos encontrados na geosfera cujo “esqueleto orgânico”, apresentam correlação direta com algum produto natural conhecido. O uso do biomarcador como elemento diagnose e na interpretação geológica se apoia na premissa de que essa estrutura química pode ser reconhecida mesmo após a diagênese e a maturação térmica. Os biomarcadores são componentes orgânicos compostos de carbono, hidrogênio e outros

elementos; sendo a pequena proporção da matéria orgânica que sobrevive a extensiva degradação bacteriana, entre a morte dos organismos e a incorporação dos mesmos nos sedimentos (Peters et al., 2005).

Os biomarcadores saturados são os mais abundantes e mais estudados, através das famílias de terpanos e esteranos seguidos pelos biomarcadores aromáticos. E dentro da geoquímica orgânica eles servem como ferramenta para responder questionamentos como: Idade e paleoambiente deposicional da rocha geradora; Grau de evolução térmica da matéria orgânica depositada na rocha geradora; Nível de biodegradação de petróleos em reservatórios

Biomarcadores Saturados

Os biomarcadores saturados são compostos de átomos de carbono e hidrogênio e apresentam a ligação C-C simples. Estes podem ser divididos em alcanos lineares, alcanos ramificados, cicloalcanos e policicloalcanos (Tissot e Welte, 1984). Sendo facilmente identificados através da técnica de cromatografia a gás com o detector de ionização de chamas (CG-DIC) e cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas (CG- EM).

Os alcanos lineares (ou *n*-alcanos) não apresentam ramificações e sua fórmula geral é C_nH_{2n+2} . A Figura 3a apresenta, como exemplo o *n*-hexano, com a sua fórmula molecular C_6H_{14} . A distribuição dos *n*-alcanos é capaz de fornecer informações como a origem da matéria orgânica: quando a origem é continental, derivada de plantas terrestres, a distribuição preferencial é a de alcanos com alto peso molecular (de C_{25} até C_{33}). Para a matéria orgânica marinha há predomínio de alcanos de C_{15} até C_{17} . Quando há características de um ambiente transicional a distribuição se dá na forma bimodal, com abundância de alcanos nas duas faixas de peso molecular ou tamanho de cadeia (Tissot & Welte, 1984; Peters et al., 2005).

Os isoalcanos (ou alcanos ramificados), possuem a fórmula geral C_nH_{2n+2} sendo os mais conhecidos os isoprenóides pristano e fitano (Fig.3b). Sua origem está associada a molécula de clorofila, mais especificamente a sua cadeia lateral chamada fitil ($C_{20}H_{40}O$), proveniente de bactérias e organismos fotossintetizantes (Peters et al., 2005). Em condições anóxicas a cadeia lateral

fitil é reduzida para dihidrofitol e posteriormente para fitano. Já em condições oxidantes, esta cadeia é oxidada para ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e então, é reduzido a pristano (Peters et al., 2005). A razão Pristano/ Fitano é uma razão muito utilizada para diagnosticar o potencial redox do paleoambiente deposicional, diferenciando os ambientes em oxidantes ou redutores. O valor desta razão quando maior que 1 é um indicativo de ambientes oxidantes e quando menor que 1, de ambientes redutores (Didyk et al., 1978). Outras razões também se utilizam dos valores de pristano e fitano como por exemplo a razão Pristano/*n*-C₁₇ e Fitano/ *n*-C₁₈. Os valores destas razões podem indicar o tipo de querogênio presente na rocha sedimentar (Peters et al., 2005).

Os *n*-alquilciclohexanos (Fig. 3c) e sua serie homóloga são conhecidos desde a década de 50, entretanto, são pouco estudados (Dong et al., 1993). Sua origem não é bem definida, podendo ser derivados da ciclização dos *n*-alcanos, ou provenientes de ácidos ciclohexilalcanóicos presentes em algumas espécies de bactérias (Suzuki et al., 1981).

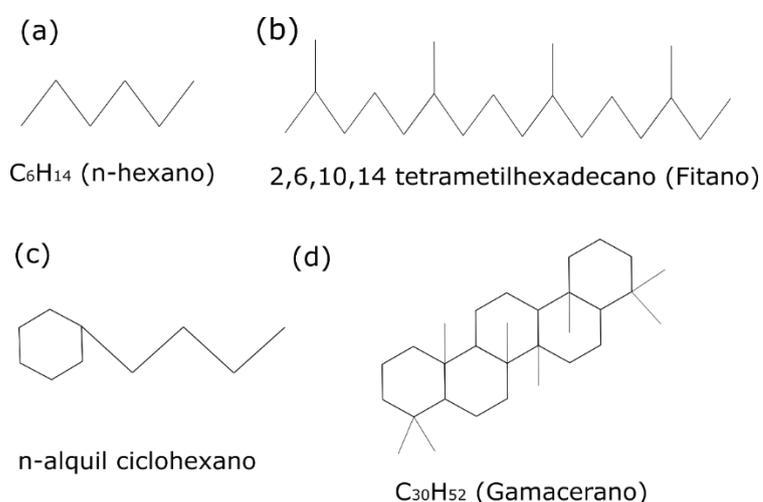


Figura 3. Exemplos de biomarcadores saturados relevantes para este estudo como o *n*-hexano (a), Fitano (b), *n*-alquil ciclohexano (c) e gamacerano (d)

Os biomarcadores da família dos hidrocarbonetos policíclicos, possuem fórmula C_nH_{2n}, e os mais conhecidos são os esteranos e os terpanos (Peters et al., 2005). Os terpanos podem ser divididos em tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, conhecidos como hopanos, e os não hopanóides, como o gamacerano (Figura 3d). São detectados pela CG/EM através do íon fragmento *m/z* 191, íon este típico da fragmentação dos terpanos.

Segundo Aquino Neto et al. (1982) os terpanos tricíclicos (TT), em geral, ocorrem entre os C₁₉ até o C₃₀ (Fig. 4a). Os terpanos tetracíclicos apresentam-se na faixa do C₂₄ até o C₂₇, (Fig. 4b) e derivam possivelmente da degradação dos triterpanos pentacíclicos, particularmente hopanos (Fig. 4c) ou de precursores como vegetais superiores como o C₁₉ TT e C₂₀ TT (Aquino Neto et al., 1982; Hunt, 1979). De acordo com Melo et al., 1995 é possível inferir alguns tipos de paleoambiente deposicional através da razão de tricíclicos. Esta razão é a soma das abundâncias (área dos picos dos componentes) de C₁₉–C₂₉ (excluindo C₂₂, C₂₇) terpanos tricíclicos (m/z 191) sobre a área do pico de C₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopano \times 100. De acordo com os valores alcançados para esta razão, alguns paleoambientes de deposição de matéria orgânica podem ser interpretados. Valores de 30 a 100 sugerem condições paleoambientais lacustres de água doce, 100 a 200 lacustre salino, 70 a 100 siliciclástico marinho, e de 60 a 180 ambiente marinho deltaico. Os terpanos tetracíclicos apresentam-se na faixa do C₂₄ até o C₂₇, e possivelmente também derivam da degradação dos triterpanos pentacíclicos (Aquino Neto et al., 1982; Hunt, 1979).

Os terpanos pentacíclicos, se apresentam sob três forma estereoquímicas diferentes: 17 β (H),21 β (H)-, 17 α (H),21 β (H)- e 17 β (H),21 α (H)-hopanos e podem possuir de 29 a 35 átomos de carbono. A configuração biológica 17 β (H),21 β (H) é termicamente mais instável quando comparada aos outros epímeros (Kolaczowska *et al.*, 1990; Peters & Moldowan, 1993). Durante a diagênese, os $\beta\beta$ são convertidos em hopanos $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ (Peters & Moldowan, 1993). Estes compostos são conhecidos também como Hopanos (Fig. 4c) e podem ser derivados da redução da molécula bacteriohopanotetrol que está presente nas membranas de organismos procariontes como bactérias e cianobactérias (Waples & Machihara, 1991; Peters et al., 2005).

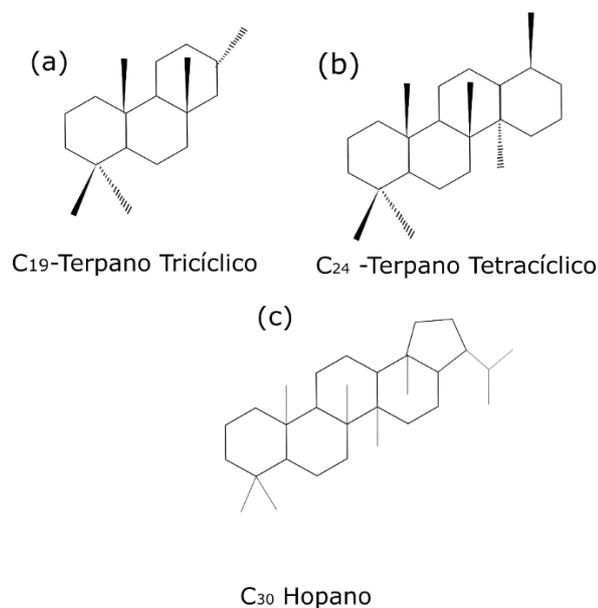


Figura 4. Exemplos de estruturas de terpanos tricíclicos (a), tetracíclicos (b) e pentacíclicos (c)

Biomarcadores Aromáticos

Os biomarcadores aromáticos são compostos orgânicos que possuem em sua estrutura anéis benzênicos ou núcleos aromáticos. Quando se fala em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) a estrutura da molécula é composta por dois ou mais anéis, de forma condensada, que podem ser substituídos ou não por cadeias alifáticas (Peters et al., 2005). Os biomarcadores mais comuns são os naftalenos (Fig. 5a) e seus homólogos como o tetrametil naftalenos (Fig. 5b). Alguns aromáticos ganham destaque como o cadaleno (Fig.5c), identificado pelo íon fragmento m/z 183 no CG/EM. Este é considerado um biomarcador não específico. Sua não especificidade é por ter a sua origem derivada de cadinenos e cadinóis (Bordoil et al., 1989), sintetizados por briófitas (Asakawa, 2004) e fungos (Bordoil et al., 1989), podendo ainda ocorrer em resinas de vegetais superiores (van Aarssen et al., 1990).

Os esteroides triaromáticos (TAS- triaromatic steroids), são identificados pelo íon fragmento m/z 231 na análise por CG/EM, sendo provavelmente derivados dos esteroides monoaromáticos ou da aromatização de esteranos regulares (Fig. 5d). Devido a esta associação com o esteranos, estes podem elucidar questões relacionadas ao tipo de matéria orgânica que entrou no paleoambiente deposicional. O composto C₂₈ TAS estaria associado a uma

maior contribuição de matéria orgânica terrestre e o C₂₆ TAS a uma contribuição de matéria orgânica marinha, por exemplo (Mackenzie et al., 1982).

O perileno (*m/z* 252) é um composto aromático policíclico cuja origem é amplamente discutida na literatura (Fig. 5e). A preservação e a ocorrência deste biomarcador estão associadas a um ambiente altamente redutor (Gschewnd et al., 1983). Ele pode ser associado a incêndios florestais, ou a precursores terrígenos e, ainda a produtos de degradação fúngica de vegetais (Peters et al., 2005; Aizenshtat, 1973; Grice et al., 2007; Varnosfaderany et al., 2014; Grice, et al., 2009).

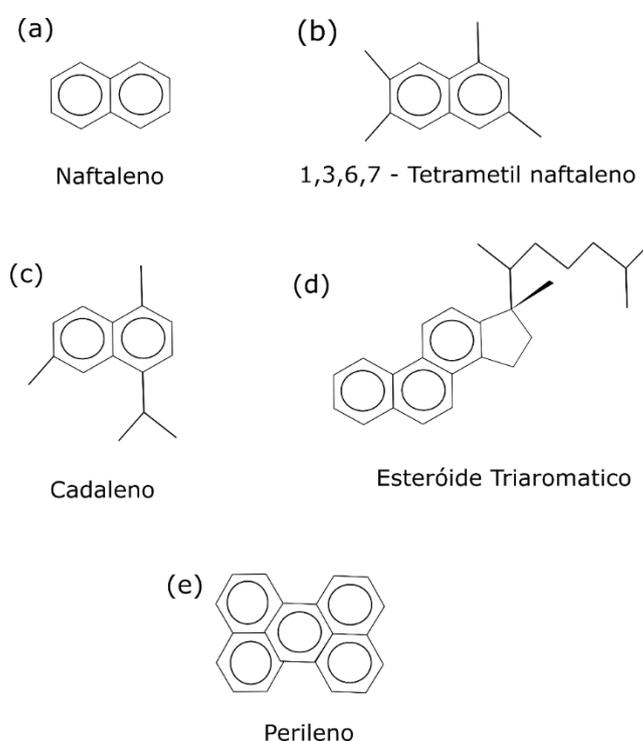


Figura 5. Exemplo de estruturas de biomarcadores aromáticos relevantes para este estudo como naftaleno (a), tetrametil naftaleno (b), cadaleno (c), esteróide triaromático (d) e perileno (e)

3.3.2. A análise da fração polar - Petrolêômica

A caracterização de óleos e betumes se deu por muito tempo com a utilização apenas de ferramentas clássicas de geoquímica orgânica como pirólise Rock Eval, COT%, CG-DIC e CG-EM. Estas técnicas, entretanto, consideram apenas algumas frações, sendo a parte relacionada aos compostos polares excluídas

das análises. Estes últimos podem fornecer informações valiosas relacionadas a gênese, tipo de matéria orgânica e seu paleoambiente deposicional, migração, nível de biodegradação e processos de alteração do petróleo (Rocha et al., 2019). A petroleômica, uma técnica de avaliação global dos componentes do óleo e do betume a nível molecular, utiliza o espectrômetro de massas, juntamente com uma fonte ionizadora específica, com o objetivo de identificar compostos de alta complexidade e de maneira individualizada (Watson & Sparkman, 2007). As fontes de ionização utilizadas nas análises variam em função do peso molecular e do nível de polaridade dos compostos a serem identificados, e podem ser: ionização por impacto eletrônico (EI), ionização química à pressão atmosférica (APCI), fotoionização à pressão atmosférica (APPI) e eletrospray (ESI) (Fig. 6).

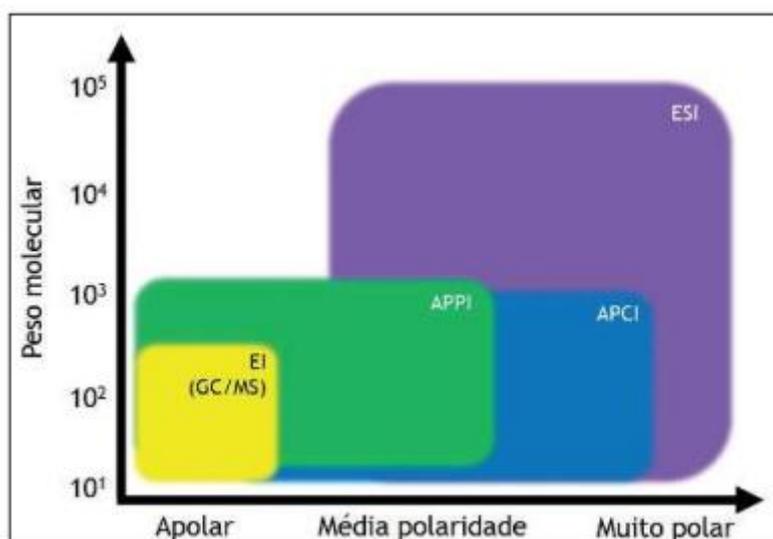


Figura 6. Comparação entre as técnicas de ionização mais empregadas na espectrometria de massas e suas respectivas áreas de aplicação, modificado de Rocha et al., 2019.

Na realização deste trabalho a técnica escolhida foi a de APPI, já que esta é a mais eficiente na ionização de moléculas de média polaridade, como as resinas. O modo de ionização pode ser de caráter positivo ou negativo. Na análise no modo positivo a amostra é ionizada ainda em solução e os compostos básicos presentes são protonados através de uma adição de um ácido fraco, levando a formação de íons $[M+H]^+$. Já no modo negativo, a amostra também é

ionizada ainda em solução, e os compostos de caráter básico são desprotonados pela adição de uma base fraca, gerando íons $[M-H]^-$ (Kearle & Verkerk, 2009). Dentre os analisadores de espectrômetros de massas, o que usa a ressonância ciclônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR-MS) é um dos mais utilizados e o diferencial deste analisador se deve a alta exatidão na identificação de componentes de misturas complexas, e ainda, a atribuição de fórmulas moleculares muito precisas destes componentes (Marshall, et al., 2007).

Esta técnica já vem sendo aplicada a óleos brasileiros na caracterização paleoambiental. Em uma análise de amostras de óleo da Bacia de Campos foi possível identificar o tipo de querogênio através da distribuição de compostos heteroatômicos. Óleos com características lacustres tendem a ser enriquecidos em compostos nitrogenados (Nx), já os marinhos têm a predominância de compostos oxigenados (Ox), o que possibilitou a elaboração de razões diagnósticas muito eficazes para a avaliação do tipo do paleoambiente deposicional (Rocha, et al., 2018b).

3.4. Parâmetros geoquímicos inorgânicos

As rochas sedimentares são capazes de descrever histórias e ciclos, uma vez que os sedimentos que as compõem carregam características únicas como por exemplo a gênese, quantidade, distribuição, forma etc. Os sedimentos podem ser de origem clástica, produto direto do intemperismo e transporte em rochas preexistentes ou, de origem química, precipitados de uma solução saturada, ou bioquímica, isto é, minerais resultantes de atividade fisiológica de organismos, como conchas e carapaças (Grotzinger & Jordan, 2013). Os sedimentos e as rochas sedimentares clásticas constituem mais de três quartos dos sedimentos e de rochas sedimentares existentes. Sendo estas rochas classificadas pelo seu tamanho de grão: grossos, médios e finos. As rochas com a granulometria mais fina, foco deste trabalho, são os folhelhos, onde a granulometria se encontra abaixo de 0.004 mm e que também podem conter quantidades significativas de matéria orgânica, atingindo níveis de até 30% nos valores de carbono orgânico total (COT%) (Riediger et al., 1990).

3.4.1. Os Argilominerais

O termo argilomineral refere-se aos minerais presentes no grupo dos filossilicatos, que apresenta algumas propriedades bem características relacionadas a plasticidade, quando submetidos a condições de aquecimento, e dureza, quando são secados (Guggenheim & Martin, 1995). Os argilominerais possuem uma organização cristalina em camadas, conhecidas como folhas, contendo estruturas cristalinas tetraédricas e octaédricas (Fig. 7). Nas folhas com estruturas tetraédricas, o cátion silício está ligado a quatro átomos de oxigênio sob a forma de um tetraedro (Fig. 7a). Já as folhas com estruturas octaédricas, possuem um cátion de alumínio, ferro ou magnésio ligado a seis hidroxilas, originando um octaedro (Fig. 7b) (Dana, 1983).

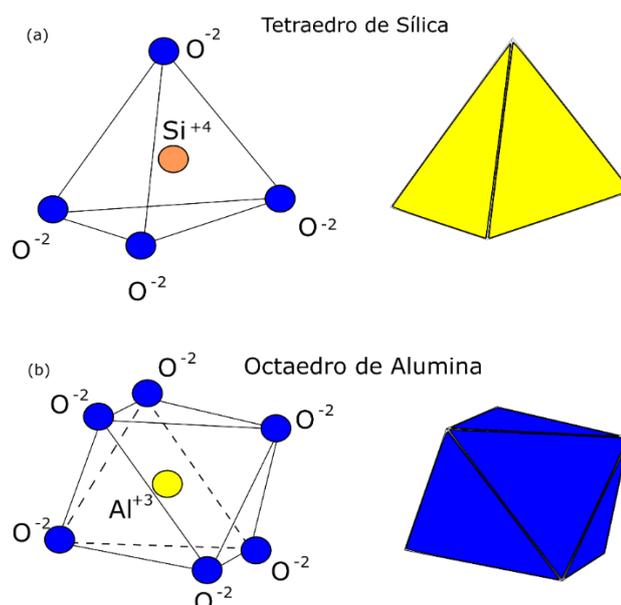


Figura 7. Exemplos de estruturas tetraédricas (a) e octaédricas (b) modificado de Grim (1968)

A maneira como estas folhas se organizam, ou empilham-se, dentro da estrutura cristalina é um fator de diferenciação entre as argilas. As folhas tetraédricas e octaédricas podem compartilhar átomos de oxigênio, uma vez que possuem simetria e dimensões semelhantes (Fig. 8a). Quando tal compartilhamento ocorre, configurando o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica, forma-se um mineral com camada do tipo 1:1 (Fig. 8b). Como por exemplo os minerais do grupo da caulinita que apresentam as

camadas ligadas por pontes de hidrogênio (Dana, 1983). Estas argilas apresentam algumas características como baixa permeabilidade, baixa plasticidade, resistência mecânica moderada, baixa expansibilidade e baixa capacidade de troca catiônica. Uma argila do tipo 2:1, como as ilitas por exemplo, ocorre uma substituição isomórfica na folha tetraédrica do silício pelo alumínio (Fig. 8c). Tal substituição desequilibra a valência das camadas sendo então necessário uma nova camada de tetraedros para equilibrar o sistema, formando uma camada tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, com uma união não tão forte como vista com as pontes de hidrogênio na caulinita, mas iônica, através de cátions de potássio (Dana, 1983).

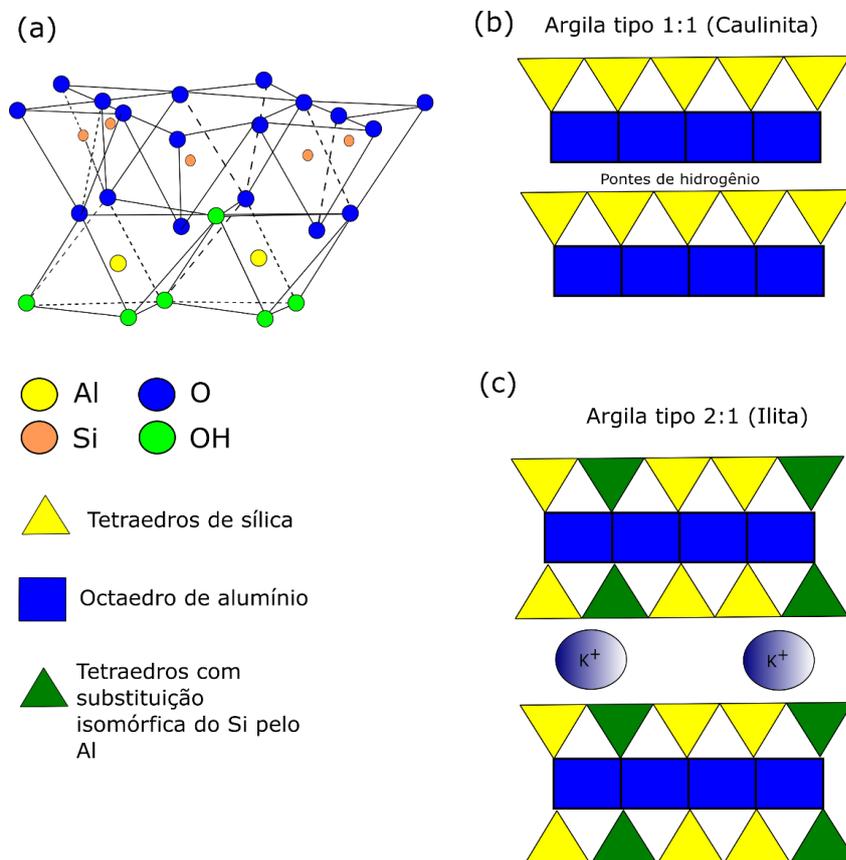


Figura 8. Estruturas de argilominerais tipo 1:1 (a) modificado de Dana (1983), exemplo de um mineral tipo 1:1 como a caulinita e tipo 2:1 como a ilita(c)

Em algumas argilas, como a esmectita, ocorre a substituição isomórfica do silício pelo alumínio, que desequilibra a valência das camadas, como também

pode ocorrer a substituição isomórfica do alumínio por ferro ou magnésio nas camadas octaédricas (Fig. 9a) (Dana, 1983). Diferente do que ocorre com as illitas, a união entre as camadas se dá na presença de um cátion fraco (como o cálcio ou sódio), que permite a entrada de água nas camadas. Esta estrutura forma um empilhamento de duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica caracterizando um mineral com a camada do tipo 2:1 (Fig. 9b). Uma das principais características desse grupo é a sua alta capacidade expansiva.

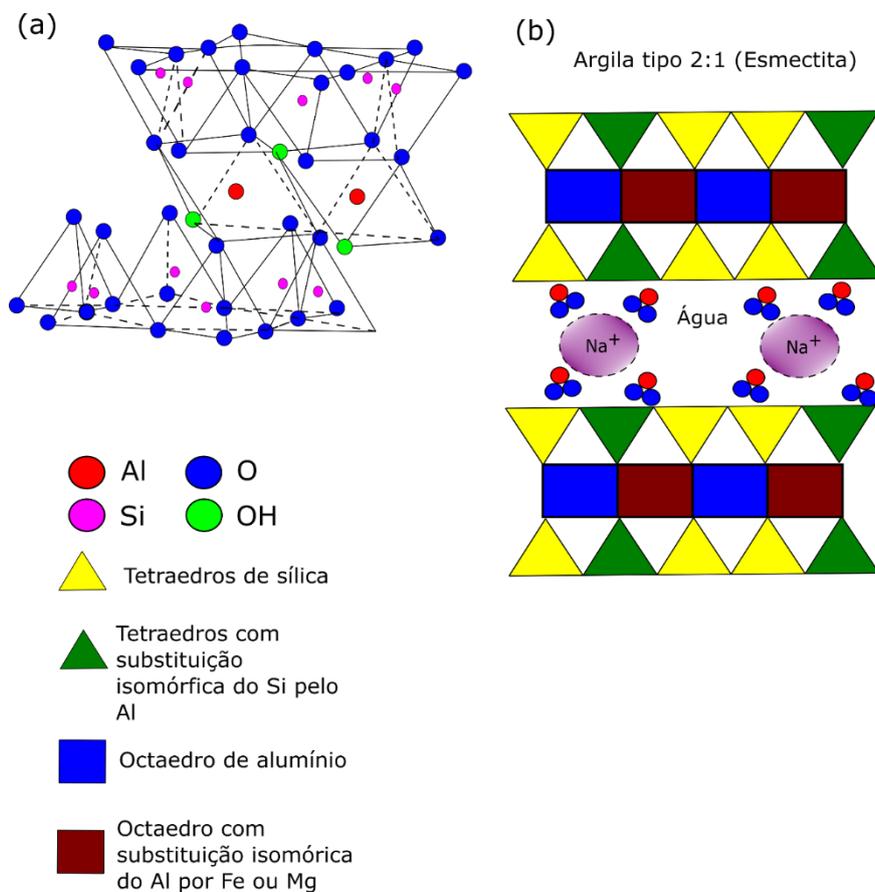


Figura 9. Estrutura de um argilomineral 2:1 (a) modificado de Dana (1983), e um exemplo da disposição das camadas de um argilomineral do grupo das esmectitas (b).

3.4.2. Caracterização paleoambiental e paleoclimática através dos argilominerais

Os argilominerais apresentam uma multiplicidade em relação a sua origem na crosta terrestre e estão presentes em vários tipos de rochas sedimentares. São fruto, principalmente da interação da litosfera com os demais sistemas (biosfera, hidrosfera, atmosfera etc.) e de suas variáveis, como intemperismo, sedimentação, diagênese, hidrotermalismo (Chamley, 1989; Velde, 1995; Thiry, 2000; Meunier, 2005; Gibson et al., 2000). Muitos deles apresentam relações tão direta com determinadas características do paleoambiente em que se formaram que são usados como indicadores das condições físico-químicas paleoambientais observadas durante sua deposição (Fagel, 2007; Do Campo et al., 2018).

Vale destacar que além das informações fornecidas pelo conteúdo mineral dos sedimentos, os argilominerais apresentam características que podem ser usadas na distinção de sua origem autigênica ou detrítica. No geral, os argilominerais autigênicos fornecem informações principalmente relacionadas às condições físico-químicas do ambiente deposicional nos quais foram formados, enquanto os minerais argilosos detríticos fornecem informações sobre sua região de origem, e sobre alterações nos processos de seu transporte e deposição (Rocha, 1993; Rocha et al., 2006 e Fagel et al. 1997).

Holanda et al (2019) em um estudo dentro da Bacia Paraná, tendo como alvo a Formação Irati, observou dentro do Membro Assistência através dos argilominerais que há diferentes domínios deposicionais: a plataforma interna possui uma maior quantidade de illita e saponita. A caulinita aumenta na plataforma intermediária e desaparece na plataforma distal. Sendo então este aumento provavelmente um resultado do intemperismo intensificado devido ao aumento da temperatura e sua precipitação. Os autores então concluem que a caulinita caracteriza os tratos de sistemas transgressivos, enquanto a illita e saponita indicam condições quentes e secas no trato de mar alto.

A análise geoquímica inorgânica, a avaliação do conteúdo mineralógico dos sedimentos juntamente com o conhecimento das características estratigráficas, constituem importantes informações para o estudo de bacias sedimentares. A presença dos argilominerais pode contribuir para concentrar a matéria orgânica

no ambiente deposicional, como resultado de sua adsorção na superfície dos argilominerais (Grim, 1968; Brooks, 1952; Keller, 1970).

3.4.3. Elementos Terras Raras (ETR) e metais de transição interna na caracterização do paleoambiente deposicional

São denominadas Terras Raras o conjunto de 15 elementos químicos constituídos pela família dos lantanídeos mais o ítrio. Os elementos são divididos em leves, médios e pesados em função de seus números atômicos: Leves: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd); Médios: samário (Sm), európio (Eu) e gadolínio (Gd); Pesados: térbio (Tr), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tu), itérbio (Yr), lutécio (Lu) e ítrio (Y) (Rosental, 2008).

Os Elementos Terras Raras (ETR) são muito utilizados em estudos petrogenéticos com aplicabilidade em rochas ígnea, sedimentares e metamórficas. Em rochas ígneas, são usados na avaliação dos processos de cristalização fracionada e de fusão parcial, nos quais ocorre um enriquecimento relativo dos Elementos Terras Raras leves nas fases líquida de sistemas siliciclásticos. O enriquecimento desses elementos em rochas crustais, é observado em especial nas rochas félsicas. As rochas sedimentares mostram pequenas variações nos padrões de distribuição de ETR, refletindo a composição das áreas fontes que foram submetidas à erosão. A variação dos padrões de terras raras reflete a evolução composicional da crosta ao longo do tempo geológico (Figueredo, 1995) .

A concentração e distribuição de Elementos Terras Raras e litófilos nos sedimentos se deve a alguns fatores: intemperismo, resistência à mobilidade química e transporte fluvial, por exemplo (Munksgaard et al., 2003). Os ETR podem formar complexos com íons de outros elementos e ser facilmente adsorvidos pela matéria orgânica e por argilominerais presentes no ambiente deposicional (Sneller et al., 2000). A solubilidade destes elementos pode variar em ambientes salinos ou de água doce, onde a temperatura, o pH da água (Kálmán, et al., 2007; Sherry et al., 2009), a concentração e a presença de íons como carbonato, sulfatos, silicatos, flúor ou fosfatos (Sneller et al., 2000) também contribuem para solubilidade dos ETR em diferentes condições físico-químicas do paleoambiente deposicional.

Os Elementos Terras Raras apresentam um tempo curto de residência na crosta terrestre (menor que 1000 anos), apresentam baixa solubilidade em água do mar e baixas abundâncias em sedimentos químicos, sendo então os sedimentos siliciclásticos as maiores representantes da transferência destes elementos para as rochas sedimentares (McLennan, 1982). Alguns estudos mostram que ocorre o enriquecimento e fracionamento de alguns dos Elementos Terras Raras devido às condições úmidas ou de aridez no ambiente. Em ambientes úmidos ocorre o enriquecimento parcial de Elementos Terras Raras Leves (ETRL) em relação aos pesados (ETRP) devido à mobilização preferencial destes elementos (Ronov, 1967 *apud* Figueredo, 1995). Anomalias negativas do elemento Cério (Ce) são observadas quando há equilíbrio entre a deposição deste ETR em água do mar, já que esta apresenta uma forte anomalia negativa para o Cério (Piper, 1974). Durante o Paleozoico até o Recente alguns estudos apontam uma forte anomalia negativa do elemento Ce devido a presença de nódulos de Mn que levam a oxidação do Ce^{2+} para Ce^{4+} (Fryer, 1977).

As anomalias relatadas nos estudos petrogenéticos em função da presença dos Elementos Terras Raras são visualizadas através do uso de diagramas do tipo *Spider*, que ajudam a identificar as mudanças geoquímicas que afetam os ambientes (Taylor & McLennan, 1985; Sholkovitz, 1992). Uma característica peculiar dos ETR é a distribuição da abundância dos números atômicos pares em relação aos ímpares causando um padrão de distribuição em formato “zigue-zague”. Além disso, os Elementos Terras Raras Leves são mais incompatíveis (preferem as fases líquidas), dos que os Elementos Terras Raras Pesados (de maior raio atômico), sendo então um fator que leva ao enriquecimento dos leves em relação aos pesados na crosta continental. Para que o efeito “zigue-zague” não prejudique as interpretações nos diagramas do tipo *Spider*, a concentração obtida dos elementos é dividida em relação a um padrão (normalização) geológico. Neste trabalho foi utilizado o *Post Archean Australian Shale* (PAAS) com os valores calculados por McLennan (2001) para a normalização dos dados. Os parâmetros mais utilizados na caracterização das amostras de folhelho são: $\sum ETR$, $\sum ETRL/\sum ETRP$, as anomalias de Ce e Eu entre outros (Piper & Bau, 2013).

3.4.4. Os metais de transição interna na avaliação das condições físico-químicas do paleoambiente deposicional

Os elementos de transição interna são os actínídeos e lantanídeos, pertencentes ao grupo 3 da Tabela Periódica. São reconhecidos 28 elementos químicos localizados no 6° e 7° período do grupo 3 da tabela periódica. Os metais de transição interna são os elementos que vão do Escândio (Sc) ao Mercúrio (Hg). Como são elementos que apresentam uma grande variedade em seus estados de oxidação para um mesmo elemento, são considerados muito interessantes para as avaliações por geoquímica inorgânica.

A presença do elemento Tório (Th) está altamente correlacionada com material orgânico terrestre (Kritsanuwat et al., 2015). O Gadolínio (Gd) é considerado um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (Greenwood et al. 1997). Gd é um elemento estável no ar seco, reagindo lentamente com a água, entretanto, os complexos gerados são geralmente dissolvidos em ambientes ácidos (Trapasso et al., 2021). Níquel (Ni) e Vanádio (V), elementos de transição, também foram considerados neste estudo para abordar as mudanças relativas às condições oxi-redutoras paleoambientais. Lewan (1984) usa a relação $V/Ni+V$ para indicar quando um ambiente é euxínico ($>0,84$) (ou seja, um ambiente restrito e de circulação limitada, anaeróbico, sem a presença de oxigênio e ocorrência de H_2S), anóxicos (baixas quantidades de oxigênio) ($0,54$ a $0,82$) ou subóxicos ($0,46$ a $0,6$).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Coleta de Amostras: Saída de Campo

Com objetivo de coletar amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa, foi realizado, entre os dias 5 e 10 de agosto de 2018, o trabalho de campo na região de Ponta Grossa – PR, na Bacia do Paraná. A equipe estava composta pelo co-orientador e Prof. Hélio J.P. Severiano Ribeiro e por mim, aluna de doutorado Luiza Rodrigues Rocha. Ao todo foram coletadas 37 amostras, em afloramentos amplamente estudados pela comunidade técnico-científica sob diversos aspectos. Na Figura 10 são apresentados os afloramentos e seções (Jaguariaíva, Rio Guaricanga, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itátyba) nas quais foram conduzidas as coletas.

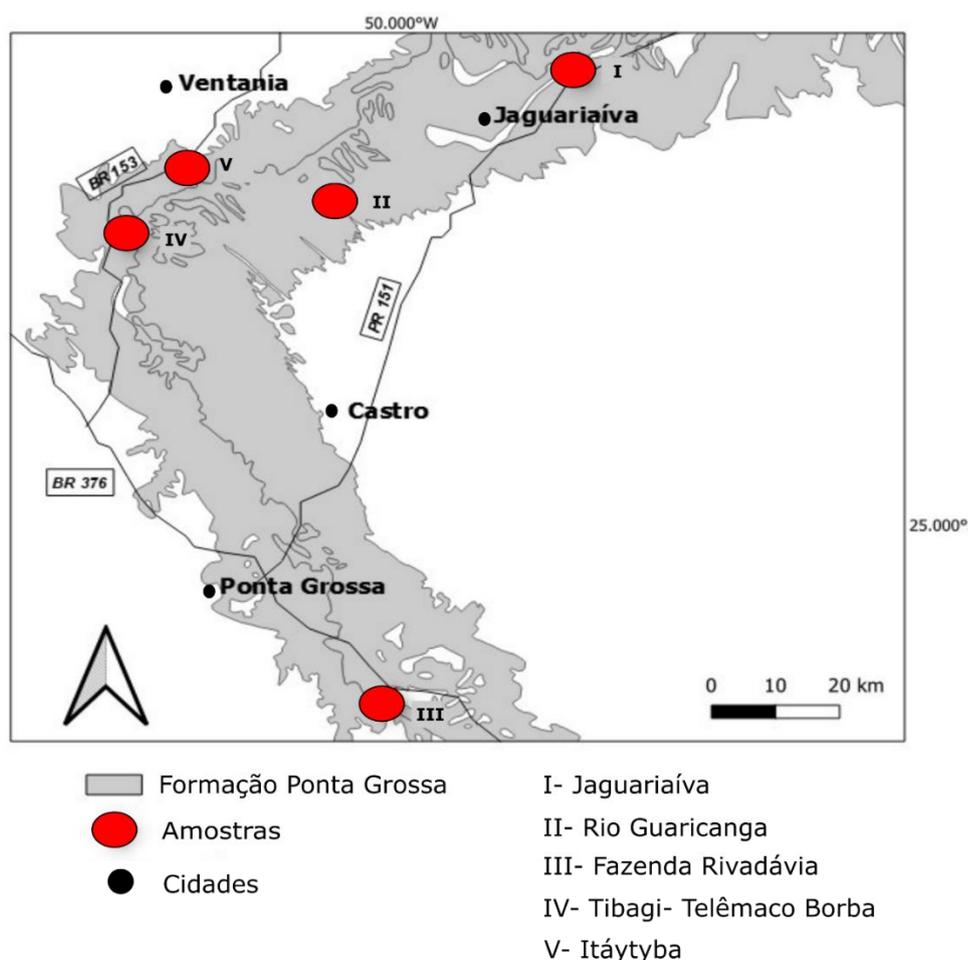


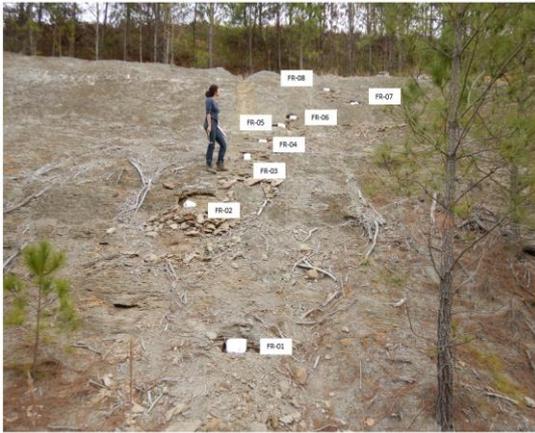
Figura 10. Localização das amostras, os círculos vermelhos indicam o posicionamento dos afloramentos, os círculos pretos são as cidades e os traçados representam as principais rodovias de acesso.

As amostras foram coletadas a fim de se verificar por meio de análises geoquímicas orgânicas e inorgânicas mudanças nas condições físico-químicas e a entrada de diferentes tipos de matéria orgânica que ocorreram durante a deposição da Formação Ponta Grossa do Pragiano ao Givetiano. As amostras foram nomeadas como Jaguariaíva (JG) (Pragiano-Emsiano), Fazenda Rivadávia (FR) (Emsiano), Tibagi-Telêmaco Borba (PG) (Emsiano-Eifeliano) e Rio Guaricanga (RG) (Emsiano). As amostras foram correlacionadas temporalmente de acordo com os perfis estratigráficos propostos por Bergamaschi (1999) e Bergamaschi e Pereira, (2001): sequência B para Jaguariaíva, sequência B, C e D para Seção Tibagi-Telêmaco Borba e sequência B para Fazenda Rivadávia. As amostras do afloramento de Itátyba (IT) (Givetiano), foram correlacionadas de acordo com o perfil estratigráfico e conteúdo vegetal fossilífero proposto por Matsumura et al. (2015), todos os afloramentos amostrados encontram-se na cidade de Ponta Grossa e arredores, no interior do Estado do Paraná.

- Fazenda Rivadávia: (Latitude: 24°16'26'' Longitude: 50°0'57'').

Nas proximidades do Parque Estadual de Vila Velha foram coletadas 9 amostras da Formação Ponta Grossa (Tabela 1) (Fig.10 – III), que levaram a sigla “FR”. As amostras foram coletadas em um patamar acima da linha do trem.

Tabela 1 Amostras coletadas na Fazenda Rivadávia e suas distâncias em metros da base do afloramento

Amostra	Distância em relação a base do afloramento (m)	Descrição	
FR-01	0,63	Folhelhos cinza escuros	
FR-02	2,13		
FR-03	3,23		
FR-04	3,93		
FR-05	4,58		
FR-06	4,98		
FR-07	5,83		
FR-08	6,58		
FR-09	8,18		

-Rio Guaricanga (Latitude 24°21'32,5''; Longitude 50°05'51,6'').

Próximo ao km 274 da PR-090 e ao rio Guaricanga (Fig.10 – II) ocorre um afloramento de folhelhos negros onde foram retiradas duas amostras deste ponto com a sigla “RG” (Tabela 2).

Tabela 2 Amostras coletadas próximas ao Rio Guaricanga

Amostra	Descrição	
RG-01	Folhelho negro	
RG-02	Folhelho negro	

- Itáytyba (Latitude 24°23'55,1''; Longitude 50°20'16'')

Seguindo a BR 153 (km 183,5), a distância de 1 km da entrada do Ecoresort Itáytyba (sentido Ventania) (Fig.10 – V), encontramos o afloramento onde ocorre um pelito cinza claro a cinza médio) (Tabela 3). A peculiaridade reside no fato de ter uma abundância fossilífera de vegetais terrestres. Dentre os gêneros encontrados destacam-se dois facilmente identificáveis nas amostras coletadas: *Spongiophyton sp* (Tabela 3a) e *Haplostigma* (Tabela 3b). Foram coletadas 6 amostras com a sigla “IT” (Tabela 3).

Tabela 3 Amostras coletadas nas proximidades de Itáytyba. Registros fósseis de *Haplostigma* (a) e *Spongiophyton sp* (b)

Amostra	Descrição	
IT-01	Folhelho cinza médio	
IT-02	Folhelho cinza médio	
IT-03	Folhelho cinza médio	
IT-04	Folhelho com alto conteúdo fossilífero	
IT-05	Folhelho com bioturbação	
IT-06	Folhelho coletado abaixo de lóbulo de suspensão	

- Seção Tibagi- Telêmaco Borba

Esta seção contempla parte da rodovia PR 340, que liga os municípios de Tibagi e Telêmaco Borba) (Fig.10 – IV). Foram realizadas coletas em diversos pontos com a sigla TTB e as amostras são representadas com a sigla PG. Foi coletada apenas uma amostra representativa da Formação Furnas, que levou a sigla FRN. O ponto TTB-01 localiza-se perto da entrada da cidade de Tibagi, na PR 340, onde aflora a Formação Ponta Grossa e onde foi coletada a amostra

PG-01. Neste ponto foi coletada a amostra FRN-01 em uma zona de possível contato com a Formação Furnas (Tabela 4).

Tabela 4 Amostras coletadas no ponto TTB-01 da seção Tibagi - Telêmaco Borba

Ponto	Amostra	Coordenada	
TTB-01	PG-01	24°31'37,7'' 50°23'55,8''	
	FRN-01		

No ponto TTB-02 foi coletada uma amostra (PG-02) de pelito cinza claro nas proximidades de um terreno baldio ao lado da rodovia (Tabela 5).

Tabela 5 Amostra coletada no ponto TTB-02 da seção Tibagi - Telêmaco Borba

Ponto	Amostra	Coordenada	
TTB-02	PG-02	24°30'47,6'' 50°25'27,3''	

No ponto TTB-03 foram coletadas duas amostras nas margens da rodovia: PG-03 e PG-04 (Tabela 6). Ambos os folhelhos são de cor cinza escuro.

Tabela 6 Amostras coletadas no ponto TTB-03 da seção Tibagi - Telêmaco Borba com a posição das amostras PG-03 e PG-04

Ponto	Amostra	Coordenada	
TTB-03	PG-03	24°30'50,7''	
	PG-04	50°25'38''	

No ponto TTB-04 foram coletadas a maior quantidade de amostras referentes a seção Tibagi-Telêmaco Borba (Tabela 7). Todas as amostras de um folhelho cinza médio a cinza claro.

Tabela 7 Amostras coletadas no ponto TTB-04 da seção Tibagi - Telêmaco Borba com a foto da localização das amostras PG-05 e PG-06

Ponto	Amostra	Coordenada	
TTB-04	PG-05	24°30'02,6'' 50°265'38''	
	PG-06		
	PG-07		
	PG-08		

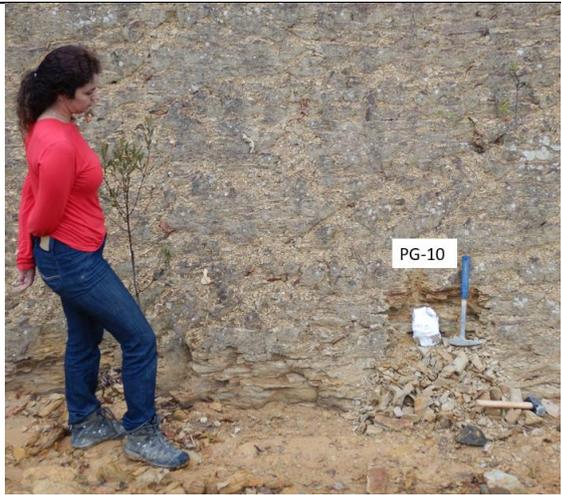
No ponto TTB-05 foi coletada a amostra PG-09 (Tabela 8) com características de um folhelho cinza médio. A coleta foi feita na rodovia PR-340 na altura do km 271,5.

Tabela 8 Amostra coletada no ponto TTB-05 da seção Tibagi - Telêmaco Borba

Ponto	Amostra	Coordenada	
TTB-05	PG-09	24°29'55,7'' 50°27'20,1''	

No ponto TTB-06 foi coletada a amostra PG-10 (Tabela 9). Este ponto fica em frente à entrada da fazenda São Bento, Km 280 da rodovia PR-340.

Tabela 9 Amostra coletada no ponto TTB-06 da seção Tibagi - Telêmaco Borba

Ponto	Amostra	Coordenada	
TTB-06	PG-10	24°28'22,8'' 50°31'26,8''	

Jaguariaíva

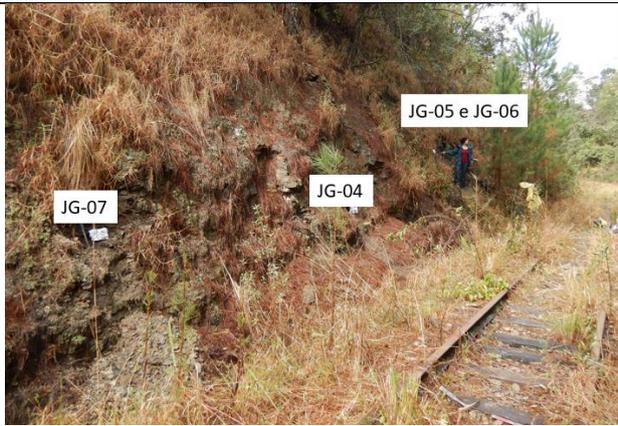
Estes afloramentos se encontram em cortes de uma estrada de ferro na cidade de Jaguariaíva (Tabela 10). Foram coletadas 9 amostras que levam a sigla JG distribuídas ao longo de quatro pontos. No Ponto 1 foram coletadas 3 amostras (Tabela 10).

Tabela 10 Amostras coletadas no ponto 1 em Jaguariaíva com o posicionamento da amostra JG-01

Ponto de coleta	Amostra	Coordenadas	
Ponto 1	JG-01	24°14'21,5'' 49°43'55,4''	
	JG-02		
	JG-03		

No Ponto 2, próximo do Ponto 1, foram coletadas 4 amostras (Tabela 11). Todas de folhelho negro. As amostras JG-06 e JG-05 foram coletadas em cima e embaixo, respectivamente, de uma possível superfície condensada.

Tabela 11 Amostras coletadas no ponto 2 em Jaguariaíva e as fotos com o posicionamento das amostras JG-04, JG-07, JG-05 e JG-06

Ponto de coleta	Amostra	Coordenadas	
Ponto 2	JG-04	24°14'33'' 49°43'55''	
	JG-05		
	JG-06		
	JG-07		

No Ponto 3, foi coletada a amostra JG-08 (Tabela 12), um pouco oxidada, mas preservando as características do folhelho da Formação Ponta Grossa.

Tabela 12: Amostra coletada no Ponto 3, em Jaguariaíva

Ponto de coleta	Amostra	Coordenadas	
Ponto 3	JG-08	24°14'13,8'' 49°42'49,4''	

No Ponto 4, ainda percorrendo a ferrovia, foi realizado a última coleta, a amostra JG-09 (Tabela 13). Esta amostra apresenta características semelhantes a amostra do ponto TTB-01 (amostra PG-01, Tabela 3), um folhelho com um teor de areia fina típica das zonas mais basais da Formação Ponta Grossa.

Tabela 13: Amostra coletada no Ponto 4, município de Jaguariaíva

Ponto de coleta	Amostra	Coordenadas	
Ponto 4	JG-09	24°14'12,6'' 49°42'48,2''	

4.2. Caracterização da matéria orgânica solúvel por geoquímica orgânica

4.2.1. Carbono orgânico total (COT%) e teor de enxofre (S%)

Para as análises de COT% e do teor de enxofre, as amostras foram trituradas e peneiradas (< 200 m). O carbono inorgânico foi removido das amostras por meio de tratamento com ácido clorídrico 6 N. As amostras descarbonatadas foram lavadas com água deionizada e secas a 80°C até que um peso constante fosse atingido, e a análise de COT% foi realizada usando um instrumento LECO 632. Estas análises foram conduzidas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) sob responsabilidade da química Sarah Rocha.

4.2.2. Extração Soxhlet da Matéria Orgânica Solúvel (MOS) e remoção de enxofre

Para a análise cromatográfica das amostras de folhelho, foram utilizados aproximadamente 120 gramas de rocha pulverizada. A matéria orgânica solúvel (MOS) de cada amostra foi extraída usando um extrator Soxhlet com diclorometano (DCM) por 42 horas. Verificou-se, após a extração da MOS, a presença de enxofre nos extratos orgânicos das amostras. Com o objetivo de se

eliminar o enxofre e proteger a fase estacionária da coluna cromatográfica capilar, o mesmo foi removido da amostra ao se passar a MOS por uma coluna contendo uma camada de 4 cm de sílica gel ativada e outra camada de 1 cm de cobre coloidal. O enxofre ficou retido na coluna ao reagir com o cobre e a MOS foi retirada da coluna por eluição com 20 ml de diclorometano, seguido de 20 ml de metanol (Blumer, 1957).

4.2.3. Análise CG-DIC

A MOS dos folhelhos de Ponta Grossa foi analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC), para identificação e quantificação dos *n*-alcanos e dos isoprenóides pristano e fitano. Para isso, 1 μL da amostra diluída em diclorometano ($0,02 \text{ mg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) foi injetada juntamente com solução padrão de α -androstano ($0,02 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) como padrão interno. A análise foi realizada usando um cromatógrafo gasoso Agilent 6890N, com uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 ($30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$). O hélio foi usado como gás de arraste no modo *splitless* com fluxo constante de $2,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O programa de temperatura do forno foi inicialmente mantido a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 min, depois aquecido a $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido por um período isotérmico de 16 min. As temperaturas do injetor e do detector foram de 290 e $320 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. A curva de concentração usada para quantificação encontra-se no Apêndice I Esta análise foi realizada no Laboratório de Geoquímica do LENEP/UENF.

4.2.4. Análises por cromatografia líquida e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

A MOS, obtida da extração Soxhlet, foi separada em três frações por cromatografia líquida usando o solvente orgânico *n*-hexano (30 ml) para a fração de saturados, a mistura solvente de *n*-hexano: diclorometano 8:2 v/v (30 ml) para a eluição da fração dos compostos aromáticos e para a fração resina, a mistura de solventes diclorometano :metanol 9:1 v/v (30 mL). Como fase estacionária, utilizou-se sílica gel, ativada a 150°C por 8 horas, em coluna de 14 cm de altura. As frações saturadas e aromáticas foram analisadas por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-EM) usando um cromatógrafo gasoso Agilent

7890A equipado com uma coluna HP-5 MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm de espessura de filme) acoplada a um Agilent 5975C- Detector de massa seletivo MSD. Hélio foi usado como gás de arraste em fluxo constante de 1 mL.min⁻¹. O espectrômetro de massa foi operado em modo de monitoramento seletivo de íons (SIM). Para análise da fração saturada, inicialmente foi necessário remover o excesso de *n*-alcanos das frações, a fim de se obter uma melhor detecção dos biomarcadores saturados, presentes em concentrações mais baixas que os *n*-alcanos. Para isso, foram utilizados 10 mg da fração de compostos saturados e 1 g de peneira molecular (5 Å, Sigma-Aldrich), previamente ativada em estufa a 100°C por duas horas. Foi adicionado 2 mL de isooctano a essa mistura, que foi levada a banho ultrassônico por 5 minutos e depois deixada em repouso por 24 horas. Em seguida, o material foi centrifugado a 3000 rpm por 5 minutos, coletando-se o sobrenadante. O processo de centrifugação foi repetido três vezes usando 2 mL de *n*-hexano para lavagem completa. Para a análise dos biomarcadores nas frações de compostos saturados, foi utilizado o seguinte programa de temperatura do forno: temperatura inicial de 60°C por 2 minutos, com aquecimento até 300°C, numa taxa de 4°C.min⁻¹, e manutenção dessa temperatura por 16,5 min. A temperatura inicial do forno para análise da fração aromática foi de 80°C, com posterior aquecimento a 2°C.min⁻¹, chegando a 300 °C, e mantida por 20 min, a seguir o forno foi aquecido numa taxa de 10°C.min⁻¹, chegando a 310 °C e essa temperatura foi mantida por 1 min.

Os biomarcadores saturados terpanos tricíclicos, ab C₃₀ hopano e gamacerano foram avaliados através do íon/massa *m/z* 191; para avaliação da série homóloga dos alquil ciclohexanos utilizou-se *m/z* 91. Os compostos aromáticos foram avaliados através do *m/z* 252 para o Perileno (Pe), *m/z* 183 para Cadaleno (Cd), *m/z* 184 para Tetrametilnaftalenos (TeMN), *m/z* 223 para tetrahidrofenantreno e *m/z* 231 para avaliação dos esteróides triaromáticos. Os compostos saturados e aromáticos foram identificados por comparação dos espectros de massa e ordem de eluição com dados publicados. Os compostos saturados e aromáticos foram quantificados através do uso de uma mistura de padrões cromatográficos deuterados (Cocktail 1, fabricado pela empresa Chiron) utilizando curvas de calibração específicas para cada um dos compostos

avaliados (Apêndice I). Esta análise foi realizada no Laboratório de Geoquímica do LENEP/UENF.

4.2.5. Análise da fração de resina por espectrometria de massa de ressonância ciclotron de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS)

Para essa análise foi utilizado um espectrômetro de massas com fonte de ionização do tipo APPI no modo positivo. Cerca de 1 mg das amostras da fração resina, separada do betume por cromatografia líquida, foram previamente dissolvidas em uma solução de tolueno:metanol (0,5mg/mL) contendo 0,5% de hidróxido de amônio para o modo negativo e 0,25% de ácido fórmico para o modo positivo. As amostras foram inseridas no espectrômetro de massas por infusão direta e analisadas em um espectrômetro de massas *7T Solarix 2xR ultra-mass* (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha), utilizando voltagem capilar de 4,5 kV, lente do tubo - 100 V, temperatura capilar de transferência de 200 °C, vazão de secagem de 4,0 L/min e vazão de 240 µL/h. O instrumento foi calibrado externamente com trifluoroacetato de sódio (NaTFA). Foi usado um tempo de acumulação de íons de 0,010 s, com a faixa de varredura de espectro de massa de m/z 129-2000, espectro único adquirido usando 200 varreduras, precisão de massa inferior a 1 ppm e poder de resolução de cerca de 770.000 a m/z 400. Os espectros de massas foram processados usando o *software* Compass DataAnalysis (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha), e um algoritmo elaborado para processamento de petróleo (*software* Composer, Sierra Analytics, Pasadena, CA, US). A composição elementar das amostras foi determinada por medidas de valores m/z , e os diagramas de classes e distribuição DBE foram construídos em planilhas Excel. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás, sob responsabilidade do professor Boniek Gontijo Vaz.

4.3. Caracterização dos sedimentos por geoquímica inorgânica

4.3.1. Análise dos Elementos Terras Raras (ETR) por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Para a avaliação do conteúdo dos Elementos Terras Raras presentes nas amostras de folhelho coletadas foi pesado, aproximadamente, 0,15 g de amostra pulverizada em cadinho de platina, no qual foi adicionado 0,75g de tetraborato de lítio, e em seguida os cadinhos foram colocados em mufla e aquecidos até 1000°C. Após aquecimento os cadinhos foram arrefecidos e o fundente foi dissolvido com solução de HNO₃ a 5%, e essa solução ácida foi transferida para balão volumétrico de 100mL. Os analitos foram identificados e suas concentrações calculadas através do uso da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O equipamento utilizado é da marca Horiba Jobin Yvon com vistas de observação radial do plasma, modelo Ultima 2 (Longjumeau, França). Todo o procedimento analítico foi realizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), localizado na cidade do Rio de Janeiro, sob a supervisão da técnica Kátia Barbosa.

4.3.2. Difração de Raio X (DRX)

Todos os procedimentos e preparações referentes às análises por Difração de Raio X da rocha total e dos argilominerais presentes nas amostras de folhelho coletadas de afloramentos da Formação Ponta Grossa foram realizados no Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica (LMCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Levando em consideração as distâncias interplanares (d) referentes às reflexões difratométricas, foram identificados diferentes espécimes minerais nas frações < 63 µm e < 2 µm. Utilizando o método do pó, as análises de DRX foram executadas em equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco, radiação Cu K α (40 kV/25 mA), com passo de 0,01° 2 θ , tempo de contagem de 92 s por passo com detector linear sensível à posição do tipo silicondrift de última geração LynxEye XE (com

discriminação de energia), coletados de 5 a 70° 2 θ para as amostras não orientadas e de 4 a 30 2 θ para as amostras referentes aos argilominerais.

O pó da rocha total utilizado durante a extração da matéria orgânica foi secado e moído em grau ágata, posteriormente, o material é classificado em peneira de 230 mesh, o que caracteriza o material passante como de granulometria < 63 μm . Esta fração seguiu para análise no DRX para a identificação da mineralogia.

Para as análises por DRX dos argilominerais, a fração argila foi concentrada através do método da pipetagem baseado na Lei de Stokes (More & Reynolds, 1997). Este tratamento tem como intuito de separar a fração granulométrica inferior a 2 μm para a caracterização dos argilominerais. Foi colocado 2 g da amostra de rocha total seca em um becker com 50 mL de água deionizada. Em seguida, foi adicionado 10 mL de uma solução de hexametáfosfato de sódio (NaPO_4) a 1% e submeteu-se a solução a agitação em ultrassom de ponteira por 1 minuto. Verteu-se a mistura em uma proveta, foi adicionado água deionizada até completar 100 mL, agitou-se com um bastão de vidro e a mistura foi deixada em repouso. Passadas 24 horas, com o auxílio de uma pipeta, foi transferido aproximadamente 90 mL da parte superior da solução para outro recipiente. A fração menor que 2 μm foi seca ao ar e uma pequena quantidade da suspensão obtida foi colocada em duas lâminas de vidro.

Na primeira lâmina foi seca naturalmente por 24 horas, posteriormente foi realizada a primeira leitura no DRX (Natural). Para a identificação dos argilominerais expansíveis, esta mesma lâmina de vidro foi solvatada em etileno glicol (12 horas), posteriormente é realizada a segunda leitura no DRX (Glicolada). Na segunda lâmina de vidro, após a secagem natural, a amostra foi aquecida (500 °C por 1 hora) em um forno mufla, realizando a terceira análise (Calcinada). A análise qualitativa e semiquantitativa seguiu o método descrito por Santos et al. (2017). A interpretação qualitativa e semiquantitativa foi realizada através do uso do software do próprio equipamento, Bruker ASX Diffract Eva.

Para a análise qualitativa utilizou as principais distâncias interplanares (d), dos minerais. Estas distâncias são obtidas de um banco de dados internacional chamado *Internacional Centre for Diffraction Data* (ICDD), contido no próprio software utilizado na identificação. O conjunto de padrões de distâncias (d) e suas respectivas intensidades é o que caracteriza o mineral. Como em uma rocha há uma complexidade de minerais, podem ser encontradas sobreposições de diferentes distâncias. Sendo assim, convencionou-se caracterizar cada mineral por suas três linhas mais intensas. Os valores das distâncias para os principais minerais identificados neste estudo estão na tabela 14.

Tabela 14 Relação dos principais minerais encontrados neste estudo e suas respectivas distâncias interplanares (principal e secundárias) (d) medidas em angstrom (Å).

Mineralogia	Distância interplanar principal (d) (Å)	Distâncias interplanares secundárias (d) (Å)
Quartzo	4,26	3,34 e 1,82
Ilita	10	5,0 e 3,3
Caulinita	7	3,58
Moscovita	3,32	9,95 e 2,57
Pirita	1,63	2,7 e 2,42
Makatite	5,09	2,9 e 9
Plagioclásio	3,17	3,21 e 3,75
Analcime	3,43	2,92 e 5,61

Segundo descrito por Santos et al (2017), para a identificação dos minerais do tipo 2:1 é utilizada a nova distância (d) obtida após a aplicação dos tratamentos: natural (NAT), glicolada (GLI) e calcinada (CAL) aplicadas à fração argila obtida após a separação.

Na tabela 15 seguem as distâncias dos principais argilominerais identificados no presente estudo após o tratamento correspondente a cada método citado anteriormente.

Tabela 15 Distâncias em angstrom referentes aos picos principais dos argilominerais após os tratamentos natural, glicolada e calcinada.

Mineralogia	(d) Natural (Å)	(d) Glicolada (Å)	(d) Calcinada (Å)
Ilita	10	10	10
Caulinita	7	7	-

Pode-se ainda, mesmo que de forma relativa, realizar uma quantificação dos minerais existentes. Para isso, deve-se identificar todas as espécies minerais utilizando-se o software Difrac.Eva, e as alturas relativas do I/I_{cor} que são lidas ao importar o padrão para a identificação do mineral. A maneira ideal e muito mais precisa para a quantificação utilizando-se a técnica de DRX é através do método de Rietveld. Como este estudo focou apenas na identificação das variações existente entre os estratos, a utilização da ferramenta semiquantitativa serviu apenas como um complemento na interpretação do conteúdo mineral.

5. RESULTADOS

Os resultados das análises de 15 amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa, selecionadas em função dos valores de COT maiores que 0,29% (Tabela 16) dentre as 37 coletadas, foram apresentados seguindo a sequência na qual as amostras foram coletadas dos afloramentos. As idades geológicas destas amostras foram definidas em função dos resultados de estudos científicos realizados anteriormente nos mesmos afloramentos, os quais encontram-se descritos na literatura. O posicionamento temporal exato das amostras requereria análises cronológicas, como a bioestratigrafia, as quais não foram realizadas no presente trabalho. Assim, algumas amostras do afloramento de Jaguariaíva (Pragian-Emsiano) e Tibagi-Telêmaco Borba (Emsiano-Eifeliano) sobrepõem-se em idade com outras amostras do afloramento. Além disso, para que a avaliação dos parâmetros de biomarcadores saturados e aromáticos e do conteúdo de compostos polares pudesse ser realizada, excluindo-se os efeitos da maturidade térmica sobre as amostras, duas razões diagnósticas (T_s/T_s+T_m) e C_{32} hopanos $22S/22S+22R$) foram calculadas (Tabela 16). Os resultados, baseados na estabilidade térmica relativa dos terpanos, variaram de 0,20 a 0,42 para T_s/T_s+T_m , e para C_{32} hopanos $22S/(22S+22R)$ de 0,55 a 0,61, mostraram que as amostras são imaturas ou encontram-se no início da janela de geração (Peters et al., 2005).

Tabela 16 Valores de concentração de *n*-alcanos e de isoprenóides (mg. g⁻¹), somatório (Σ) das concentrações de alcanos (mg.g⁻¹), valores das razões de Pristano/Fitano (Pr/F), Pristano /*n*-C₁₇, Fitano /*n*- C₁₈, COT (%), Ts/ (Ts+Tm) e C32 22S/(22S+22R), para as 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa.

	IT-06	IT-05	PG-09	PG-08	PG-07	PG-06	PG-05	PG-04	FR-09	FR-07	FR-05	JG-06	JG-05	JG-07	JG-04
<i>n</i> -C13	0,0	0,0	0,00	0,00	1,70	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>n</i> -C14	0,0	0,0	0,00	0,00	6,66	0,00	0,00	0,00	0,00	1,90	0,00	0,00	10,36	4,03	3,02
<i>n</i> -C15	6,13	2,44	0,00	0,00	11,76	5,51	0,00	3,46	7,64	9,07	11,74	3,96	20,35	9,59	6,25
<i>n</i> -C16	11,75	6,17	0,00	1,50	12,60	11,52	5,19	8,30	17,38	14,39	26,17	7,56	23,83	11,50	7,54
<i>n</i> -C17	14,75	8,64	0,77	3,55	12,21	13,34	9,13	10,64	19,76	15,93	26,89	8,89	22,86	11,68	8,17
Pristano	2,84	1,37	0,04	2,02	5,94	6,41	4,39	2,16	6,11	4,54	6,13	1,22	2,53	1,22	1,04
<i>n</i> -C18	15,20	9,3	2,28	6,15	11,27	13,51	10,12	10,29	22,88	15,39	32,70	8,41	21,90	10,25	7,53
Fitano	1,01	0,41	0,07	1,48	2,51	2,66	1,92	0,93	3,19	1,72	3,67	0,45	1,40	0,56	0,36
<i>n</i> -C19	15,66	9,95	2,49	8,07	11,78	13,87	11,25	10,44	22,51	15,46	32,20	8,00	20,94	9,99	7,20
<i>n</i> -C20	13,85	8,53	2,08	7,26	10,33	12,28	10,32	8,61	20,82	13,31	27,83	7,11	17,60	8,45	6,52
<i>n</i> -C21	13,28	8,03	1,68	8,25	10,47	12,37	10,56	8,18	19,71	12,30	25,24	6,71	16,44	8,04	6,23
<i>n</i> -C22	11,56	6,7	1,31	8,47	9,84	11,34	9,93	7,02	17,23	10,40	21,44	5,91	15,27	7,36	5,76
<i>n</i> -C23	10,901	6,55	1,09	9,35	10,00	11,28	9,97	6,16	15,27	8,99	17,76	5,36	13,68	6,41	5,15
<i>n</i> -C24	9,67	6,0	0,96	8,26	8,70	9,49	8,62	5,12	12,94	7,02	14,32	4,40	11,20	5,39	4,37
<i>n</i> -C25	8,70	5,5	0,90	8,34	8,83	9,50	9,06	4,82	11,51	6,09	12,21	3,84	9,85	4,73	3,86
<i>n</i> -C26	7,18	4,6	0,82	6,59	6,84	7,27	6,91	3,79	9,23	4,82	9,42	3,09	7,78	3,69	3,12
<i>n</i> -C27	5,98	3,6	1,28	5,61	6,59	6,90	6,77	3,44	7,96	4,07	8,06	2,59	6,52	3,10	2,58
<i>n</i> -C28	5,01	3,16	0,55	4,54	4,70	4,99	4,91	2,80	6,78	3,35	6,92	2,23	5,51	2,71	2,14
<i>n</i> -C29	3,92	2,3	0,00	4,67	4,30	4,59	4,45	2,33	5,65	2,79	5,55	1,90	4,62	2,27	1,83
<i>n</i> -C30	2,76	1,6	0,00	3,38	2,59	2,8	2,58	1,43	3,81	0,00	3,47	1,20	2,88	1,49	1,15
<i>n</i> -C31	1,79	1,0	0,00	2,65	1,80	1,94	1,89	1,12	2,59	0,00	2,56	0,90	2,11	1,06	0,78
<i>n</i> -C32	1,14	0,63	0,00	2,08	1,03	0,00	1,14	0,60	1,56	0,00	1,61	0,57	0,00	0,76	0,54
<i>n</i> -C33	0,67	0,34	0,00	1,29	0,76	0,00	0,86	0,40	1,11	0,00	1,12	0,42	0,00	0,51	0,37
<i>n</i> -C34	0,00	0,00	0,00	1,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	0,26	0,00	0,00	0,23
<i>n</i> -C35	0,00	0,00	0,00	1,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12
<i>n</i> -C36	0,00	0,00	0,0	1,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ alcanos	163,84	97,12	16,34	107,80	163,33	161,30	130,07	102,0	235,75	151,62	297,83	85,05	237,74	114,91	85,96
Pr/F	2,80	3,3	0,18	1,36	2,35	2,4	2,27	2,30	1,91	2,62	1,67	2,68	1,80	2,16	2,86
Pr/ <i>n</i> -C17	0,16	0,2	0,02	0,57	0,48	0,48	0,48	0,2	0,30	0,28	0,22	0,13	0,11	0,10	0,12
F/ <i>n</i> -C18	0,04	0,06	0,03	0,24	0,22	0,20	0,19	0,09	0,13	0,11	0,11	0,05	0,06	0,05	0,04
COT%	0,29	0,3	0,49	0,99	1,82	1,64	1,29	0,66	1,11	0,91	0,88	0,59	0,63	0,54	0,6
Ts/(Ts+Tm)	0,30	0,30	0,33	0,24	0,25	0,22	0,22	0,20	0,40	0,37	0,42	0,25	0,28	0,36	0,31
C32 22S/(22S+22R)	0,60	0,59	0,58	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,60	0,61	0,61	0,59	0,58	0,55	0,55

5.1. Compostos Saturados e Aromáticos

O tipo de matéria orgânica presente nas amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa e as condições oxirredutoras de seu paleoambiente deposicional foram analisadas através dos valores de Pr/*n*-C₁₇ e F/*n*-C₁₈ (Tabela 16) e são mostradas na Figura 11. O intervalo estratigráfico estudado apresentou uma mistura de querogênios: tipo III para as amostras IT-05 e IT-06, do Givetiano; tipo II/III para as amostras PG-04, PG-05, PG-06, PG-07, PG-08 (Emsiano-Eifeliano); FR-05, FR-07, FR-09 (Emsiano) e para as amostras JG-04, JG-05, JG-06 e JG-07 (Pragian-Emsiano), e ainda, observou-se condições de deposição sub-

óxicas semelhantes para estas amostras. Entretanto, para a amostra PG-09 (Eifeliano-Givetiano, Tibagi-Telêmaco Borba) foi detectado que o querogênio é do tipo II e que a matéria orgânica foi depositada em condição de elevada redução no paleoambiente (Peters et al., 1999; Hunt, 1979).

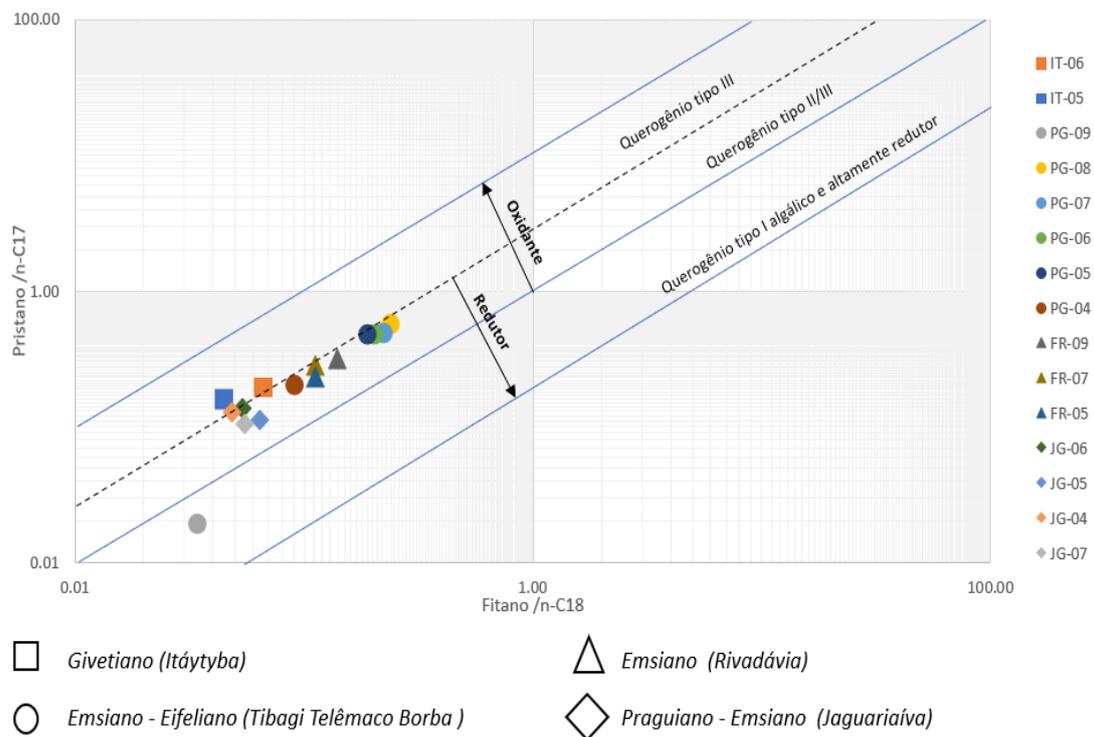


Figura 11. Gráfico da razão Pristano/n-C17 vs. Fitano/n-C18 (adaptado de Hunt, 1995) mostrando os tipos de querogênios encontrados para as amostras da Formação Ponta Grossa. \diamond - Amostras coletadas do intervalo Praguiano- Emsiano (Jaguariaíva), Δ - Amostras coletada do intervalo Emsiano (Rivadavia), \circ - Amostras coletadas do intervalo Emsiano – Eifeliano (Tibagi-Telêmaco Borba), e \square – Amostras coletadas do intervalo Givetiano (Itátytba).

Em geral, as amostras apresentaram uma distribuição de *n*-alcanos variando de *n*-C₁₄ a *n*-C₃₅ (Fig.12a e Tabela 16). A abundância relativa de alcanos de número de carbono par e ímpar e os valores da relação Pr/F podem ser usados para inferir o tipo de matéria orgânica e as condições oxirredutoras de paleoambientes deposicionais de folhelho, respectivamente (Peters et al. 2005). As amostras JG-04, JG-07, JG-05 e JG-06 apresentaram maior abundância dos alcanos de número par de carbono sobre os de número ímpar, sugerindo uma predominância de

entrada de matéria orgânica de origem marinha (Apêndice II e Tabela 16). Foi identificado também um aumento progressivo no somatório das concentrações de *n*-alcanos, de JG-04 (85,96 mg.g⁻¹) para JG-05 (237,74 mg.g⁻¹), seguido de um aumento na condição redutora do paleoambiente deposicional, observado através da diminuição dos valores da razão Pr/F de 2,86 para 1,80. No entanto, para JG-06 (85,06 mg.g⁻¹), na transição para o Emsiano, o somatório das concentrações de *n*-alcanos diminuiu e foi acompanhado pela diminuição da condição redutora do paleoambiente deposicional (Pr/F 2,69) (Fig.12b e Tabela 16). Para as amostras do Emsiano (FR-05, FR-07 e FR-09) também foi detectada a abundância de *n*-alcanos pares sobre os ímpares (Fig.12a e Tabela 16). Para a amostra FR-05 o valor de Pr/F voltou a ser mais redutor (1,67) e foi verificado que a amostra FR-05 apresentou o maior valor para o somatório das concentrações de *n*-alcanos, 297,84 mg.g⁻¹, para todo o intervalo estudado (Pragian-Givetiano). Em seguida, observou-se uma diminuição no somatório das concentrações de *n*-alcanos para FR-07 (151,63 mg.g⁻¹) com aumento no valor de Pr/F de 2,63, com posterior retorno a condições mais redutoras (Pr/F 1,91) para a amostra FR-09, cujo somatório das concentrações de *n*-alcanos atingiu o valor de 235,73 mg.g⁻¹ (Fig.12b e Tabela 16). Na amostra PG-04, da transição do Emsiano para o Eifeliano, foi verificada a abundância de *n*-alcanos pares sobre os ímpares. Entretanto, o valor do somatório das concentrações de alcanos para PG-04 diminuiu 55% quando comparado ao da amostra FR-09 (253,73 mg.g⁻¹). Já para as amostras do intervalo Emsiano-Eifeliano (PG-05, PG-06, PG-07 e PG-08) foi observado uma maior abundância de *n*-alcanos ímpares em relação aos pares, sugerindo a entrada de matéria orgânica de origem terrígena no paleoambiente deposicional. Os valores do somatório das concentrações de *n*-alcanos variaram de 107,80 mg.g⁻¹ (PG-08) a 163,34 mg.g⁻¹ (PG-07). Nesse intervalo também foram observadas as menores variações nas condições oxirredutoras do paleoambiente deposicional, verificadas através do intervalo de valores de Pr/F, de 2,28 para a amostra PG-05 a 2,41 para a amostra PG-06 (Fig.12 e Tabela 16).

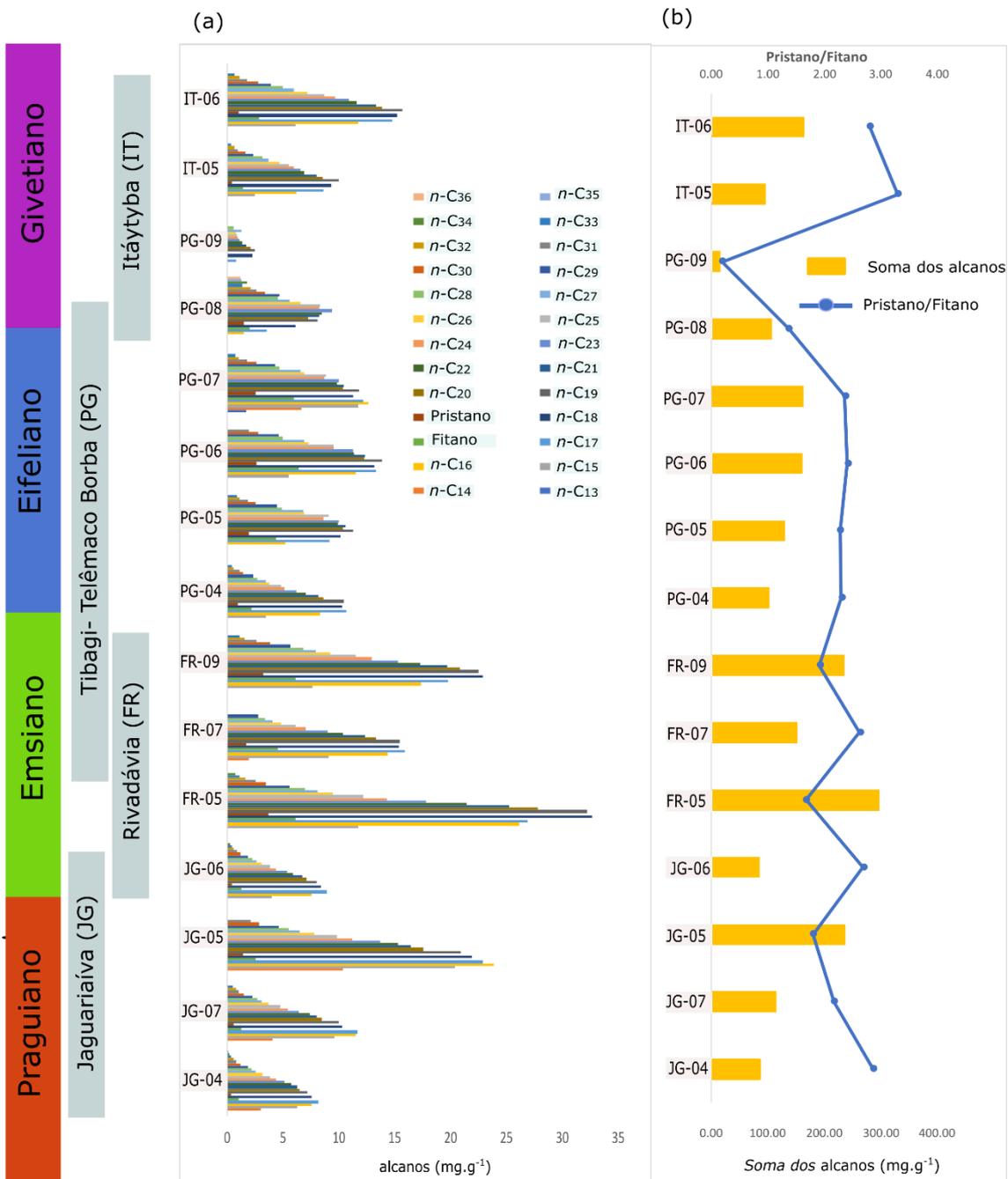


Figura 12. Distribuição da concentração de n-alcenos, Pristano e Fitano (mg.g^{-1}) (a). Somatório da concentração de n-alcenos (mg.g^{-1}) e valores da razão Pr/F para as 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itátytyba, representantes do intervalo Praguiano-Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná (b).

Na transição do Eifeliano-Givetiano, representada pela amostra PG-09, a condição oxirredutora do paleoambiente deposicional mudou drasticamente atingindo um nível extremamente redutor, indicado pelo menor valor medido para a razão Pr/F (0,19). Além disso, nesta amostra

foi detectado o menor valor do somatório das concentrações de *n*-alcanos (16,35 mg.g⁻¹) verificado entre as amostras estudadas. Para as amostras IT-05 e IT-06, do Givetiano, a entrada de matéria orgânica de origem marinha no paleoambiente deposicional voltou a ocorrer, como mostra a abundância dos *n*-alcanos pares sobre os ímpares. No Givetiano, houve um retorno à condições mais oxidantes no paleoambiente, com valores de Pr/F variando de 3,3 (IT-05) a 2,8 (IT-06), mas com um aumento significativo nos valores do somatório das concentrações de *n*-alcanos, de 97,13 mg.g⁻¹ (IT-05) para 163,85 mg.g⁻¹ (IT-06), dez vezes maior do que aquele observado para a amostra PG-09.

A presença da série homóloga de *n*-alquil ciclohexanos foi detectada (Fig.13a e Apêndice III). Os *n*-C₁₅ a *n*-C₃₀ alquil ciclohexanos ocorreram para a maioria das amostras analisadas no presente trabalho, exceto para PG-07 na qual os *n*-C₁₃ e *n*-C₁₄ também foram detectados. Para as amostras PG-05, PG-06 e PG-07 os componentes da série homóloga de *n*-C₃₁ a *n*-C₃₃ alquil ciclohexanos também foram detectados, com a maior concentração entre eles sendo detectada para o *n*-C₃₁ alquil ciclohexano. Outra exceção importante foi observada para as amostras PG-08 e PG-09, nas quais as concentrações de todos os *n*-alquil ciclohexanos, detectados para as outras amostras, ficaram abaixo do limite de detecção do método (Tabela 17).

Tabela 17 Concentrações de $n\text{-C}_{13}$ a $n\text{-C}_{33}$ alquil ciclohexanos e seu somatório (S) ($\mu\text{g.g}^{-1}$) calculadas para as 15 amostras de folhelho coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

	IT-06	IT-05	PG-09	PG-08	PG-07	PG-06	PG-05	PG-04	FR-09	FR-07	FR-05	JG-06	JG-05	JG-07	JG-04
<i>n-C13</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	2,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>n-C14</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	13,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>n-C15</i>	1,28	12,01	0,00	0,00	115,18	10,37	6,09	14,85	0,67	18,90	0,00	13,27	5,57	17,14	10,59
<i>n-C16</i>	2,92	10,05	0,00	0,00	76,24	76,37	3,48	4,29	3,80	112,84	0,00	4,85	8,43	5,04	6,61
<i>n-C17</i>	7,50	9,24	0,00	0,00	42,56	75,47	23,22	7,17	13,06	75,95	2,62	21,67	15,54	26,55	19,34
<i>n-C18</i>	3,26	16,38	0,00	0,00	55,03	72,39	29,12	22,18	4,05	79,84	2,60	30,06	16,66	32,27	6,56
<i>n-C19</i>	2,14	11,92	0,00	0,00	32,88	53,63	19,27	33,91	7,74	45,20	2,60	17,50	17,07	20,12	8,80
<i>n-C20</i>	2,55	12,32	0,00	0,00	45,84	54,45	11,13	19,36	9,88	63,49	2,93	8,58	26,80	13,16	8,41
<i>n-C21</i>	2,46	11,84	0,00	0,00	35,69	55,24	13,85	21,56	10,01	54,01	3,17	14,49	25,34	12,56	8,31
<i>n-C22</i>	2,49	10,37	0,00	0,00	33,01	44,00	13,90	17,13	5,01	45,48	3,13	11,58	19,29	14,23	6,37
<i>n-C23</i>	2,35	10,45	0,00	0,00	26,62	43,17	13,99	14,55	6,43	38,81	2,95	9,96	17,55	12,70	6,50
<i>n-C24</i>	1,89	8,32	0,00	0,00	25,87	36,57	11,42	12,74	5,45	34,51	1,63	8,57	16,11	10,97	4,75
<i>n-C25</i>	2,17	10,82	0,00	0,00	11,84	33,65	16,44	10,08	4,94	26,03	1,81	6,96	12,46	9,11	4,37
<i>n-C26</i>	1,16	5,30	0,00	0,00	8,62	15,95	6,25	7,77	1,14	13,45	0,66	4,10	8,74	7,91	1,61
<i>n-C27</i>	1,49	3,37	0,00	0,00	6,62	8,18	4,55	1,44	0,52	9,64	0,09	1,34	3,60	7,77	0,53
<i>n-C28</i>	0,87	1,38	0,00	0,00	3,79	7,62	2,70	1,52	0,53	3,36	0,21	0,85	1,39	5,73	0,47
<i>n-C29</i>	0,52	0,92	0,00	0,00	2,30	3,91	1,28	0,99	0,70	2,02	0,08	0,72	0,94	3,71	0,34
<i>n-C30</i>	0,28	0,46	0,00	0,00	2,30	4,82	0,81	0,52	0,00	1,91	0,00	0,58	1,72	0,00	0,00
<i>n-C31</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	10,78	11,53	5,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>n-C32</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	7,10	3,81	3,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>n-C33</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	4,92	3,97	3,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	35,39	135,25	0,00	0,00	563,82	615,09	189,53	190,14	74,00	625,50	24,55	155,16	197,28	199,04	93,64

As amostras do Pragiano mostraram um aumento no somatório da concentração de n -alquil ciclohexano (Tabela 17) de $93,64 \mu\text{g.g}^{-1}$ (JG-04) para $155,19 \mu\text{g.g}^{-1}$ (JG-06), com um máximo de concentração para JG-07 ($199,04 \mu\text{g.g}^{-1}$). Durante o Emsiano houve uma redução significativa nos valores desses compostos, principalmente para FR-05 ($24,55 \mu\text{g.g}^{-1}$). Para a amostra FR-07, no entanto, um aumento relevante ($625,50 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi observado, seguido por uma nova redução na concentração para FR-09 ($74,00 \mu\text{g.g}^{-1}$). Amostras da transição Emsiano-Eifeliano apresentaram um aumento na concentração, de PG-04 ($190,14 \mu\text{g.g}^{-1}$) para PG-06 ($615,10 \mu\text{g.g}^{-1}$) e PG -07 ($563,83 \mu\text{g.g}^{-1}$). Após o fim do Eifeliano, representado pelas amostras PG-08 e PG-09 ($0,00 \mu\text{g.g}^{-1}$), o somatório das concentrações de n -alquil ciclohexanos aumentou novamente para a amostra IT-05 ($135,25 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguida de sua diminuição para a amostra IT-06 ($35,39 \mu\text{g.g}^{-1}$), ambas pertencentes ao intervalo Givetiano.

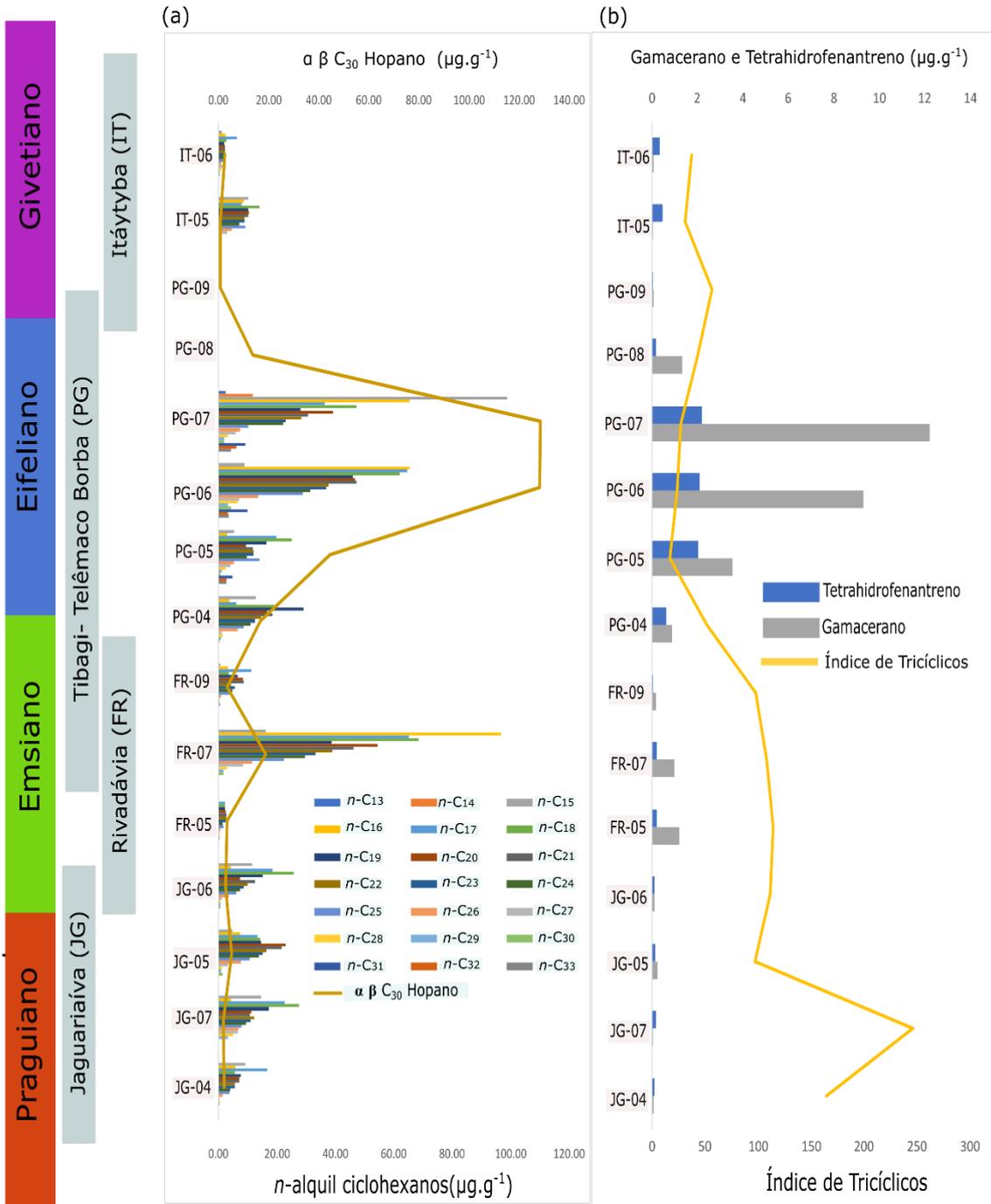


Figura 13. Distribuição da concentração da série homóloga dos n-alkil ciclohexanos ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e da concentração de α β C₃₀ Hopano ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (a). Concentração de tetrahidrofenantreno ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), de gamacerano ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e os valores do Índice de tricíclicos $\text{Índice tricíclico} = \frac{\sum (\text{Tr C}_{19} - \text{Tr C}_{29})}{\alpha \beta \text{ C}_{30} \text{ Hopano}} \times 100$ (excluindo Tr C₂₂ e Tr C₂₇) terpanos tricíclicos/ α β C₃₀ Hopano $\times 100$ para as 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Praguiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná (b).

Avaliando os valores da concentração de $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano (Fig.13a, Tabela 18 e Apêndice IV), foi possível comparar seu comportamento ao longo das idades Devonianas (do Pragiano ao Givetiano) na Formação Ponta Grossa. Hopanos são muito comuns em rochas geradoras e óleos e sua origem mais reconhecida é a bacteriana, eles estão relacionados ao bacteriohopanotetrol presente nas membranas das bactérias (Peters et al., 2005). As amostras do intervalo Emsiano-Eifeliano apresentaram os maiores valores de concentração de $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano, variando de 16,10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (FR-07) a 110,31 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (PG-07), seguindo o aumento da concentração dos *n*-alquil ciclohexanos, provavelmente indicando um aumento na atividade bacteriana durante este intervalo. Esse comportamento também foi acompanhado pelo aumento dos valores de concentração de gamacerano e tetrahydrofenantreno (Fig.13b Apêndice VII e Tabela 18), principalmente da amostra PG-05 (3,53 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 2,03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) à amostra PG-07 (12,22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 2,21 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) os maiores valores de concentrações para o intervalo Emsiano-Eifeliano. Os valores do Índice de Tricíclico = Σ (Tr C₁₉ -Tr C₂₉) (excluindo Tr C₂₂ e Tr C₂₇) terpanos tricíclicos/ $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano \times 100. proposto por Mello et al. (1995), mostraram uma queda substancial do Pragiano para o Givetiano (Fig. 13b e Tabela 18).

Tabela 18 Concentração de $\alpha\beta$ C30 Hopano, gamacerano, tetrahydrofenantreno, perileno, cadaleno, tetrametilnaftalenos (TeMN), esteróides triaromáticos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e Índice de tricíclicos calculado para as 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

	IT-06	IT-05	PG-09	PG-08	PG-07	PG-06	PG-05	PG-04	FR-09	FR-07	FR-05	JG-06	JG-05	JG-07	JG-04
Tetrahydrofenantreno	0,33	0,47	0,05	0,17	2,21	2,10	2,03	0,63	0,05	0,20	0,20	0,12	0,16	0,17	0,12
$\alpha\beta$ C30 Hopano	2,28	0,60	0,74	11,65	110,31	109,98	38,24	14,34	3,00	16,10	2,85	2,51	4,54	1,53	2,03
Gamacerano	0,07	0,06	0,10	1,34	12,22	9,31	3,53	0,87	0,19	0,97	1,21	0,12	0,24	0,06	0,09
Perileno	0,13	0,00	1,63	0,18	0,00	0,11	0,22	0,40	0,56	0,25	0,42	0,19	0,00	0,00	0,05
Índice de Tricíclicos	37,31	31,05	56,87	42,76	27,28	24,07	16,78	51,57	97,71	108,00	114,04	111,69	96,92	246,23	164,50
1,2,5,7 TeMN	1,56	1,25	0,00	0,04	1,10	1,06	0,72	1,12	0,00	0,79	0,03	0,57	1,21	1,45	0,26
1,2,3,7 TeMN	0,23	0,17	0,00	0,02	0,23	0,23	0,16	0,23	0,00	0,13	0,00	0,09	0,17	0,28	0,06
1,2,5,6 + 1,2,3,5 TeMN	2,82	2,59	0,00	0,21	3,70	4,04	3,38	2,96	0,00	1,72	0,08	1,01	1,76	1,93	0,51
Cadaleno	1,25	1,08	0,00	0,10	1,30	1,64	1,55	1,43	0,02	0,61	0,11	0,21	0,37	0,5	0,16
Colestano 20S (C26S)	0,36	0,00	0,04	0,72	1,67	2,04	1,97	0,77	0,10	0,10	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
Colestano 20R (C26R) + Ergostano 20S (C27S)	0,35	0,44	0,09	1,57	3,96	4,66	4,33	2,07	0,28	0,31	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Estigmastano 20S (C28S)	0,25	0,35	0,09	1,87	3,94	4,55	4,97	2,50	0,40	0,48	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00
Ergostano 20R (C27R)	0,0	0,00	0,00	0,07	0,22	0,28	0,25	0,12	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Estigmastano 20R (C28R)	0,18	0,21	0,05	1,34	2,74	3,03	3,39	1,70	0,27	0,34	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00

Valores variando de 30 a 100 sugerem condições paleoambientais lacustres de água doce, de 100 a 200 lacustres salinas, de 70 a 100 marinhas siliciclásticas e de 60 a 180 condições marinhas-deltaicas. No início do Pragiano, o Índice Tricíclico calculado foi de 246,23 (JG-07) indicando um paleoambiente deposicional mais salino. Valores observados para as amostras representativas da transição Pragiano-Emsiano, de JG-06 (111,68) à amostra FR-09 (97,51), mostraram um paleoambiente deposicional marinho. Uma mudança nas características do paleoambiente deposicional foi observada para os resultados do Índice Tricíclico da amostra PG-04 (51,57) para a amostra PG-07 (27,28), passando pelo menor valor calculado para a amostra PG-05 (16,78), indicando um paleoambiente deposicional plataformal com maior influência de água de aporte continental (Fig. 13b).

Os tetrametilnaftalenos (TeMN) (Apêndice VI) foram avaliados, sendo identificados onze isômeros, porém, devido à maior abundância, foram selecionados quatro deles: 1,2,5,7-; 1,2,3,7- e 1,2,5,6 + 1,2,3,5- TeMN (Fig.14a, Tabela 18 e Apêndice VI). Os isômeros 1,2,5,6 + 1,2,3,5- TeMN, que não puderam ser avaliados isoladamente porque coeluem

durante a separação por CG-EM, apresentaram os maiores valores de concentração para a maioria das amostras estudadas. A exceção foi observada para as amostras FR-09 e PG-09, nas quais nenhum dos quatro isômeros foi detectado. As maiores concentrações de 1,2,5,6 + 1,2,3,5-TeMN foram observadas para as amostras PG-04 (2,96 $\mu\text{g.g}^{-1}$), PG-05 (3,28 $\mu\text{g.g}^{-1}$), PG-06 (4,04 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e PG-07 (3,70 $\mu\text{g.g}^{-1}$), no intervalo Emsiano-Eifeliano, com queda abrupta dos valores de concentração para PG-08 (0,21 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e PG-09 (0,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Um aumento nas concentrações desses compostos foi novamente observado no início do Givetiano nas amostras IT-05 (2,59 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e IT-06 (2,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$). A distribuição da concentração dos isômeros 1,2,5,7- e 1,2,3,7- TeMN seguiu o mesmo comportamento de 1,2,5,6 + 1,2,3,5-TeMN do Pragiano ao Givetiano. A ocorrência de Cadaleno (Fig.14^a, Apêndice V) foi observada principalmente durante o intervalo Emsiano-Eifeliano, da amostra PG-04 (1,43 $\mu\text{g.g}^{-1}$) à PG-07 (1,30 $\mu\text{g.g}^{-1}$), com queda acentuada da concentração na transição Eifeliano-Givetiano, da amostra PG-08 (0,10 $\mu\text{g.g}^{-1}$) à PG-09 (0,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$), seguido de uma recuperação durante o Givetiano a partir da amostra IT-05 (1,08 $\mu\text{g.g}^{-1}$) à IT-06 (1,25 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

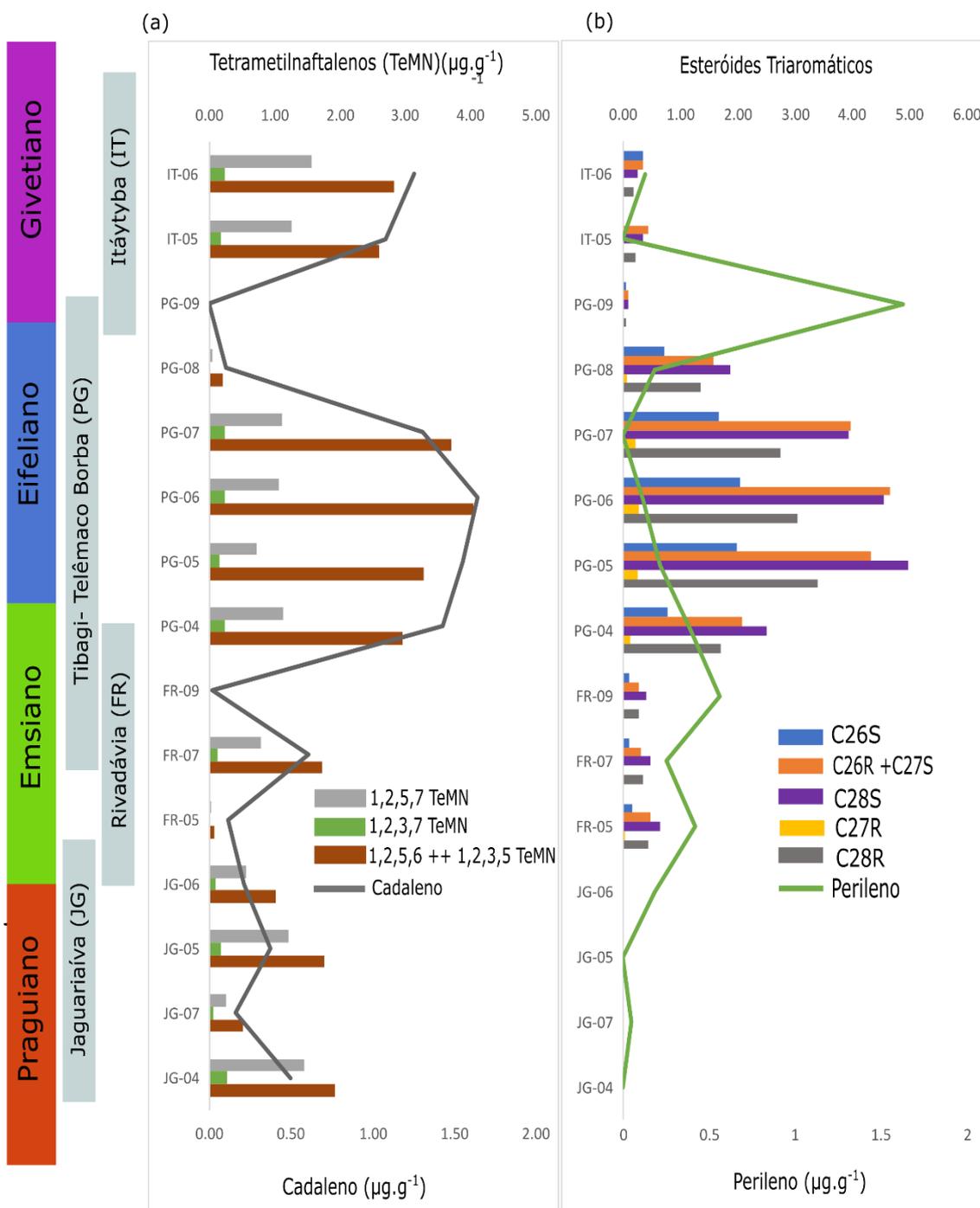


Figura 14. Distribuição da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos isômeros do tetrametilnaftaleno e do cadaleno (a). Distribuição da concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos esteróides triaromáticos e do perileno para as 15 amostras coletadas das seções Jaguariáiva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itátyba, representantes do intervalo Praguiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná (b).

Esteróides triaromáticos, C₂₆, C₂₇ e C₂₈ (R e S) foram analisados e os resultados mostraram que sua ocorrência foi verificada para as amostras de FR-05 à IT-06, porém, nas amostras do Pragiano (de JG-04 à amostra JG-06) não foram detectados (Fig.14b, Apêndice VIII e Tabela 18). No intervalo representado pelas amostras de PG-04 à PG-08, foram observadas as maiores concentrações de esteróides triaromáticos, com aumento preferencial de C₂₈ (20S), seguido de C₂₆ (20R) + C₂₇ (20S), especialmente para PG-05 (4,97 µg.g⁻¹ e 4,33 µg.g⁻¹, respectivamente) e PG-06 (4,55 µg.g⁻¹ e 4,66 µg.g⁻¹, respectivamente). Neste estudo, também foi possível detectar e quantificar o perileno (Fig.14b, Apêndice XI e Tabela 18). O perileno é um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) cuja origem é amplamente discutida na literatura, podendo estar associado a incêndios florestais, ao aporte de matéria orgânica terrígena e fúngica (Aizenshtat, 1973; Peters et al., 2005; Grice et al., 2007 e 2009; Varnosfaderany et al., 2014). As amostras do Pragiano apresentaram baixos valores de concentração, variando de 0,00 µg.g⁻¹ (JG-07 e JG-05) a 0,19 µg.g⁻¹ para a amostra JG-06. As amostras do intervalo Emsiano-Eifeliano apresentaram flutuações de concentração com um máximo para FR-09 (0,56 µg.g⁻¹) atingindo valores indetectáveis em PG-07 (Eifeliano). O valor de concentração mais significativo foi observado na amostra de transição Eifeliano-Givetiano, amostra PG-09 (1,62 µg.g⁻¹). No entanto, uma diminuição na concentração de perileno foi novamente observada, especialmente para as amostras do Givetiano IT-05 (0,00 µg.g⁻¹) e IT-06 (0,13 µg.g⁻¹).

5.2. Distribuição dos compostos NSO analisados pela técnica de APPI (+) FT-ICR-MS nas frações de resina

A análise APPI (+) FT-ICR-MS detectou oito grupos de compostos NSO nas frações de resina, incluindo as classes N₁, N₁O₁, N₁O₂, O₁, O₂, O₃, O₁S₁ e S₁. Os compostos correspondentes às classes O₁, O₂, N₁ e S₁ foram os que ocorreram na maioria das amostras e foram avaliados neste estudo (Tabela 19).

Tabela 19 Distribuição da abundância relativa (%), obtida da análise por APPI (+) FT-ICR MS, das classes de N₁, N₁O₁, NO₂, O₁, O₂, O₃, O₁S₁, e S₁, presentes na fração resina das 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

Classe	IT-06	IT-05	PG-09	PG-08	PG-07	PG-06	PG-05	PG-04	FR-09	FR-07	FR-05	JG-06	JG-05	JG-07	JG-04
N1	13,61	10,36	0,00	0,00	49,84	19,95	8,21	17,74	1,74	17,38	5,23	2,64	1,93	0,00	9,86
NO1	0,00	0,00	0,00	0,00	1,33	2,28	16,04	0,00	11,70	2,12	11,55	8,13	6,98	0,00	0,00
NO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,55	0,00	2,61	0,00	2,09	2,62	1,94	0,00	0,00
O	74,12	77,12	53,62	54,82	43,72	60,84	36,33	70,28	44,71	66,08	43,89	45,48	45,94	94,23	76,57
O2	7,61	8,30	46,38	29,03	3,34	15,04	18,52	11,22	25,36	13,82	23,47	25,43	25,43	5,77	8,85
O3	0,00	0,00	0,00	11,37	0,00	0,80	7,07	0,00	9,95	0,00	9,34	9,26	10,19	0,00	0,00
OS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	5,04	0,00	3,05	0,00	3,23	3,76	5,72	0,00	0,00
S	4,67	4,23	0,00	0,00	1,78	0,88	1,01	0,76	0,37	0,60	0,14	0,68	1,36	0,00	4,72

A abundância relativa desses compostos nas amostras variou de 94,22% (JG-07) a 36,33% (PG-05) para a classe O₁, de 46,38% (PG-09) a 3,33% (PG-07) para a classe O₂, de 49,83% (PG-07) para valores não detectáveis (JG-07, PG-08 e PG-09) para classe N₁, e de 4,72% (JG-04) para valores não detectáveis (JG-07, PG-08 e PG-09) para classe S₁ (Fig.15a). As classes oxigenadas (O₁ e O₂) foram os grupos de compostos dominantes para todas as amostras. Os compostos da classe O₁ detectados no modo APPI(+) geralmente pertencem às funções orgânicas: aldeídos, álcoois, cetonas e furanos alifáticos e aromáticos (Bennet e Larter, 2000; Huba et al., 2016; Yue et al., 2022). Os compostos da classe O₁ foram os mais abundantes para todas as amostras estudadas, com contribuições de pelo menos 36,33%. Esta classe apresentou distribuição numérica DBE (*Double-Bond Equivalent*) que variou de 1 a 30 (Fig. 15b). A abundância relativa dos números de DBE mostrou uma tendência semelhante para todas as amostras. No entanto, uma alta abundância foi observada para compostos contendo DBE 1 (PG-08 e PG-09) e DBE 8 (PG-09 e JG-07). Compostos com DBE 6 também foram detectados e podem ser representados por homólogos de alquil benzofurano, assim como aqueles com DBE 10 por homólogos de alquil metil fluorenona (Fig.15b). A distribuição do número de carbono da classe O₁ versus o número de DBE foi semelhante para todas as amostras. Para DBE 6, os compostos foram detectados variaram de número de carbono

de C₁₀ a C₅₆, com destaque para C₂₉, especialmente para as amostras PG-05, FR-05 e FR-09 (Fig.16a).

Os compostos da classe O₂ obtidos pelo modo APPI(+) não são bem estudados, mas foram identificados como compostos alifáticos e aromáticos pertencentes aos seguintes grupos funcionais: ácidos carboxílicos, dialdeídos, diálcoois, dicetonas e difuranos (Huba et al., 2016, Yue et al., 2022). Compostos da classe O₂ foram encontrados em todas as amostras, com destaque para PG-09 com 46,38% de abundância relativa (Fig.15a). A distribuição do número de DBE variou de 1 a 28, sendo semelhantes em todas as amostras, com destaque para abundância relativa de DBE 2 para PG-09 (Eifeliano-Givetiano) e DBE 11 para JG-04 (Pragiano). Os compostos com DBE 2 podem ser representados por homólogos do ácido alquil ciclohexanóico (Fig.15c). A distribuição do número de carbonos versus número de DBE para compostos da classe O₂ foi muito diferente entre as amostras. Para DBE 2, os compostos variaram de número de carbono de C₄ a C₃₅, com maior contribuição de compostos de C₁₄ a C₁₇. Para DBE 11, os compostos variaram de número de carbono de C₁₄ a C₅₈ (Fig.16b).

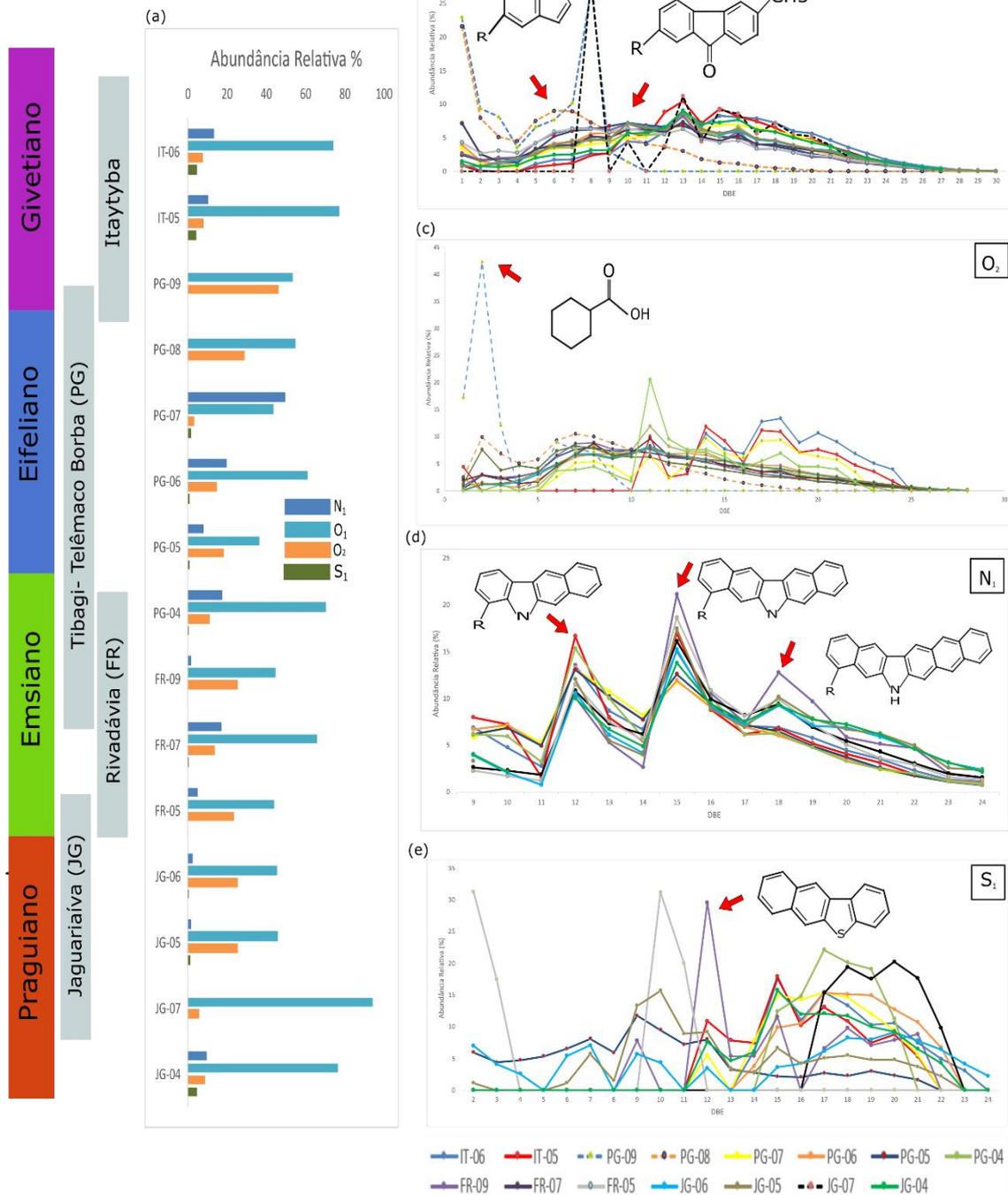


Figura 15. Abundância relativa (%) dos compostos pertencentes às classes N₁, O₁, O₂ e S₁ (a). Abundância relativa (%) versus número de DBE para as classes O₁ (b), O₂ (c), N₁ (d) e classe S₁ (e) analisadas por APPI (+)-FT-ICR-MS nas frações resinas das 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadália, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

Na fonte APPI(+), compostos pirrólicos e piridínicos da classe N₁ podem ser ionizados e detectados (Purcell et al., 2007; Marshall e Rodgers, 2008; Yue, et al., 2022). Esses compostos não foram detectados em JG-07, PG-08 e PG-09. No entanto, uma contribuição significativa deles foi observada em PG-07, com uma abundância maior do que aquela observada para compostos da classe O₁. A abundância relativa dos números de DBE foi semelhante para todas as amostras estudadas, e variou de 9 a 27, com alta abundância relativa para os números de DBE 12, 15 e 18. Compostos com DBE 9 e 12 podem ser representados por alquil carbazóis e benzocarbazóis e foram detectados com alta abundância relativa em IT-05 e IT-06 (Givetiano), PG-04, PG-06 e PG-07 (Emsiano-Eifeliano). Por outro lado, FR-09 e FR-05 (Emsiano); IT-05 e IT-06 (Givetiano) apresentaram alta abundância de DBE 15 (Fig.15d). O número de carbono versus a distribuição de número de DBE para os compostos da classe N₁ foi diferente para as amostras. Para os compostos de DBE 12, o número de carbonos foi distribuído de C₁₅ a C₅₄, e as amostras IT-05 e IT-06 mostram alta abundância relativa para C₁₉ (Fig.16c).

A classe S₁ foi a menos abundante entre as quatro classes avaliadas, com um máximo abundância de 4,72% para JG-04 (Pragiano), seguida de 4,67% para IT-06 e 4,23% para IT-05 (Givetiano). Esta classe não foi detectada em JG-07 (Pragiano), PG-08 e PG-09 (transição Eifeliano-Givetiano) (Fig.15a). A distribuição do número DBE variou de 2 a 24 e mostrou grande variação entre as amostras. No entanto, FR-05 apresentou alta abundância relativa para compostos de DBE 2 e 10, e FR-09 para compostos de DBE 12 (Fig.15e). Para DBE 10, os compostos foram distribuídos com número de carbono de C₁₃ a C₄₀, com grande variedade de abundância entre as amostras (Fig.16d).

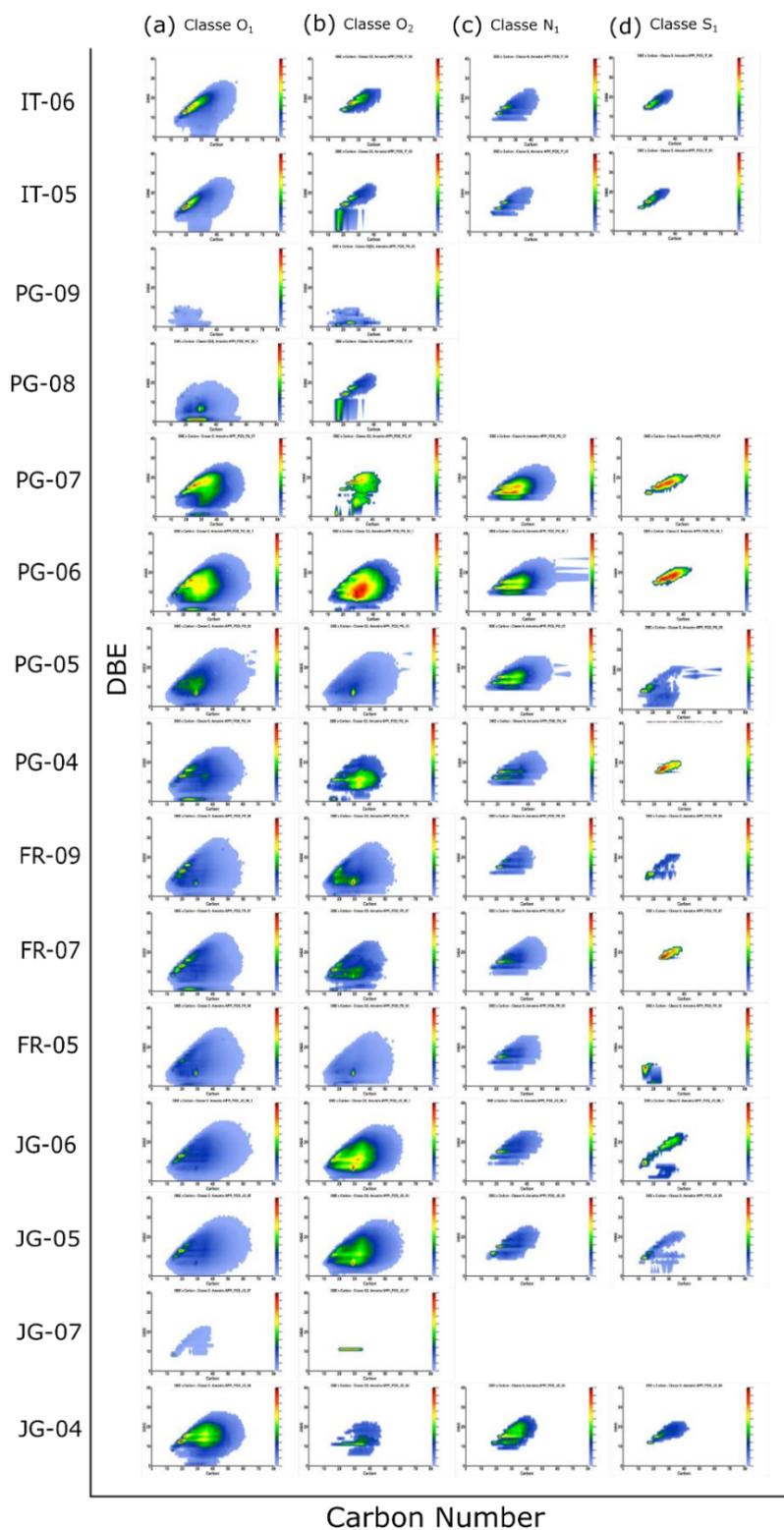


Figura 16. Distribuição de número de DBE versus número de carbono de compostos pertencentes às classes O1 (a), O2 (b), N1 (c) e S1 (d) analisadas por APPI(+)-FT-ICR-MS nas frações resinas das 15 amostras coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi- Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

5.3. Distribuição qualitativa e quantitativa dos Elementos Terras Raras (ETR) nas amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa

Os ETR Leves: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd); ETR Médios: Samário (Sm), Európio (Eu) e Gadolínio (Gd); e os ETR Pesados: Tértbio (Tb), Dispródio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), foram avaliados nas amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa através do uso da análise por ICP-OES. Os elementos Lu (pesado), La e Ce (leves) foram encontrados em todas as amostras, mas variaram em concentração. Já o elemento Samário (médio) foi detectado nas amostras do Pragiano ao Emsiano (de JG-04 até FR-05), voltando a ser detectado no final do Eifeliano, nas amostras PG-08 e PG-09. Os elementos: Eu (médio), Yb, Er e Dy (pesados) foram identificados apenas na amostra PG-09 (Eifeliano-Givetiano). Os ETR leves Nd e Pr, e os ETR pesados Tm, Ho e Tb não foram detectados nas amostras (Tabela 20).

Tabela 20 Concentração (ppm) dos Elementos Terras Raras (ETR) identificados nas 15 amostras de folhelhos coletadas e o somatório dos ETR leves, médios e pesados das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

	ETR leves				ETR médios				ETR pesados						ΣLeves	ΣMédios	ΣPesados	ΣTotal
	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Sm	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
IT-06	51,28	82,6	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,983	133,88	0	0,983	134,863
IT-05	43,67	76,61	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,1	120,28	0	1,1	121,38
PG-09	66,5	129,26	0,0	0,00	14,8	36,9	33,75	0,00	26,82	0,00	14,25	0,00	3,86	0,883	195,76	85,45	45,813	327,023
PG-08	76,33	131,13	0,0	0,00	0,00	19,84	28,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,858	207,46	48,28	0,858	256,598
PG-07	75,57	134,63	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,39	210,2	0	1,39	211,59
PG-06	55,34	79,46	0,0	0,00	0,00	19,67	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,7	134,8	32,67	1,7	169,17
PG-05	57,79	89,67	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45	2,37	147,46	0	3,82	151,28
PG-04	61,92	98,29	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,78	1,45	160,21	0	3,23	163,44
FR-09	62,23	94,38	0,0	0,00	0,00	15,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,7095	0,936	156,61	15,72	1,6455	173,9755
FR-07	55,27	82,28	0,0	0,00	0,00	24,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,875	1,54	137,55	24,22	2,415	164,185
FR-05	72,88	171,2	0,0	0,00	0,00	0,00	31,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,29	1,7	244,08	31,07	2,99	278,14
JG-06	55,26	88,96	0,0	0,00	0,00	0,00	11,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,36	144,22	11,2	1,36	156,78
JG-05	59,15	90,93	0,0	0,00	0,00	5,27	18,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,2	150,08	23,47	1,2	174,75
JG-07	65,39	103,59	0,0	0,00	0,00	19,24	19,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,991	168,98	38,34	0,991	208,311
JG-04	59,11	92,11	0,0	0,00	0,00	18,63	7,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,986	151,22	25,79	0,986	177,996

Para avaliar as concentrações dos ETR, é necessário normalizá-los em função dos valores obtidos para o Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) (McLennan, 2001), devido à semelhança do mesmo com as amostras do folhelho da Formação Ponta Grossa. Esta normalização é apresentada na forma de um diagrama com o objetivo de se entender o fracionamento dos ETR no paleoambiente deposicional em questão. Alguns Elementos Terras Raras que apresentam estados de valência variáveis podem ser detectados sob diferentes valores de concentrações, principalmente devido ao estado oxidativo do meio em que foram depositados. Os valores de concentração dos ETR Ce, Sm, Eu, Gd, Er, Yb e Lu, obtidos para as amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa, variaram consideravelmente. O Ce apresentou um leve enriquecimento para a amostra FR-05. O Sm, Eu, Gd, Er e Yb mostraram maior enriquecimento para a amostra PG-09. Já o elemento Lu tem destaque na amostra PG-05 (Fig.17).

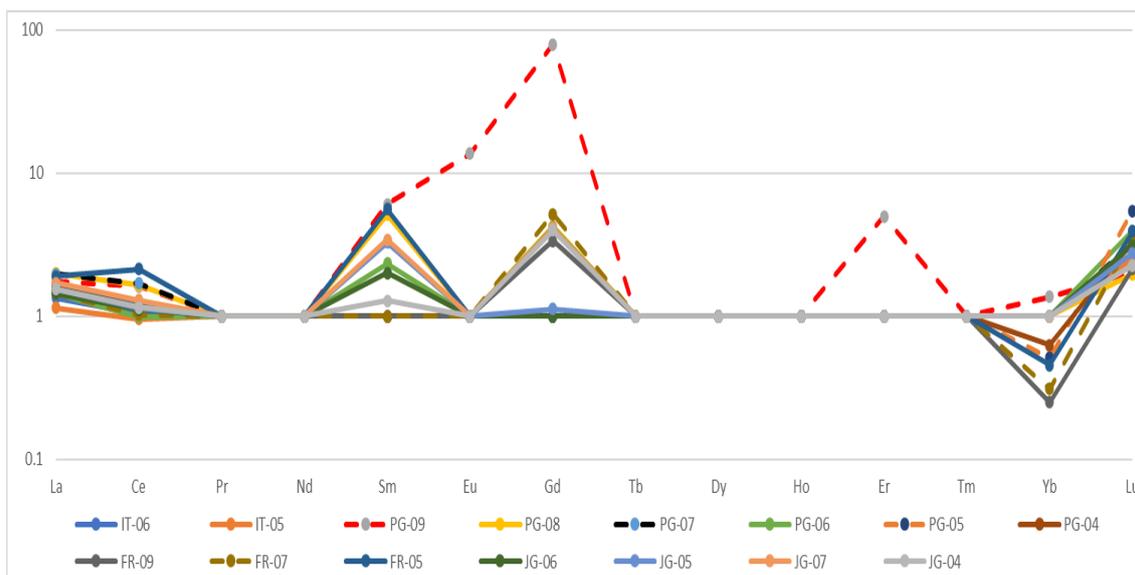


Figura 17. Distribuição dos Elementos Terras Raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) detectados nas 15 amostras de folhelho coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Pragiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná, normalizados de acordo com o folhelho Australiano do Pós-Arqueano (PAAS).

O Samário apresentou um enriquecimento crescente para as amostras JG-07, PG-05 e PG-09. Os elementos Eu, Gd, Yb e Er, apresentam enriquecimento apenas para a amostra PG-09. O aumento da concentração dos elementos Európio e Gadolínio, em uma mesma amostra de folhelho, pode indicar transformações nos argilominerais como consequência da entrada de águas continentais para o interior do sistema deposicional, e ainda, de mudanças do nível do mar (Dou, et al., 2010). O Gadolínio é considerado um dos ETR mais abundantes na crosta terrestre (Greenwood et al., 1997). Este é um elemento estável em ambientes seco, entretanto, oxida-se lentamente com a água gerando complexos solúveis em ácidos (Trapasso et al., 2021).

O somatório (Σ) dos ETR totais para as amostras estudadas variou de 121,38 ppm (IT-05) a 327,75 ppm (PG-09) (Fig.18a). As rochas sedimentares com maiores teores em argilominerais tendem a ser enriquecidas em ETR totais (Randive et al., 2014). Na avaliação do Σ ETR leves, médios e pesados, a maioria das amostras apresentou maiores concentrações dos ETR leves (La e Ce), sendo a amostra FR-05 (244,08 ppm) a mais representativa (Fig.18b). A amostra PG-09 apresentou as maiores concentrações do Σ ETR totais (327,02 ppm), Σ ETR Leves: La e Ce (195,76 ppm), de Σ ETR médios: Sm, Eu e Gb (85,45 ppm) e de Σ ETR pesados :Dy, Er, Yb e Lu (45,81 ppm).

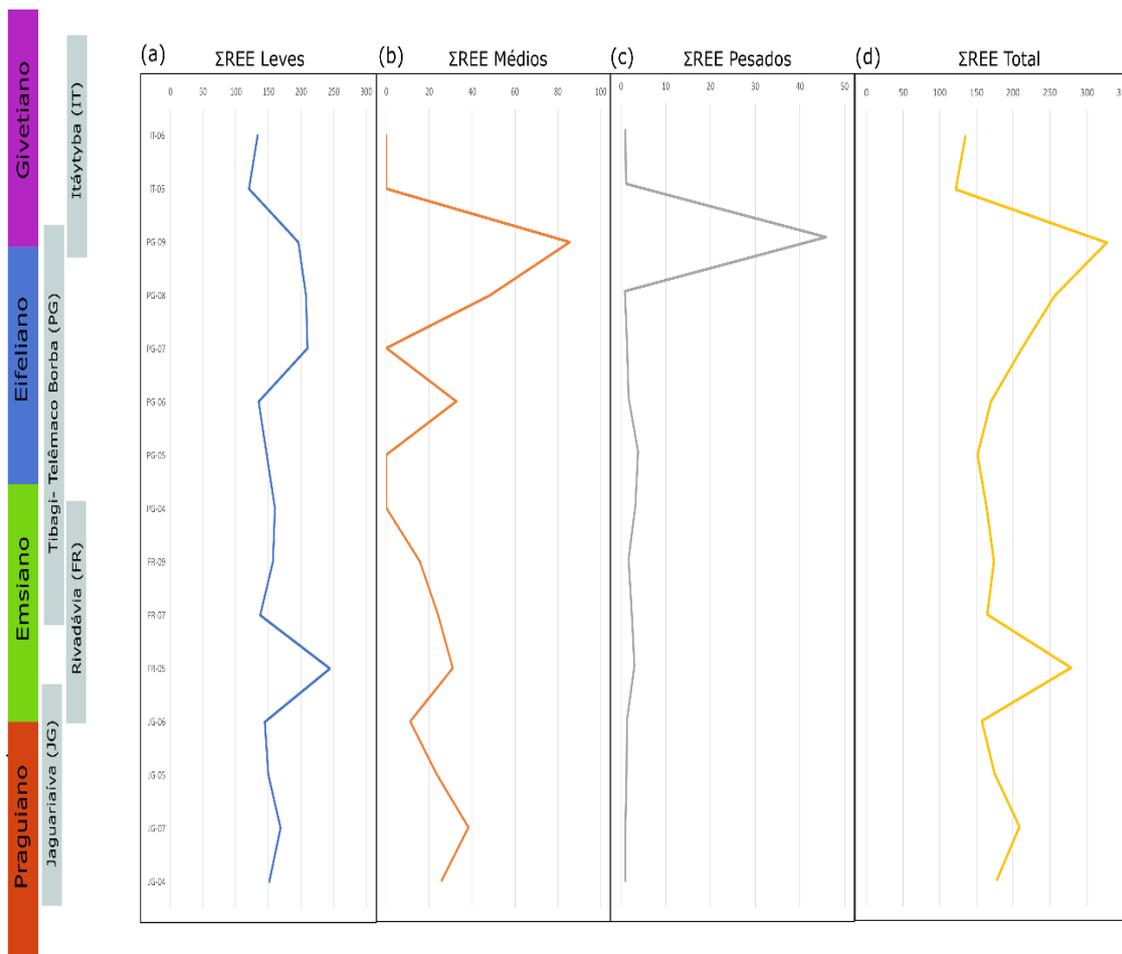


Figura 18. Perfis de distribuição do Σ ETR leves (ppm) (a), Σ ETR Médios (ppm) (b), Σ ETR Pesados (ppm) (c) e Σ ETR totais (ppm) (d) das 15 amostras de folhelho coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itátyba, representantes do intervalo Praguiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná

5.4. Distribuição qualitativa e quantitativa dos elementos Vanádio, Níquel, Gálio, Ítrio, Tório e Enxofre, nas amostras de folhelho da Formação Ponta Grossa

No presente estudo foram identificados e quantificados pela técnica de ICP-OES os elementos químicos: Enxofre (S), Gálio (Ga), Ítrio (Y), Tório (Th), Vanádio (V) e Níquel (Ni) com valores de concentração expressos em partes por milhão (ppm). Foram calculados também os valores para as razões de $V/(V+Ni)$ e V/Ni (Tabela 21).

Tabela 21 Concentração (ppm) dos elementos químicos enxofre, gálio, ítrio, tório, vanádio e níquel, e os valores das razões V/(V+Ni) e V/Ni para 15 amostras de folhelhos coletadas das seções da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

	S	Ga	Y	Th	V	Ni	V/V+Ni	V/Ni
IT-06	0,00	15,48	0,00	0,00	123,9	34,57	0,78	3,58
IT-05	0,00	20,1	0,00	0,00	123,1	83,49	0,59	1,47
PG-09	1320	45,57	13,74	0,00	182,23	24,78	0,88	7,35
PG-08	696	36,98	0,00	0,00	134,3	38,47	0,77	3,49
PG-07	6062	22,2	0,00	76,97	128,4	86,1	0,59	1,49
PG-06	4549	21,3	0,00	108,46	108,07	28,11	0,79	3,84
PG-05	5934	0,00	0,00	114,84	129	54,12	0,70	2,38
PG-04	384	27,15	0,00	60,16	224,18	81,36	0,73	2,75
FR-09	344	27,86	0,00	0,00	181,6	27,79	0,86	6,53
FR-07	715	30,13	0,00	0,00	170	51,14	0,76	3,32
FR-05	1215	24,94	0,00	98,16	160	83,51	0,65	1,91
JG-06	2238	20,49	0,00	0,00	159,9	62,61	0,71	2,55
JG-05	2431	29,65	0,00	0,00	172,1	68,74	0,71	2,50
JG-07	1042	31,21	0,00	0,00	194	47,95	0,80	4,04
JG-04	935	18,57	0,00	0,00	166,23	57,52	0,74	2,88

A presença de enxofre (S) foi detectada em praticamente todas as amostras da Formação Ponta Grossa, com exceção do intervalo Givetiano, representado pelas amostras IT-05 e IT-06. Os maiores valores de concentração foram encontrados no intervalo Emsiano – Eifeliano, da amostra PG-05 (5.934 ppm) a PG-07 (6.062 ppm). O elemento gálio (Ga) foi detectado em todo intervalo estudado, com exceção da amostra PG-05 (Emsiano-Eifeliano), e o maior valor de concentração foi detectado para a amostra PG-09 (45,57 ppm), do intervalo Eifeliano-Givetiano. A detecção do Ga está relacionada, principalmente, à presença de argilominerais como a caolinita, refletindo condições climáticas quentes e úmidas (Roy & Roser, 2013; Beckmann et al., 2005). O elemento ítrio (Y) foi identificado apenas na amostra PG-09 (13,74 ppm). O elemento tório (Th) foi detectado na amostra FR-05 (98,16 ppm) do Emsiano, e na seção Tibagi-Telêmaco Borba nas amostras PG-04 (60,16 ppm), PG-05 (114,84 ppm), PG-06 (108,46 ppm) e PG-07 (77,00 ppm) (Tabela 21).

O elemento vanádio (V) foi detectado em todas as amostras, com o maior valor de concentração para a amostra PG-04 (224,18 ppm) e o menor para PG-06 (108,07 ppm). O níquel (Ni) foi encontrado em todas as amostras, com o maior valor de concentração para a amostra PG-07 (86,10 ppm) e o menor para FR-09

(27,79 ppm). O cálculo de razões entre as concentrações de níquel e vanádio também foi considerado neste estudo, com o objetivo de se avaliar as mudanças nas condições oxirredutoras do paleoambiente deposicional. Lewan (1984) usou os valores da relação $V/(Ni+V)$ para avaliar se um paleoambiente deposicional estava sob condições euxínicas ($> 0,84$), anóxicas entre 0,54 e 0,82 e subóxicas entre 0,46 e 0,60. A condição euxínica indica a ausência de oxigênio e a presença de sulfetos no paleoambiente deposicional, condição observada nas amostras FR-09 (0,87) e PG-09 (0,88). A maioria das amostras analisadas apresentou valores da razão $V/(Ni+V)$ indicativos de deposição em paleoambiente anóxico. Em contraste, condições subóxicas à anóxicas foram identificadas nas amostras IT-05 (0,60) e PG-07 (0,60) (Fig.19a). Valores da razão V/Ni , também usada para avaliar as condições do paleoambiente deposicional, maiores que 3,00 indicam um ambiente anóxico ou euxínico, para valores entre 1,90 e 3,00 sugere-se um paleoambiente subóxico com indício de entrada de uma mistura de matéria orgânica (terrígena e marinha). Valores menores que 1,90 indicam um aporte de matéria orgânica terrígena em condições óxicas (Gallaraga, et al., 2008). As amostras IT-06, PG-09, PG-08, PG-06, FR-09, FR-07 e JG-07 mostraram valores acima de 3,00 (ambiente anóxico ou euxínico) sendo as amostras PG-09 (7,35) e FR-09 (6,53) aquelas com os maiores valores encontrados para todo intervalo (Fig.19b). As amostras IT-05 e PG-07 mostraram valores abaixo de 1,90. As demais amostras ficaram entre 1,90 e 3,00 (Tabela 21). Akilua et al (2016), como resultado de seus estudos, apontaram que altos valores da razão V/Ni sugerem um ambiente marinho, enquanto baixos valores apontam para a entrada de matéria orgânica terrígena depositada em um paleoambiente com condições subóxicas.

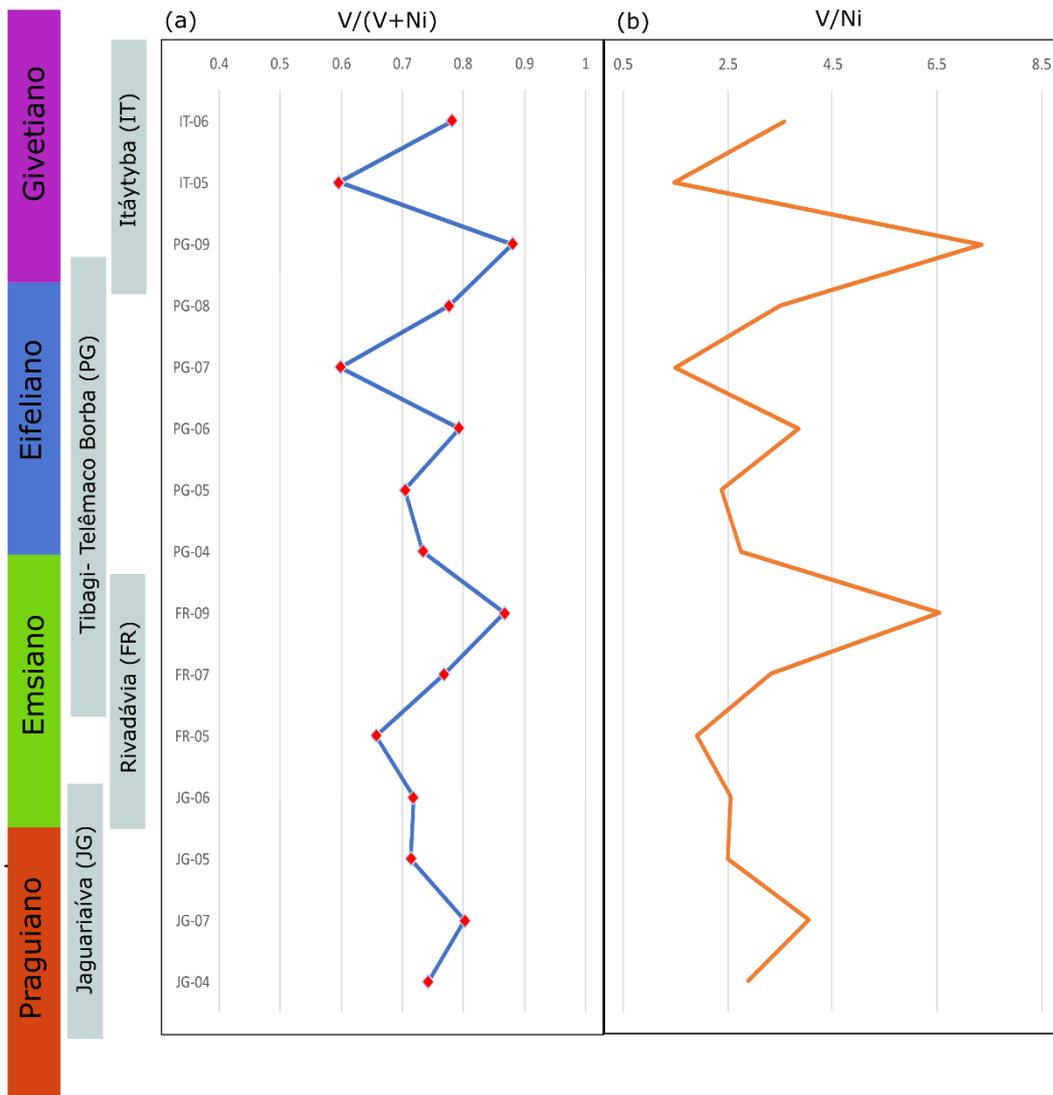


Figura 19. Perfil de distribuição dos valores da razão $V/(V+Ni)$ (a) e da razão V/Ni (b) das 15 amostras de folhelho coletadas das seções Jaguariaíva, Fazenda Rivadávia, Tibagi-Telêmaco Borba e Itáytyba, representantes do intervalo Praguiano- Givetiano do Devoniano da Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná.

5.5. Avaliação mineralógica e a especificidade dos argilominerais presentes nas amostras.

Através da difração de raios X da rocha total, foi detectada a presença dos seguintes minerais: quartzo, illita, caulinita, muscovita, plagioclásios makatite, vermiculita e alguns minerais secundários como analcime e pirita. Quartzo, illita, caulinita e muscovita estão presentes em todas as amostras. O mineral makatite foi detectado nas amostras do Emsiano ao Eifeliano (JG-06 a PG-07). A pirita

ocorreu em seções que vão do Pragiano ao Eifeliano. O mineral analcime aparece apenas na amostra PG-09.

A seção de Itáytyba (Figura 20), de idade Givetiano, apresentou a mineralogia de quartzo, muscovita, ilita, caolinita e plagioclásios. Não havendo diferença na identificação da mineralogia para a seção.

Seção Itáytyba - Givetiano

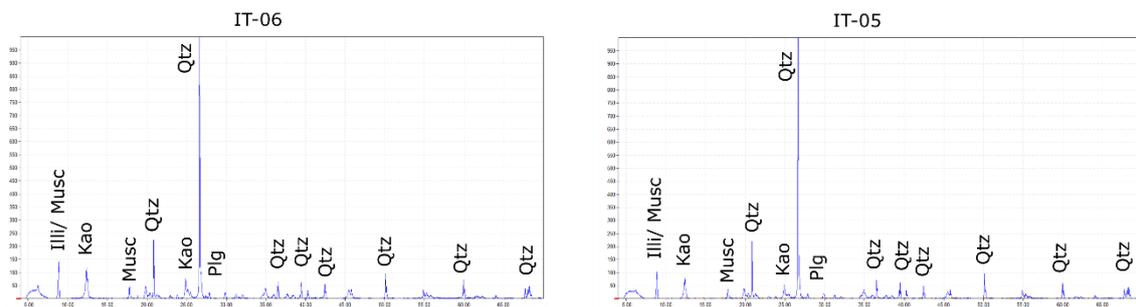


Figura 20. Difratogramas da rocha total identificadas para a seção Itáytyba (IT) para as amostras estudadas

Seção Tibagi -Telêmaco Borba
Emsiano - Eifeliano

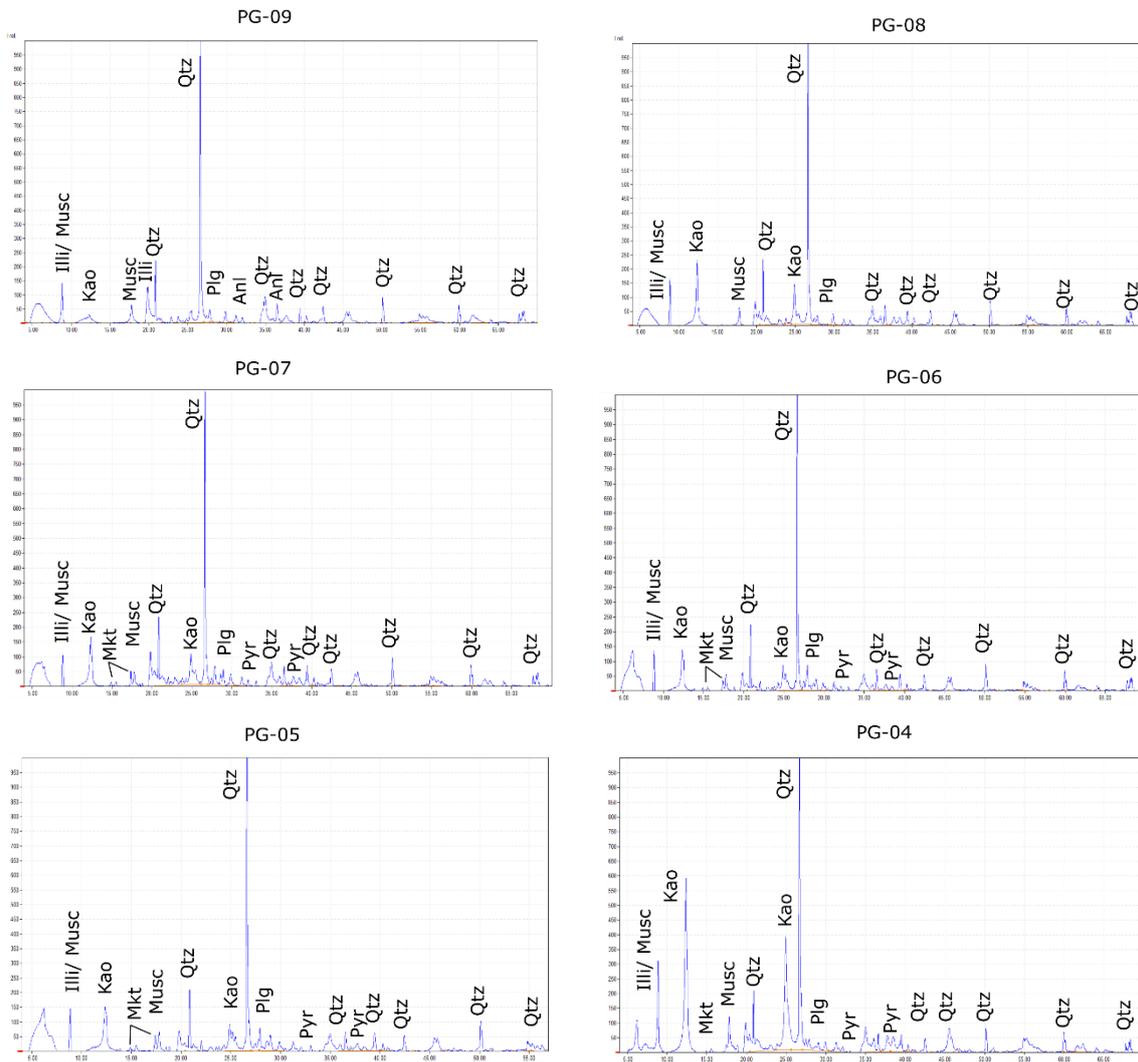


Figura 21. Difratomogramas da rocha total identificadas para a seção Tibagi - Telêmaco- Borba (PG) para as amostras estudadas

A seção Tibagi Telêmaco-Borba (Figura 21), mostrou como assembleia os seguintes minerais quartzo, caolinita, illita, muscovita, plagioclásios de forma generalizada. A amostra PG-09 revelou a presença do mineral analcime, e as amostras PG-07, PG-06, PG-05 e PG-04 foi identificado os minerais pirita e makatite.

Seção Fazenda Rivadávia Emsiano

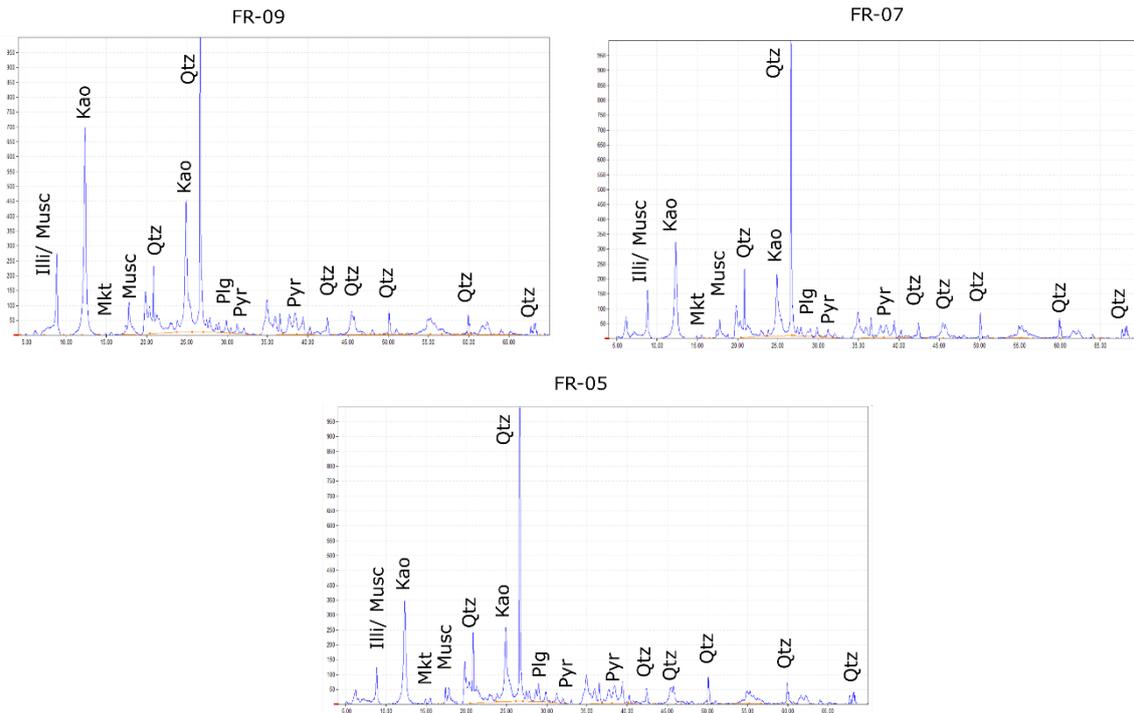


Figura 22. Difratoqramas da rocha total identificadas para a seção Fazenda Rivadávia (FR) para todas as amostras estudadas

A seção Fazenda Rivadávia, de idade Emsiano (Figura 22), tem como assembleia mineral quartzo, illita, caolinita, muscovita, pirita, makatite e plagioclaios. Não havendo diferença significativa dos componentes minerais identificados para as amostras deste intervalo. A seção de Jaguariaíva, de idade Pragiano – Emsiano (Figura 23), apresentou como mineralogia quartzo, illita, caolinita, muscovita e plagioclasio.

Seção Jaguariaíva Pragian- Emsiano

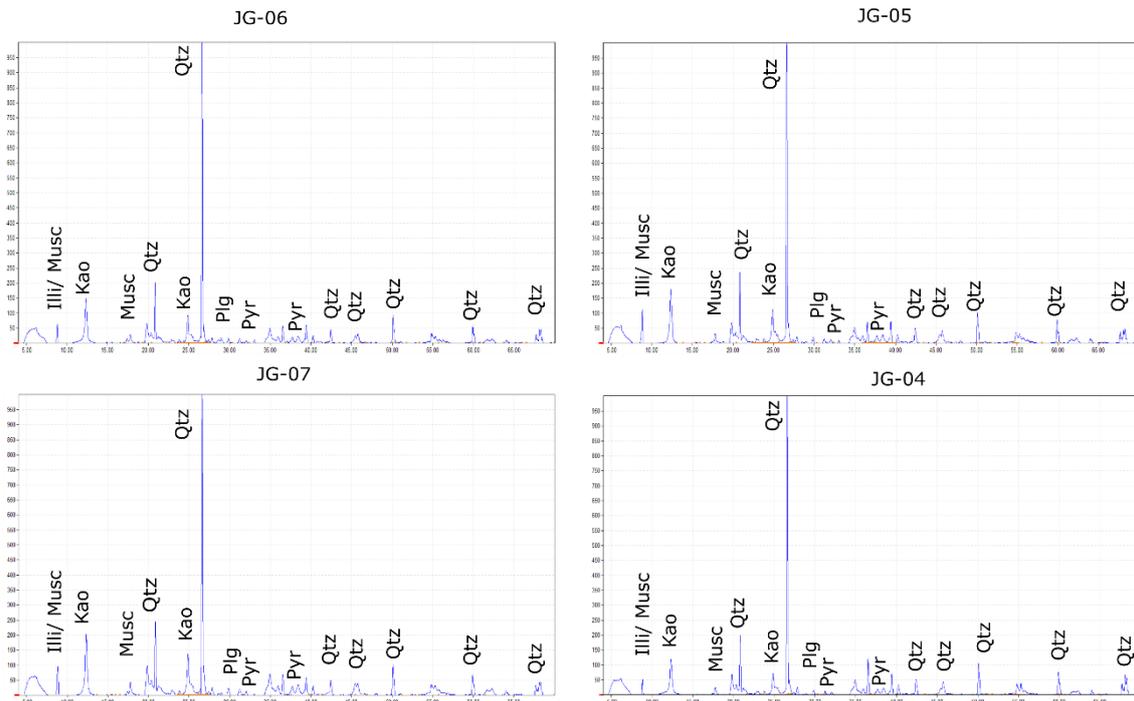


Figura 23. Difratomogramas da rocha total identificadas para a seção Jaguariaíva (JG) para as amostras estudadas

As reflexões difratométricas foram interpretadas nos diferentes tratamentos: Natural (NAT), Glicolada (GLI) e Calcinada (CAL). Os principais argilominerais identificados foram Illita e Caulinita para toda a seção estudada (Figuras 24 a 27).

Seção Itáytyba Givetiano

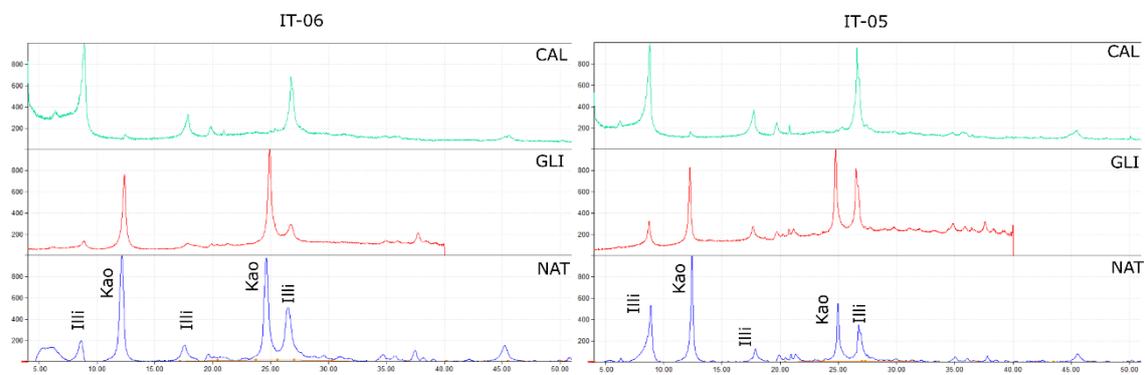


Figura 24. Difratomogramas da seção Itáytyba identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural.

Seção Tibagi Telêmaco Borba
Emsiano- Eifeliano

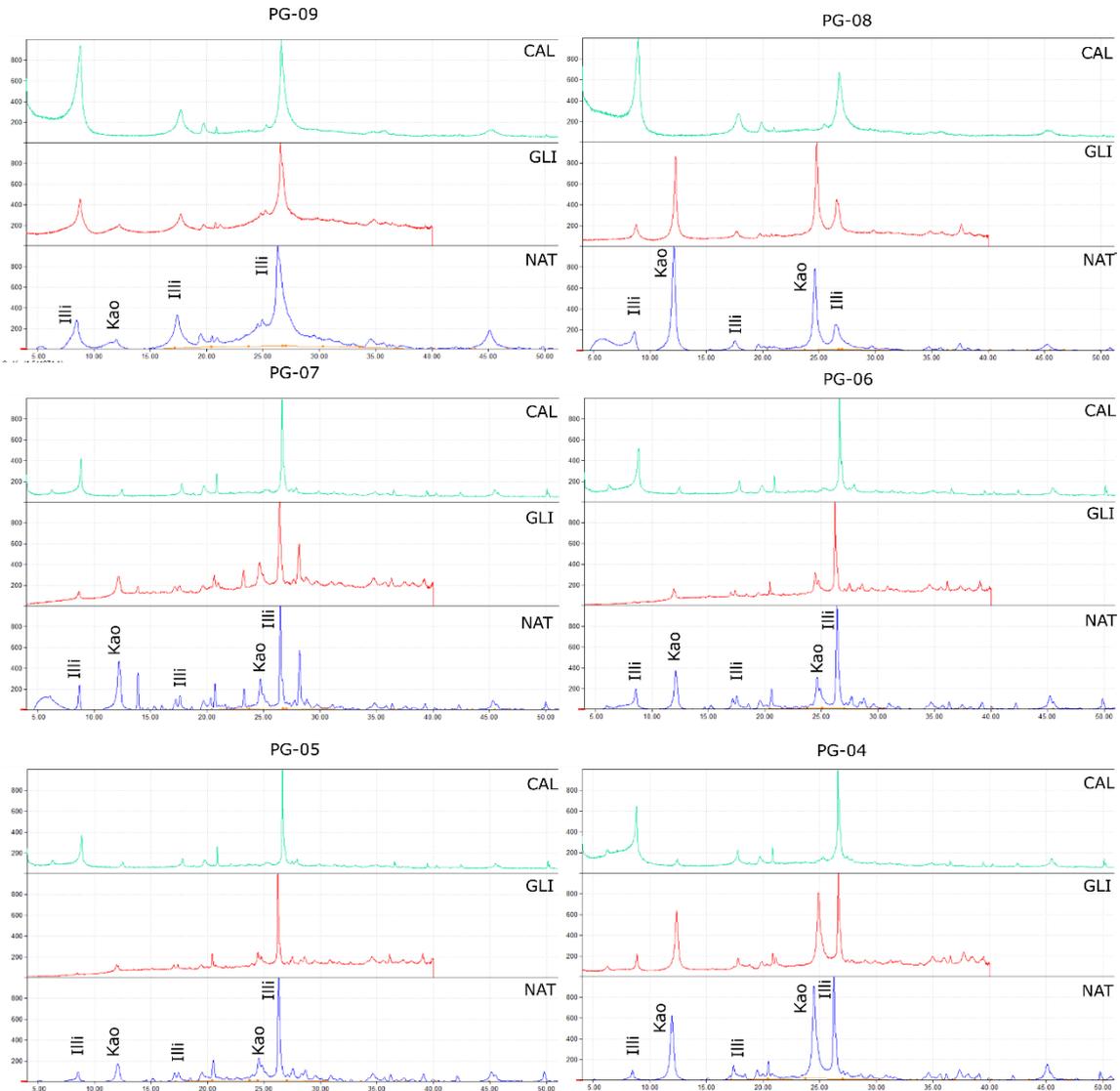


Figura 25. Difratogramas da seção Tibagi Telêmaco-Borba identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural.

Seção Fazenda Rivadávia
Emsiano

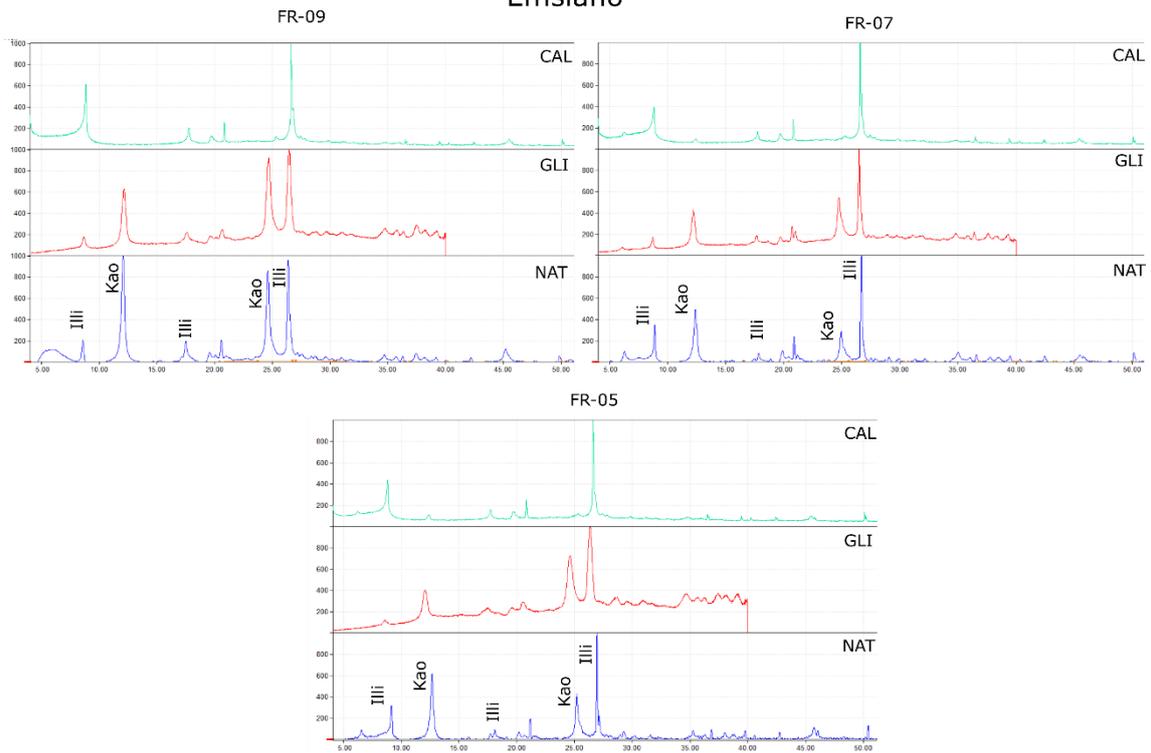


Figura 26. Difratoformas da seção Fazenda Rivadávia identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural.

Seção Jaguariaíva
Pragiano- Emsiano

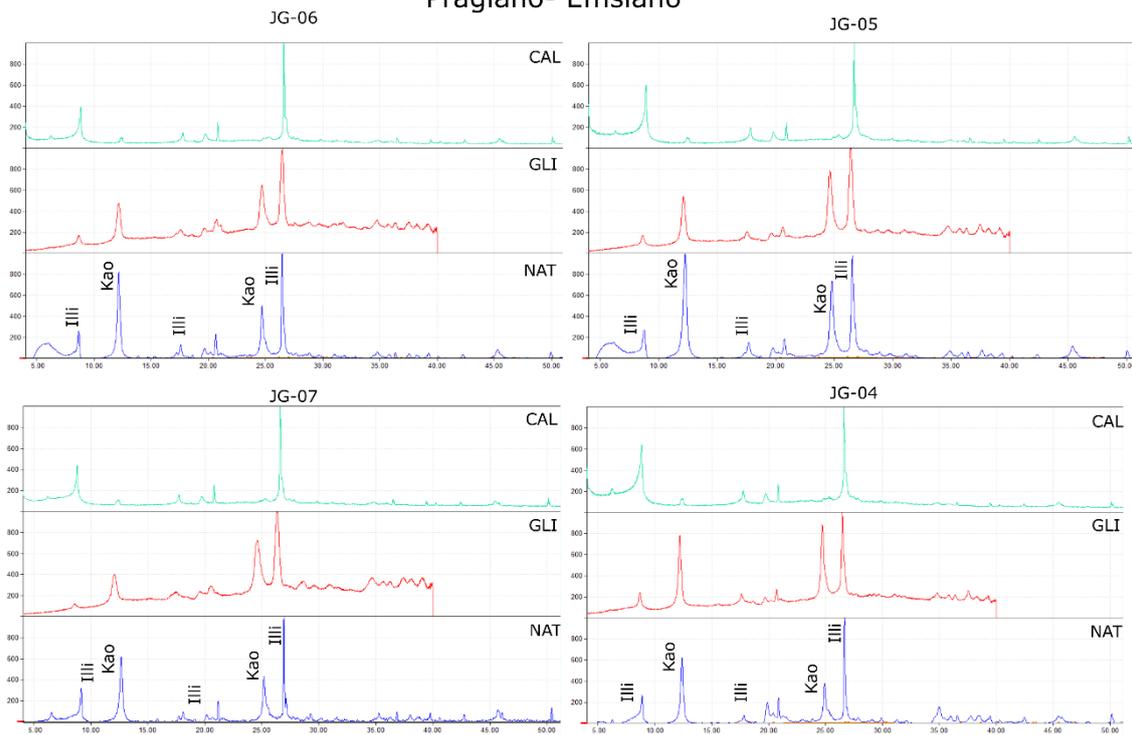


Figura 27. Difratomogramas das amostras da seção Jaguariaíva identificada para os argilominerais nos diferentes tratamentos propostos. CAL – Calcinada, GLI – Glicolada e NAT- Natural

A análise semiquantitativa revelou que apesar da identificação comum a todo o intervalo de estudo, as proporções entre os minerais illita e caulinita foram contrastantes. Por hora, apresentam um comportamento oposto na análise semiquantitativa ao se comparar os mesmos (Fig. 28). A caulinita é um mineral argiloso identificado em toda a faixa de estudo. Sua presença é homogênea no início do intervalo de estudo, Pragiano, até o Emsiano (amostra PG-04). No intervalo Emsiano a Eifeliano, a proporção da caulinita diminui, voltando aos valores observados anteriormente apenas na amostra PG-08. Na amostra de transição que marca a passagem do Eifeliano para o Givetiano (PG-09), este mineral decresce para os valores mais baixos registrados em todo o intervalo sedimentar em estudo, registrando-se uma retomada da sua presença no intervalo Givetiano (IT-05 e IT-06). A illita é o segundo mineral argiloso identificado para todo o intervalo. Apresenta uma abundância no início do Pragiano uma queda, com valores mais baixo na transição Pragiano-

Emsiano (JG-06). Os valores permanecem baixos até retomar o crescimento em zig-zag, chegando ao ápice na amostra PG-09, matendo-se até o Givetiano. O mineral makatite está restrito ao intervalo Emsiano-Eifeliano, com valores máximos na amostra FR-05 (Emsiano) e amostra PG-05 (Emsiano-Eifeliano).

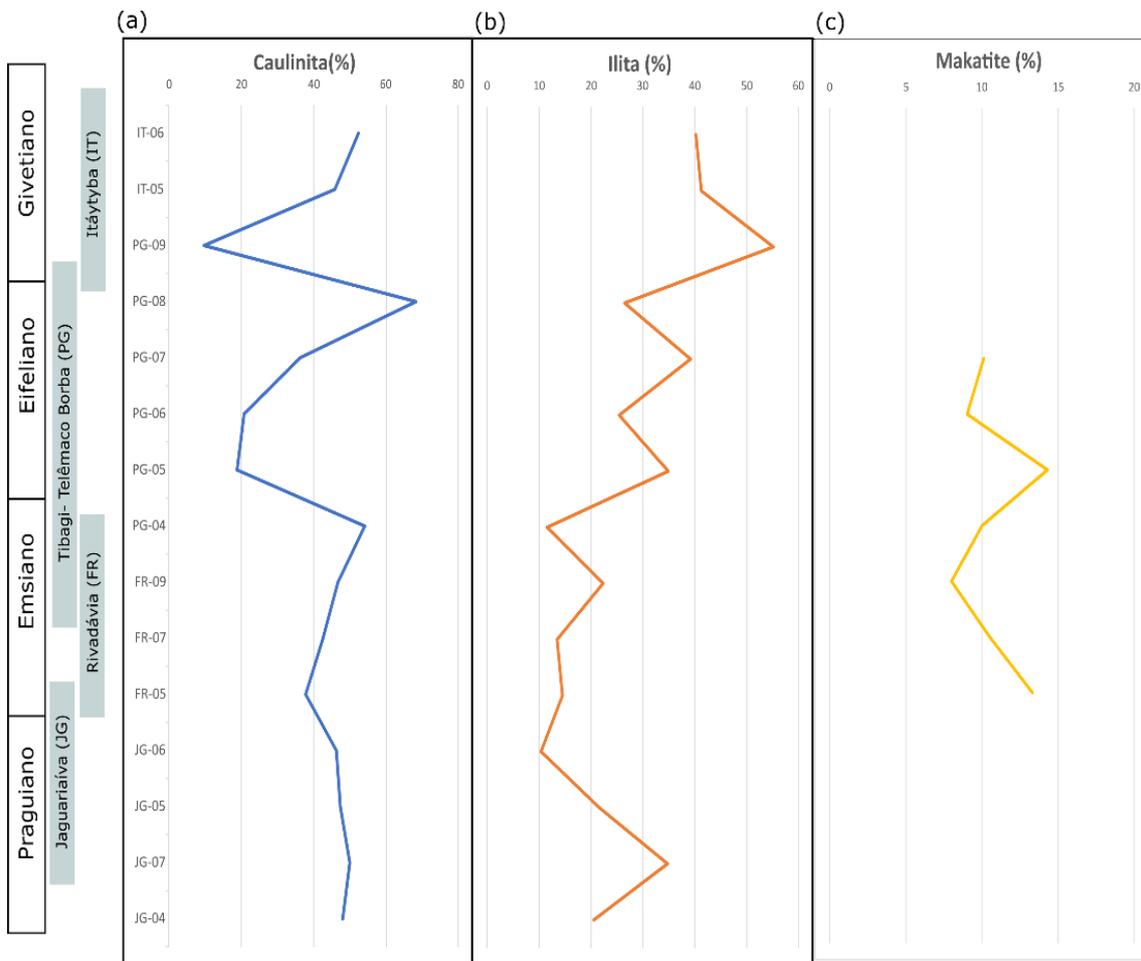


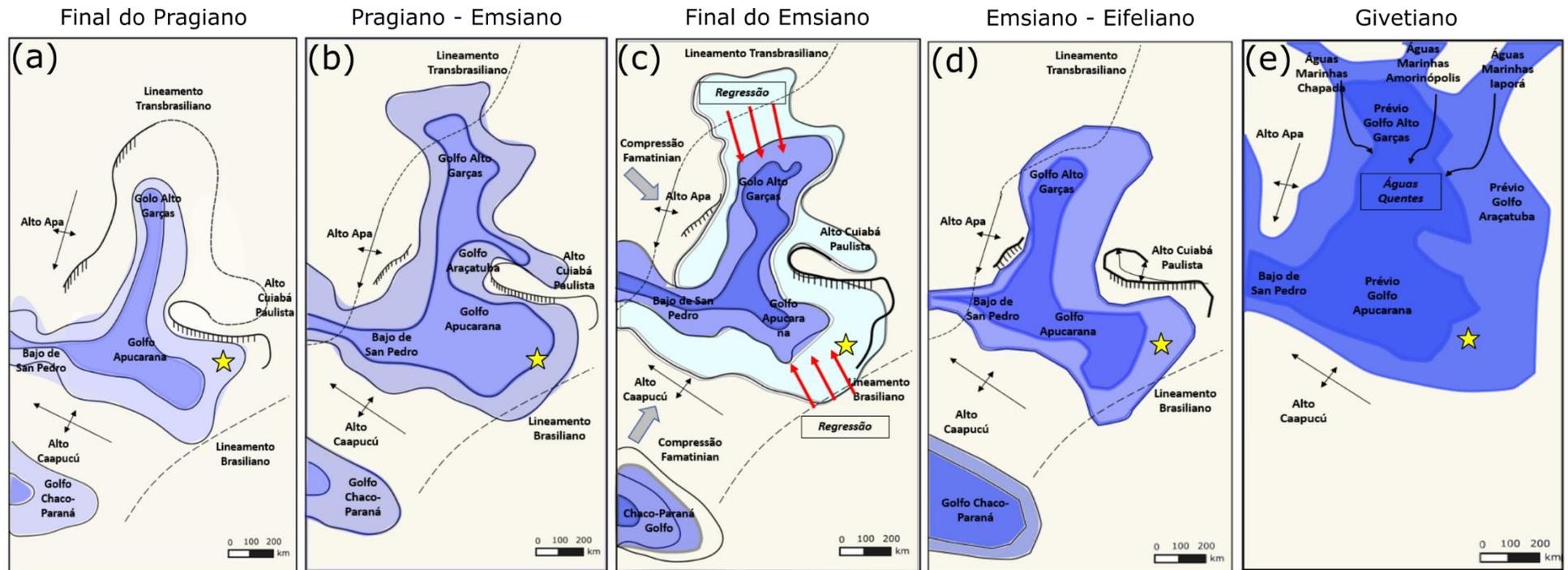
Figura 28. Análise semiquantitativa dos argilominerais caulinita (a), illita (b) e do mineral makatite (c).

6. DISCUSSÃO

Alterações climáticas e mudanças específicas nas condições físico-químicas dos paleoambientes caracterizaram momentos marcantes na história do planeta Terra, especialmente aqueles relacionados aos eventos de crises bióticas. Da mesma forma que registros litológicos fornecem informações sobre esses eventos, biomarcadores saturados e aromáticos, HPA, compostos polares (NSO), presentes na fração orgânica de folhelhos, o estudo da fração inorgânica destas rochas também forneceu dados relevantes.

As mudanças climáticas podem trazer estresse biológico aos organismos, pois certas condições paleoclimáticas extremas causaram distúrbios no balanço de nutrientes, na sua qualidade e nas condições de oxidação da água, prejudicando reações bioquímicas fundamentais para o seu desenvolvimento (Jiang et al., 1998). Crises bióticas marcaram o Devoniano, afetando o registro sedimentar em diversas bacias do mundo. Essas crises foram particularmente severas para organismos bentônicos em mares rasos (House, 2002). Cada crise biótica apresentou um conjunto de características dentro de um intervalo de tempo. Aqui, discutiremos os eventos que caracterizaram as crises bióticas denominadas como: Zilchov, Daleje, Choteč e Kačák, as quais foram significativas ao longo do Eo-Meso Devoniano, bem como sua influência nas mudanças físico-químicas ocorridas no paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa.

Na Figura 29 apresenta-se a reconstrução, sugerida por de Vargas et al. (2020) das condições do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa para os intervalos Pragiano (a), Pragiano-Emsiano (b), Emsiano Superior (c), Emsiano-Eifeliano (d) e Givetiano (e), durante o Devoniano na Bacia do Paraná. Nesta figura, encontra-se também indicada a região onde estão localizados os afloramentos dos quais as amostras usadas neste estudo foram coletadas.



Legenda

- Parálico
- Costeiro
- Offshore
- Zone de regressão
- Falésias
- Altos
- Área de estudo

Figura 29. Reconstrução das condições do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa para os intervalos Pragiano (a), Pragiano-Emsiano (b), Emsiano Superior (c), Emsiano-Eifeliano (d) e Givetiano (e), durante o Devoniano na Bacia do Paraná (Modificado de Vargas et al., 2020). A estrela amarela indica a área de estudo na qual as amostras de folhelho foram coletadas

6.1. O Evento Zilchov (Pragiano-Ensiano)

Este evento de crise biótica ocorreu durante o Pragiano-Ensiano e foi identificado pela primeira vez no Uzbequistão (Yolkin et al., 1997, 2000), apresentando mudanças significativas para os conodontes (Yolkin et al., 1994). No norte de Gondwana (Espanha), os estratos devonianos tiveram ciclos transgressivos-regressivos, com mudanças abruptas na sua litologia e no conteúdo biológico. Ampliando os limites deste evento, foram evidenciadas mudanças do aumento do nível do mar na América do Norte, com ocupações e mudanças nos gêneros de braquiópodes endêmicos por outros da Europa (García-Alcalde, 1997). As mudanças bióticas foram consideráveis, entretanto, nem sempre são reconhecidas internacionalmente por falta de correlação com outras partes do mundo (House, 1996).

Na Bacia do Paraná, esse intervalo foi caracterizado por folhelhos negros com altos valores de raios gama, depositados dentro de um evento transgressivo (Vargas, et al., 2020). Esse intervalo é compatível com a elevação do nível do mar proposta por Haq e Schutter (2008), confirmada pelos abundantes registros de fósseis marinhos no Membro Jaguariaíva (Assine, 2001). Também é corroborado pela diminuição dos valores de Pr/F de JG-04 para JG-05 (Figura 12 e Tabela 16), como indício de matéria orgânica depositada em condições mais redutoras (Fig.29b). Uma mudança nos valores das razões V/Ni (2.98 na JG-04 para 4.05 na JG-07) entre as amostras e as demais no intervalo correspondente ao Pragiano, mostrando uma mudança nas condições oxirredutoras do paleoambiente desta amostra, com caráter anóxico em relação às demais. Esta condição foi validada pelos valores do Índice Tricíclico (Figura 13b), que passou de JG-04 (164,50) para JG-06 (111,68), representando um paleoambiente marinho (Mello et al., 1988). Além disso, foi observada a ocorrência de compostos polares na fração resina da classe S₁, provenientes de organismos marinhos na amostra JG-04 (Figuras 15a e 15e), corroborando a existência de um paleoambiente deposicional marinho-deltáico (Ji et al., 2021). A maior abundância de compostos da classe O₁ neste intervalo (Figuras 15a e

15b) também indica a entrada de matéria orgânica de origem vegetal no paleoambiente deposicional (Yue et al., 2022; Wan et al., 2017; Gerrienne et al., 2001),

A distribuição dos *n*-alcanos (Figura 12a) de JG-04 a JG-06 apresentou preferência pelos *n*-alcanos pares sobre ímpares, sugerindo também a entrada de matéria orgânica de origem marinha (Peters et al., 2005). No entanto, foi observada uma diminuição no somatório das concentrações de *n*-alcanos de JG-05 (237,74 mg. g⁻¹) para JG-06 (85,05 mg.g⁻¹), o que poderia indicar a ocorrência da crise biótica representada pelo evento Zilchov na transição do Pragiano para o Emsiano. Essa crise biótica representou o primeiro declínio da fauna Malvinocáfrica durante o evento regressivo observado na Bacia do Paraná, o qual coincide com um hiato regional decorrente da atividade tectônica durante a epirogenia pré-cordilheira (Bosetti et al., 2012).

6.2. O evento Daleje (Emsiano Tardio)

Este é um evento considerado significativo para o período Neo Emsiano, cuja origem é reconhecida internacionalmente como consequência da elevação do nível do mar (House, 2002; Bábek et al., 2018). No entanto, neste intervalo de tempo, a Bacia do Paraná experimentou sequências deposicionais regressivas (Fig.29c), com a deposição de arenitos limpos sobre folhelhos marinhos (Vargas et al., 2020). Esses eventos regressivos também foram reconhecidos por meio de estudos de sequências sedimentares e análises palinológicas em outras bacias da Argentina, Bolívia, Uruguai e Ilhas Malvinas na América do Sul (Albariño et al., 2002; Cingolani et al., 2002; Noetinger, 2010; Uriz et al., 2016; Marshall, 2016) e África (Penn-Clarke, 2019).

Bergamaschi e Pereira (2001) e Zabini et al. (2012) descreveram as sequências deposicionais do Pragiano ao Eifeliano Inferior na mesma região do nosso estudo e observaram a ocorrência de ciclos regressivos de terceira ordem dentro de um ciclo transgressivo de segunda ordem. Este comportamento foi confirmado por dados geoquímicos observados para as amostras de JG-07 (Pragiano) a PG-04 (Emsiano tardio), através

da variação em zigue-zague do somatório das concentrações de *n*-alcanos, de valores da razão Pr/F (Figura 12b), de cadaleno e de valores de TeMN (Figura 14a).

O evento de transgressão observado no início do Emsiano tardio, o qual reduziu a presença de conchas, foi o início do segundo declínio na biota Malvinocáfrica que ocorreu no Emsiano tardio (Bosetti et al., 2012). A reconstrução do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa para o Emsiano tardio (Fig.28c), corresponde a um trato de sistema de mar baixo. Suas características incluem a proximidade costeira com a possibilidade de entrada de águas de rios com aporte de material terrígenos que carregam fragmentos de plantas para o ambiente deposicional. Este intervalo regressivo foi descrito pela distribuição da concentração dos compostos biomarcadores, HPA e NSO a partir da amostra PG-04 até a PG-07. Primeiramente, foi observada uma diminuição no somatório das concentrações de *n*-alcanos de FR-09 (235,73 mg.g⁻¹) para PG-04 (102,03 mg.g⁻¹), seguido do aumento dos valores de Pr/F de 1,91 para 2,30, indicando que a matéria orgânica foi depositada em condições subóxicas (Fig.12b).

Mudanças severas nas condições de deposição do paleoambiente também foram detectadas pelo aumento de quase cinco vezes nos valores de concentração de $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano e gamacerano, e um aumento de mais de dez vezes na concentração de tetrahydrofenantreno (Fig.13 e Tabela 18), sugerindo estratificação da coluna de água (água doce no topo e água de maior salinidade relativa no fundo) como consequência de incursões de água doce provenientes do continente (Vargas, et al., 2020). A origem do gamacerano pode estar associada ao tetrahimanol, um lipídio encontrado em protozoários, principalmente, ciliados, que viviam na interface entre as zonas óxica e anóxica da coluna d'água. A presença de gamacerano indica uma coluna de água estratificada em paleoambientes deposicionais marinhos e não marinhos, resultante de gradientes de salinidade da água, de temperatura e de condições de oxirredução (Damsté et al., 1995; Peters et al., 2005). Martins et al. (2020a) também identificaram gamacerano na Bacia do Paraná para o

intervalo Permiano, com forte associação para a estratificação da água devido à salinidade. A ocorrência de tetrahydrofenantreno também foi associada à desidratação do tetrahydromanol, com a formação de gammacer-2-eno, subsequente aromatização e uma reação de transferência de metila levando à formação do tetrahydrofenantreno durante a diagênese (Damsté et al., 1995).

Este evento regressivo foi confirmado pelos valores do Índice de Tricíclicos, os quais indicaram uma mudança do paleoambiente marinho-deltaico para FR-09 (97,51) para um ambiente deposicional plataformal com menor salinidade para a amostra PG-04 (51,57), permanecendo nestas condições durante a deposição dos folhelhos representados pelas amostras PG-05 até PG- 07, pertencente a este intervalo regressivo (Fig.13b). Além disso, para essas amostras foi observada a abundância de *n*-alcanos ímpares sobre pares, sugerindo entrada de matéria orgânica terrígena, a qual manteve-se praticamente constante durante todo o intervalo (Fig.12a). As altas concentrações de cadaleno, TeMN e esteroides triaromáticos (estigmastano C28 R e S) de PG-04 a PG-07 corroboraram com a entrada de matéria orgânica terrígena (Fig.14 e Tabela 18).

Cadaleno é um precursor não específico de origem de vegetais e é inespecífico porque possivelmente é derivado de várias plantas vasculares (Kaiho, et al., 2021). Cadaleno deriva de cadinenos e cadinóis (Bordoil et al., 1989) sintetizado por briófitas (Asakawa, 2004) e fungos (Bordoil et al., 1989) e pode ocorrer em resinas vegetais (van Aarssen et al., 1990). Cadaleno, isocadaleno e uma série de norcadalenos também foram identificados em folhelhos negros do Permiano da Formação Irati no Nordeste e Centro-Leste da Bacia do Paraná, Brasil (Martins et al., 2020b). Os alquilnaftalenos são derivados principalmente de matéria orgânica terrígena (Radke et al., 1994), mas também podem vir de fontes microbianas (Alexander et al., 1992). No caso em estudo, a alta correlação de TeMNs com cadaleno indicou um aporte de matéria orgânica terrígena.

A série de *n*-alquil ciclohexanos (de *n*-C₁₅ a *n*-C₃₃) também foi detectada em alta concentração neste intervalo, especialmente nas amostras PG-06 e PG-07 (Tabela 17). Este aumento de concentração foi acompanhado por um aumento na concentração de $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano (Fig.13a, Tabela 18). A origem dos *n*-alquil ciclohexanos na matéria orgânica não foi bem estabelecida, mas pode envolver a ciclização direta, por um mecanismo catalisado por argila, de ácidos graxos de cadeia linear ou álcoois de algas e de bactérias (Fowler et al., 1986) e de plantas (Dong et al., 1993). Mais recentemente, em um estudo realizado em amostras de rocha geradora (querogênio tipo III) da Bacia de Junggar, foram encontrados biomarcadores gerados por bactérias, como $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano e *n*-C₂₄₊ alquil ciclohexanos, que foram associados à degradação bacteriana de ceras de vegetais superiores (Cheng et al., 2019).

Os compostos NSO das frações de resina também contribuíram para a avaliação da qualidade da matéria orgânica depositada nas amostras de folhelho. A alta porcentagem de compostos N₁ em PG-06 (19,95%) e PG-07 (49,84%) (Fig.15a e 15d) indicou uma entrada de proteínas oriundas de bactérias, cuja proporção é de aproximadamente 50% de seu peso e de algas, que pode chegar até 50% (Yue et al., 2022). Os compostos de oxigênio encontram-se em baixas porcentagens nas bactérias e algas (3-10%), no entanto, nos vegetais superiores, devido à sua composição em termos de celulose (30-50%) e lignina (15-25%), estes compostos são encontrados em altas proporções (Baxby et al., 1994). No intervalo regressivo estudado, o percentual de compostos O₁ variou de 36,33% (PG-05) a 70,28% (PG-04) (Figura 15a), sugerindo que a matéria orgânica depositada neste intervalo foi composta por uma mistura de origem terrígena (Wan et al, 2017; Ji et al., 2022) e bacteriana (Cheng et al., 2017; Niu et al., 2017; Niu et al., 2021), depositada em paleoambiente marinho-deltaico que evoluiu para um paleoambiente deposicional plataformar com influência de água com menor salinidade. A análise de óleos brasileiros provenientes de rochas geradoras depositadas em paleoambientes marinhos e lacustres doce também

mostraram que os óleos lacustres tendem a ser mais enriquecidos em compostos da classe N₁, seguidos por O₁ e O₂ (Rocha et al., 2018; Aguiar et al., 2022).

A análise da fração inorgânica mostrou que a presença do elemento Tório (Th) correlacionou-se à entrada de matéria orgânica terrígena no paleoambiente deposicional (Kritsanuwat et al., 2015) e sua identificação no intervalo Emsiano-Eifeliano, com destaque para a amostra PG-05 (Tabela 21), reforça o caráter regressivo do ambiente com alta incursão de materiais terrígenos e de água doce, já identificados por outros parâmetros. O enxofre (S) foi identificado no intervalo em estudo (exceto para as amostras IT-05 e IT-06, Givetiano), com destaque nas amostras que vão do Emsiano ao Eifeliano. Segundo Berner (1984), o enxofre incorporado aos sedimentos é resultante da ação das bactérias redutoras de sulfato, presentes na coluna de água isenta de oxigênio, sobre a matéria orgânica. Esse fato é reforçado quando também é encontrado altos valores de $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano, de origem bacteriana. O mineral makatite é um silicato de sódio hidratado (Na₂Si₄O(OH)₂O(OH)₂O) formado em ambientes onde a sílica é solubilizada através de salmouras de água ricas em bicarbonato de sódio. A ocorrência de soluções como essa, que possuem pH alcalino (entre 9,5 e 11), acaba facilitando a solubilidade da sílica (Sheppard et al., 1970). A seção de idade Emsiana-Eifeliana, com ênfase nas amostras de PG-04 a PG-07, insere-se em um contexto regressivo, uma alta incursão de águas continentais no sistema deposicional. Neste mesmo intervalo, está presente o composto gamacerano, o que reforça a presença de águas estratificadas com diferentes salinidades e pH, o que pode estar diretamente ligado à gênese deste mineral.

O evento de crise biótica avaliado neste intervalo teve grande expressão e pode estar relacionado a questões tectônicas (orogenia Ocloica) (Álvarez et al., 2011), que levaram a Bacia do Paraná ao isolamento e à restrição da circulação de correntes marítimas (Bosetti et al., 2011 e 2012; Horodyski et al., 2017). A redução de áreas marinhas rasas modificou as relações ecológicas entre as espécies, e a presença

de rios e drenagens favoreceu o aporte de nutrientes e sua distribuição pela bacia (Horodyski et al., 2017). Com isso, a vida marinha representada pela fauna Malvinocáfrica passou a existir em condições precárias (Bosetti et al., 2012). Sugerimos que o evento Daleje, resultante de transgressões marinhas descritas por House (2002) em outras regiões do planeta, ocorreu de forma distinta na porção leste de Gondwana. Ainda que barreiras geográficas e climáticas tenham limitado as comunicações da Bacia do Paraná (Copper, 1977), outras bacias, como a do Parnaíba, experimentaram a deposição de seus sedimentos sob a influência de posições próximas às costas e com alto teor de matéria orgânica terrígena, durante o intervalo do Devoniano Inicial a Médio (Trindade et al., 2015; Souza et al., 2022).

6.3. O evento Choteč (Emsiano-Eifeliano)

Este evento ocorreu durante o Emsiano-Eifeliano, e foi relatado no sul e centro da Europa (Chlupác e Kukal, 1988; Walliser, 1996; Bábek et al., 2018), Marrocos (Klug et al., 2000) e norte da África (Becker e House, 1994). Não é reconhecido como um evento de extinção significativa, mas apresenta algumas peculiaridades distintas e restritas da fauna, camadas anóxicas e estresses paleoambientais (House, 2002). Através de dados de suscetibilidade magnética, foi possível verificar que houve mudanças bruscas de reversão do nível do mar, quedas rápidas seguidas de momentos de transgressão e diminuição do teor de oxigênio dissolvido nas águas dos mares (Koptíková, 2011 e Bábek et al., 2018).

Na Bacia do Paraná, esse evento foi caracterizado em seus estratos por uma transgressão rápida (Fig.29d) mas com extensão menos significativa quando comparada à transgressão ocorrida no Pragiano-Emsiano (Figura 29b) (Vargas, et al., 2020). Ao final do trecho Tibagi-Telêmaco Borba, a amostra PG-08 aponta essa alteração com a queda significativa dos valores de $Pr/F=1,37$, quando comparado à amostra PG-07, 2,36, sugerindo uma condição mais anóxica. Verificou-se também a diminuição da concentração do somatório de *n*-alcanos de 163,34 mg.g⁻¹

(PG-07) para 107,80 mg.g⁻¹ (PG-08) (Fig. 12b). Há um aumento nos valores das razões V/(V+Ni) da amostra PG-07 para PG-08 (0.60 para 0.78) e da razão V/Ni (de 1.49 para 3.49), reforçando uma anoxia. Além disso, a não detecção de *n*-alquil ciclohexanos, a diminuição dos valores de concentração de $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano de 110,31 μ g.g⁻¹ (PG-07) para 11,65 μ g.g⁻¹ (PG-08), e da concentração de gamacerano de 12,22 μ g.g⁻¹ (PG-07) para 1,34 μ g.g⁻¹ (PG-08), indicaram mudanças nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional (Fig.13), principalmente relacionadas à diminuição da estratificação da coluna d'água, e à mudanças no tipo de matéria orgânica depositada. Esta mudança, foi confirmada pela diminuição dos valores de concentração de cadaleno, TeMN e esteróides triaromáticos, presentes em elevada abundância em matéria orgânica de origem terrígena (Fig.14).

Neste evento, os compostos NSO foram representados pelo aumento de quase dez vezes do percentual de compostos da classe O₂, passando de 3,34 % (PG-07) para 29,03 % (PG-08). Em contraste, a porcentagem de compostos O₁ mudou pouco, variando de 43,72% (PG-07) para 54,82% (PG-08) (Tabela 19). Foi detectado em trabalhos recentes, que rochas geradoras depositadas em um paleoambiente deposicional lacustre-salino eram ricas em compostos da classe O₂ e tinham menos compostos N₁, quando comparadas com aquelas provenientes de paleoambientes deposicionais lacustres-doce, cujos principais precursores foram bactérias e algas (Ji et al., 2022; Yue et al., 2022). Estes resultados foram confirmados no presente trabalho em função da não detecção de compostos da classe N₁ em PG-08 (Fig.15a). As mudanças no paleoambiente deposicional já mencionadas provavelmente reduziram o número de produtores primários da cadeia alimentar, tão importantes para a manutenção da vida dos invertebrados marinhos da fauna Malvinokaffric da Bacia do Paraná, levando a um colapso significativo desses organismos durante esse evento biótico (Bosetti et al., 2012; Sedorko et al., 2019).

6.4. O evento Kačák (Eifeliano – Givetiano)

O evento Kačák foi um evento registrado pela primeira vez na República Tcheca (nomeado após o reconhecimento no Membro Kačák na Formação Srbsko), com uma idade reconhecida na transição do Eifeliano para o Givetiano (Chlupác e Kukal, 1988; House, 1989). Este evento também foi identificado na América do Norte (De Santis e Brett, 2011) e na Bolívia (Troth et al., 2011). Caracteriza-se pela deposição de folhelhos negros, alterações na temperatura da água e no nível de oxidação das águas, levando, conseqüentemente, à extinção de organismos produtores primários (House, 1996b). A datação e identificação deste evento foram verificadas globalmente através de zonas conodontes (House, 1989).

A elevação do nível do mar, que caracterizou o intervalo Eifeliano-Givetiano, foi vivenciada de forma bastante expansiva na Bacia do Paraná (Fig.29e). A anoxia da água do mar decorrente desse evento pode ser observada pela drástica redução dos valores de Pr/F, de 1,37 (PG-08) para 0,19 para PG-09, o menor valor para todo o intervalo estudado (Fig.12b e Tabela 16). As razões de $V/(V+Ni)$ (0.88) e V/Ni (7.35) são os maiores encontrados para todo o intervalo estudado, reforçando a forte anoxia encontrada nesta amostra. Esta crise biótica, possivelmente relacionada ao evento Kačák, foi registrada por todos os biomarcadores, pelos HPA, e pelos compostos NSO avaliados na amostra PG-09. O somatório das concentrações de *n*-alcanos foi a menor entre as amostras ($16,35 \text{ mg.g}^{-1}$), a série de *n*-alquil ciclohexanos não foi detectada (Tabela 17), os valores de concentração do $\alpha\beta$ C₃₀ Hopano diminuíram de $11,65 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (PG-08) para $0,74 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (PG-09), do gamacerano de $1,34 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (PG-08) para $0,10 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (PG-09), e do tetrahydrofenantreno de $0,17 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (PG-08) para $0,05 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (PG-09). Os isômeros de TeMN, cadaleno e esteróides triaromáticos também não foram detectados (Tabela 18). Os compostos das classes O₂ e O₁ foram os únicos detectados na amostra PG-09 (Fig.15a). O percentual da classe O₁ manteve-se praticamente constante quando comparado ao observado

para a amostra PG-08. No entanto, um aumento da porcentagem de compostos de O₂, de 29,03% (PG-08) para 46,38% (PG-09), e a não detecção de classes N₁, corroborou com a hipótese de mudanças severas nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional (Fig.15a).

O Elemento Terra Rara gadolínio (Gd) é considerado, dentre os ETR, um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (Greenwood et al., 1997), e em concentrações mais elevadas pode ser considerado tóxico dependendo do tipo de organismo presente no ambiente (Trapasso et al., 2021). A concentração elevada deste elemento na amostra PG-09 (Fig.17 e Tabela 20) reforça as características de um paleoambiente tóxico para a fauna Malvinocáfrica relictual. O elemento ítrio (Y), identificado apenas neste intervalo (Tabela 21), pode indicar matéria orgânica vinda de lugares distintos, por meios fluviais, que chegaram ao paleoambiente deposicional (Prego et al., 2019), reforçando o avanço do aumento do nível do mar e a influência de águas continentais que conectaram as Bacias Paraná e Parnaíba durante este evento. A presença de anomalia positiva de európio (Eu) (Fig.17) ainda não está muito clara, mas pode ser devido às características redutoras do paleoambiente que durante o metamorfismo dos sedimentos reduziram o európio de Eu³⁺ para Eu²⁺ (MacRae et al. 1992).

O mineral analcime pertencente ao grupo das zeólitas e de origem autigênica, pode estar relacionado a diversos fatores como cinzas vulcânicas em lagos salinos (Surdam & Sheppard, 1978; Boles & Surdam, 1979), e à alteração de argilominerais, feldspatos e feldspatóides (Hay & Sheppard, 2011) gerados em ambientes alcalinos e restritos (Matter & Tucker, 1978). Alguns autores atribuem sua presença às mudanças de salinidade e de alcalinidade no paleoambiente deposicional. No caso em estudo, a presença desse mineral foi detectada apenas na amostra PG-09 (Eifeliano-Givetiano) (Fig.21), indicando a existência de um evento transgressivo e acrescentando características à mudança paleoambiental relacionadas à alcalinidade e salinidade experimentada durante a crise biótica Kačák. A ilita também é um mineral argiloso presente em todas as

amostras estudadas. Apresenta uma tendência de crescimento em zig-zag até o ápice na amostra PG-09 (Fig. 28). Singer e Stoffers (1980), ao estudar a distribuição de minerais de argila em sedimentos de lagos da África Oriental, propuseram que a illita pode ser formada a partir de caulinita se houver disponibilidade adequada de potássio. Na transição do Eifeliano para o Givetiano verificou-se uma crise biótica com características anóxicas, e mudanças de temperatura e de salinidade das águas deste sistema deposicional. Zonas com predominância de illita sobre caulinita podem ser interpretadas como períodos com climas mais secos do que úmidos, baixa percolação do solo e altas taxas de evaporação.

A crise biótica ocorrida durante a transgressão na transição Eifeliano-Givetiano na Bacia do Paraná reduziu a fauna Malvinokaffric de 65 para 8 gêneros foi confirmada por estudos paleontológicos desse intervalo (Bosetti et al., 2011 e 2012; Horodyski et al., 2014). A transgressão ocorrida no evento Kačák, condicionou as conexões marinhas entre as bacias do Paraná e do Parnaíba com a entrada de águas mais quentes e fauna da Bacia do Parnaíba. Este evento pode ter promovido uma dramática mudança ecológica e o desaparecimento da fauna Malvinocáfrica (Grahm et al., 2017).

Além disso, o arraste de sedimentos resultante dessa extensa conexão marítima poderia explicar a detecção de perileno no maior valor de concentração em PG-09 ($1,63 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), entre todas as amostras (Fig. 14a e Tabela 18). A origem do perileno tem sido associada a produtos do metabolismo de vegetais por fungos micorrizas do solo, e com sua deposição e preservação em condições paleoambientais anóxicas (Grice et al., 2007 e 2009; Hossain et al., 2013; Marynoski et al., 2013). Itoh et al. (2012) verificaram a relação entre perileno encontrado em sedimentos lacustres e grãos de escleródio de *Cenococcum geophilum*, através da detecção de 4,9-dihidroxiperileno-3,10-quinona (DHPQ), que foi levado para o lago pelos rios. A dominância dos fungos micorrizas sobre o continente ocorreu muito antes do surgimento das plantas. As primeiras plantas terrestres semelhantes às briófitas apresentavam associações

endofíticas semelhantes às micorrizas vesiculares-arbusculares, mesmo antes da evolução das raízes, e essa associação é observada desde o início do Devoniano (Brundrett, 2002).

6.5. O evento pós-Kačák – Givetiano

Durante o Givetiano ainda ocorreram condições marinhas, permitindo a ligação da Bacia do Paraná com as bacias do Parnaíba e do Amazonas. Essas conexões contribuíram para o transporte de matéria orgânica terrígena da Bacia do Parnaíba para a Bacia do Paraná (Trindade et al., 2015; Serdorko et al., 2021). Na seção Itáytyba (Givetiano), aqui representada pelas amostras IT-05 e IT-06, foi confirmado o aporte de matéria orgânica terrígena através da detecção de TeMN e de altos valores de concentração de cadaleno (Fig.14a). Nesta seção, outro estudo registrou abundância dos gêneros *Haplostigma sp.*, *Palaeostigma sp.*, *Spongiophyton sp.*, bem como restos de vegetais de gêneros indeterminados, que rapidamente se expandiram para as latitudes médias do Gondwana, com características de elementos restritos e endêmicos bem adaptados ao clima frio das latitudes médias e altas (Matsumura et al., 2015). Além disso, após a crise biótica do Eifeliano-Givetiano a migração, favorecida pela entrada de águas mais quentes, trouxe invertebrados marinhos, como o icnofóssil *Phycosiphon*, já identificado na Formação Pimenteiras (Devoniano da Bacia do Parnaíba), Formação Maecuru (Devoniano da Bacia do Amazonas) e também na Ponta Formação Grossa (Devoniano da Bacia do Paraná) (Scheffler et al., 2017; Horodyski et al., 2014).

As amostras IT-05 e IT-06 foram depositadas em condições subóxicas confirmadas pelos altos valores de Pr/F, que variaram de 3,30 (IT-05) a 2,80 (IT-06) (Fig.12b). O aumento progressivo do somatório das concentrações de *n*-alcanos de 16,35 mg.g⁻¹ (PG-09) para 163,85 mg.g⁻¹ (IT-06), e o aumento na abundância relativa de compostos da classe N₁ (Fig.15a) sugerem o restabelecimento de condições mais favoráveis para o desenvolvimento da vida. A fração inorgânica correspondente a esse intervalo mostra valores semiquantitativos de argilominerais semelhantes

aos das seções Praguiana-Ensiana, reforçando este reestabelecimento. No entanto, estudos realizados em fósseis que representavam uma fauna Malvinocáfrica relictual, resultante do evento Kačák, detectaram invertebrados marinhos de fenótipo de tamanho subnormal. Este “Efeito Liliput”, introduzido por Urbernek (1993), reduziu o tamanho dos gêneros sobreviventes de conularídeos, trilobitas, nautilóides e braquiópodes em até 90% (Bosetti et al., 2011; Comniskey, et al., 2016).

Na figura 30 encontra-se o resumo dos principais parâmetros geoquímicos orgânicos e inorgânicos avaliados em amostras da Formação Ponta Grossa. Estes resultados posicionaram os eventos de crises bióticas ocorridos do Eo ao Mesodevoniano na Bacia do Paraná.

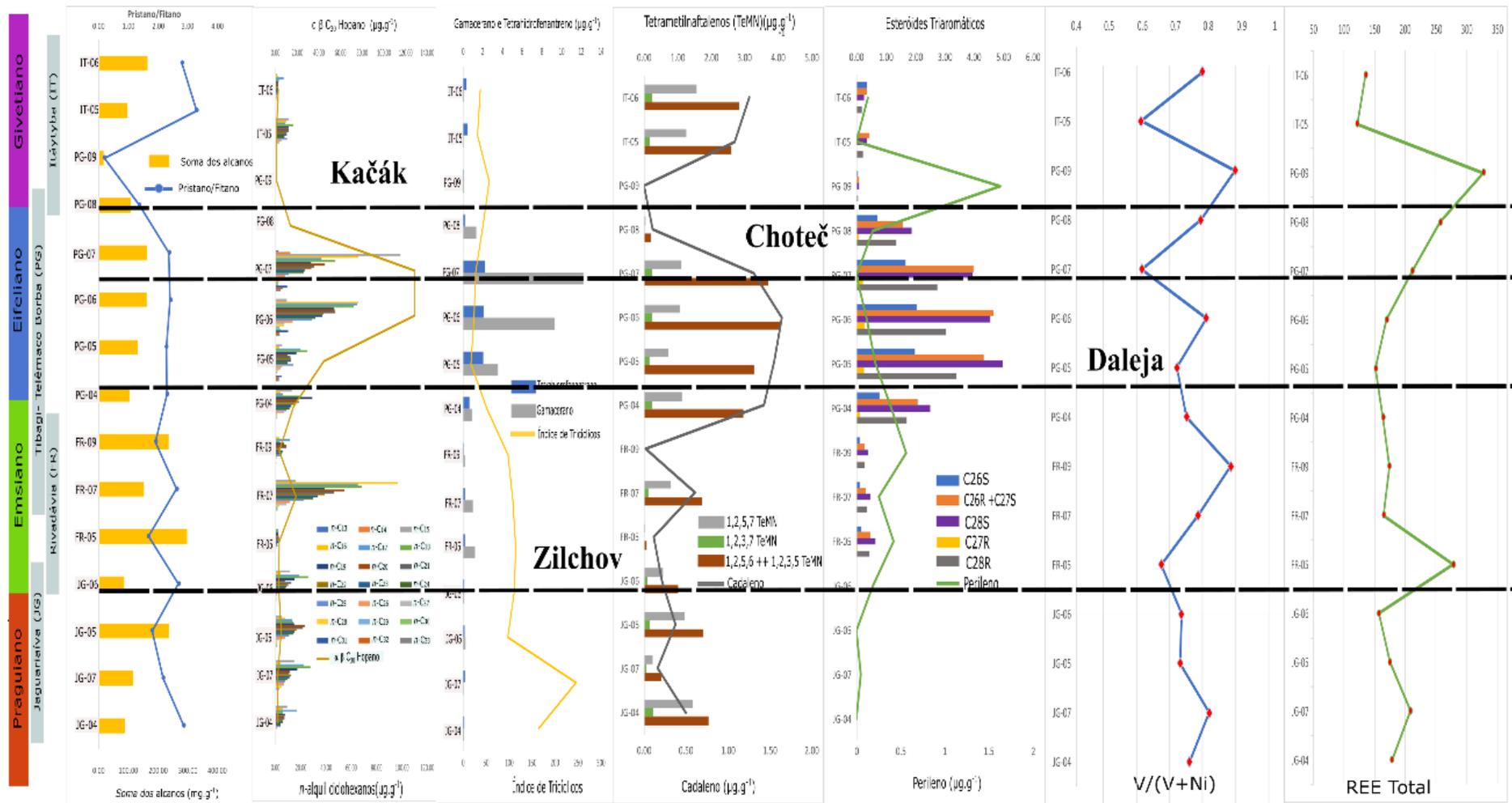


Figura 30. Resumo dos principais resultados que pontuaram o posicionamento dos eventos de crise biótica citados neste estudo

7. CONCLUSÕES

As alterações detectadas nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional da Formação Ponta Grossa (Eo ao Mesodevoniano), Bacia do Paraná (Brasil), foram correlacionadas com as crises bióticas que antecederam o grande evento de extinção do Devoniano (Famenniano-Frasniano), culminando na extinção da fauna Malvinocáfrica. O presente estudo identificou os eventos Zilchov, Daleje, Choteč e Kačák.

- (1) **Evento Zilchov** - Observou-se baixos valores de Pr/F, aumento dos valores do Índice de Tricíclico e dos valores da razão V/Ni entre as amostras, a ocorrência de compostos da classe S₁, como indício de matéria orgânica depositada em condições mais redutoras, corroborando a existência de um paleoambiente deposicional marinho-deltaico. Essa crise biótica foi representada pelo primeiro declínio da fauna Malvinocáfrica.
- (2) **Evento Daleje** – Detectou-se uma diminuição na soma das concentrações de *n*-alcanos, aumento dos valores de Pr/F, aumento de quase cinco vezes nos valores de concentração de $\alpha\beta$ C30 hopano e gamacerano, e um aumento de mais de dez vezes na concentração de tetrahidrofenantreno sugerindo estratificação da coluna de água (águas doces ou de menor salinidade relativa no topo e águas salinas no fundo). Os baixos valores do Índice de Tricíclicos e a presença de cadaleno confirmaram incursões de águas continentais de menor salinidade no paleoambiente deposicional. A alta porcentagem relativa de compostos N₁ detectada pode indicar o aumento da produtividade primária no ambiente levando a deposição de uma mistura de tipos de matéria orgânica de origem terrígena e bacteriana. A análise da fração inorgânica corroborou com os resultados da avaliação orgânica, através da detecção do elemento Tório (Th), correlacionável com material orgânico terrestre. O enxofre (S) foi identificado em todo o

intervalo, mas ganhou destaque nas amostras do intervalo Emsiano-Eifeliano, provavelmente pela atividade de bactérias redutoras de sulfato. A presença de águas estratificadas com diferentes níveis de salinidades e de pH pode estar relacionada à gênese do mineral makatite, presente apenas neste intervalo. A ocorrência do evento Daleje na Bacia do Paraná pode estar relacionada a questões tectônicas, as quais levaram a bacia ao isolamento e à restrição da circulação de correntes. A redução de áreas marinhas rasas modificou as relações ecológicas entre as espécies, levando a vida marinha representada pela fauna Malvinocáfrica a existir em condições precárias.

- (3) **Evento Choteč** - Na Bacia do Paraná, esse evento foi caracterizado por uma transgressão rápida, mas com extensão menos significativa quando comparada à transgressão ocorrida no Pragiano-Emsiano. Observou-se a diminuição dos valores de Pr/F, sugerindo uma condição mais anóxica, e a diminuição da concentração de *n*-alcanos. Além disso, a não detecção de *n*-alquil ciclohexanos e a diminuição dos valores de concentração de α β C30 hopano e de gamacerano indicaram mudanças nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional. Estas mudanças foram relacionadas à diminuição da estratificação da coluna d'água, e à diminuição da entrada de matéria orgânica continental observada pela diminuição dos valores de concentração de cadaleno, TeMN e esteróides triaromáticos. O aumento nos valores das razões V/(V+Ni) e V/Ni, também indicaram uma condição mais anóxica no paleoambiente deposicional. As mudanças detectadas podem ter provocado uma redução na atividade dos produtores primários da cadeia alimentar, tão importantes para a manutenção da vida dos invertebrados marinhos da fauna Malvinokaffric da Bacia do Paraná, levando a um colapso significativo desses organismos durante esse evento biótico
- (4) **Evento Kačák** – Este evento foi vivenciado de forma bastante expansiva na Bacia do Paraná. Foi observada uma drástica redução dos valores de Pr/F e da concentração de todos os

biomarcadores estudados. Os compostos polares das classes O₂ e O₁ foram os únicos detectados neste intervalo, corroborando com a hipótese de mudanças severas nas condições do paleoambiente deposicional. A detecção do elemento ítrio, identificado apenas neste intervalo, assim como a detecção da mais alta concentração do Perileno podem confirmar o aumento do nível do mar e a influência de águas continentais que conectaram as bacias do Paraná e Parnaíba durante este evento.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho, através do uso de uma abordagem multidisciplinar, foi capaz de avaliar geoquimicamente as frações orgânica e inorgânica de amostras de folhelho do intervalo Devoniano da Bacia do Paraná. Este estudo teve como objetivo contribuir para um melhor entendimento das condições físico-químicas do paleoambiente deposicional que proporcionaram o desenvolvimento das crises bióticas já detectadas em outras regiões do planeta Terra. Entretanto, para uma avaliação ainda mais profunda dessas mudanças sugiro as seguintes linhas de pesquisa para trabalhos futuros:

- 1) Análise de isótopo de carbono (δC^{13}) nas amostras de betumem, nas frações de compostos saturado e aromáticos, e também nos compostos biomarcadores individuais. Estas análises tem como objetivo, verificar como as mudanças nas condições físico-químicas do paleoambiente deposicional interferiram no tipo de matéria orgânica depositada durante o Devoniano da Bacia do Paraná.
- 2) Estudo de palinofácies das amostras dos folhelhos, usadas no presente trabalho, e coletadas de forma sistemática dos principais afloramentos da Formação Ponta Grossa. Este estudo complementar as informações sobre o tipo de matéria orgânica e as condições nas quais ela foi depositada.

9. TRABALHOS PUBLICADOS

A caracterização do paleoambiente e das mudanças físico-químicas que refletiram nas crises bióticas durante a deposição dos folhelhos da Formação Ponta Grossa, realizada no presente trabalho, levaram a elaboração de um artigo científico que está em processo de revisão final pela revista *Organic Geochemistry* (com o número de registro: OG-5198). Os resultados preliminares deste trabalho também foram apresentados em 2021 no *International Meeting on Organic Geochemistry* (IMOG) (Rocha et al., 2021, DOI: 10.3997/2214-4609.202134150).

- 1) Abstract do artigo científico sob revisão da revista *Organic Geochemistry* (número de registro: OG-5198)

Detection of Early-Middle Devonian biotic crises in East Gondwana: an organic geochemical approach

Luiza Rodrigues Rocha ^{a*}, Eliane Soares de Souza ^a, Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro ^a, Danielle Mitze Muller Franco ^b, Taynara Covas ^b, Boniek Gontijo Vaz ^b, Georgiana Feitosa da Cruz^a

^aLaboratório de Engenharia e de Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Rodovia Amaral Peixoto km 163, Av. Brennand s/n, CEP: 27925-535, Macaé, Rio de Janeiro, Brasil.

^bLaboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LACEM), Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás (UFG), Campus Samambaia, CEP: 74690-900, Goiânia, Goiás, Brasil.

Abstract

Changes detected in depositional paleoenvironment physicochemical conditions of Ponta Grossa Formation (Early-Middle Devonian), East Gondwana, were correlated with significant biotic crises that preceded the great Devonian extinction event (Frasnian-Famennian), culminating in the extinction of the Malvinokaffric fauna. The present study identified Zilchov, Daleje, Choteč, and Kačák biotic crisis events through geochemical analyses. Fifteen outcrop shale samples were analyzed by well-established geochemical parameters, such as saturated and aromatic biomarkers, and polycyclic aromatic hydrocarbons. Parameter results were correlated to polar compounds distribution, using atmospheric pressure photoionization (APPI) coupled to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS) in positive ionization mode. A decrease in *n*-alkanes sum, $\square\square$ C₃₀ hopane, and gammacerane concentrations were observed at the Pragian-Emsian interval, related to the Zilchov event and the first decline of the Malvinokaffric fauna. At the Late Emsian, a severe change in paleoenvironment depositional conditions was detected by the increase in $\square\square$ C₃₀ hopane, tetrahydrophenanthrene and gammacerane concentration values, suggesting water column stratification. Moreover, tricyclic

index values indicated a change to a more freshwater lacustrine environment, which was confirmed by *n*-alkyl cyclohexanes series occurrence. In addition, high percentages of O₁ and N₁ class compounds indicated that this interval was probably composed of a mixture of bacterial and terrigenous organic matter. These results indicated a large inflow of fresh and continental waters due to a regression, related to the Daleje event. A significant decrease of Pristane/Phytane, *n*-alkanes sum, □□ C₃₀ hopane and gammacerane concentration values was observed, along with the absence of N₁ compounds at the Emsian-Eifelian interval, representing a rapid transgression, corresponding to the Choteč event. At the Eifelian-Givetian interval, the detection of *n*-alkanes and biomarkers low concentration values, low Pristane/Phytane values (anoxia), as well as the non-detection of N₁ class compounds, indicated a great transgression related to the Kačák event.

Keywords: FT-ICR-MS, Saturated and aromatic biomarkers, Kačák event, Perylene, Depositional paleoenvironmental conditions, PAH.

- 2) Resumo expandido de trabalho apresentado no *International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG)* (Rocha et al., 2021, DOI: 10.3997/2214-4609.202134150). 2021.

GEOCHEMICAL EVIDENCE OF KAČÁK EVENT IN EASTERN GONDWANA, PONTA GROSSA FORMATION, PARANÁ BASIN, BRAZIL

Luiza Rodrigues Rocha¹, Eliane Soares de Souza¹ and Hélio J. P. Severiano Ribeiro¹

State University of Northern Fluminense Darcy Ribeiro, Brazil.

Introduction

The Ponta Grossa Formation is one of the sedimentary sequences belonging to the Paraná Basin. Because it is a sedimentary sequence composed of sandstones and shales with relative heterogeneity, the Ponta Grossa Formation subdivisions have been widely discussed over the years. Inside the strata of this formation, in the Eastern portion of the Gondwana continent, occupy the time interval known as Devonian, in which several significant events occurred: like the emergence of Malvinokaffric fauna with unique characteristics, the beginning of the conquest of the continents by superior terrestrial plants, and a global extinction event named Kačák associated with a rise in sea level (Eifelian-Givetian) (Bergamashi, 1999). This event caused drastic changes to the environment, principally with the marine fauna, including alteration in the oxygenation, temperature, and consequently primary production (House, 2002; Marshall et. al, 2007). In the Paraná Basin, this event caused the collapse of the Malvinokaffric shelly fauna (Bossetti et. al, 2013). This present work aims to characterize the organic matter input variation along with the description of the depositional paleoenvironment over the related geological time and the influence of the Kačák event. For this purpose, were conducted GC/MS saturated biomarker analyses of 15 samples, collected from very known outcrops in the stratigraphic interval that goes from the Early to the Middle Devonian. From these analyses were selected 5 representative samples of each Age: Lochkovian, Pragian, Ensian, Eifelian and Givetian.

Results

The samples had a distribution of *n*-alkanes/Hop ranging from C₁₃ to C₃₄ (Fig. 1A). The abundance of low-medium molecular weight *n*-alkanes, especially for the samples of the Lochkovian, Pragian and Ensian, indicated a preferential algal organic matter input. There was a considerable decrease in the relative abundance of all *n*-alkanes for the Eifelian and Givetian samples. This behavior was also observed for the *n*-alkyl cyclohexanes (Fig. 1B). Normal alkyl cyclohexanes are ubiquitous compounds and the similarity of their distribution patterns to *n*-alkanes, in most depositional paleoenvironments, suggests that they have common biotic origins and precursors. In this study, it was also observed a higher abundance of homolog C₁₆ *n*-alkyl cyclohexane in the Lochkovian sample, probably derived from terrestrial material (Ji-Zhou et. al, 1993). However, with the proximity of the Kačák event, there was an increase in the contribution of higher molecular weight *n*-alkyl cyclohexanes (C₃₀ to C₃₂), especially during the Eifelian Age, raising the possibility that the precursor of this

biomarker survived this global extinction event. Concerning to the biomarker diagnostic ratios (Fig. 1C), the high values of the C₃₁Hopane/Hop and 30-Norhopane/Hop, mainly in the Eifelian, indicated the marine paleoenvironmental context with the water anoxia, compatible with the registered maximum flood surface (Bergamashi, 1999). As a confirmation of this event, the gammacerane index indicates that only from the Eifelian Age there was an increasing in the water stratification. The increasing values of the TPP/Dia27 (brackish organisms) from Ensian to Eifelian indicated the entry of freshwater into the system, a shallow marine environment, all these changes pointing to an environmental stress, which could have taken to the extinction of marine species during the Eifelian (Bosetti et al, 2011; Marshall et. al, 2007).

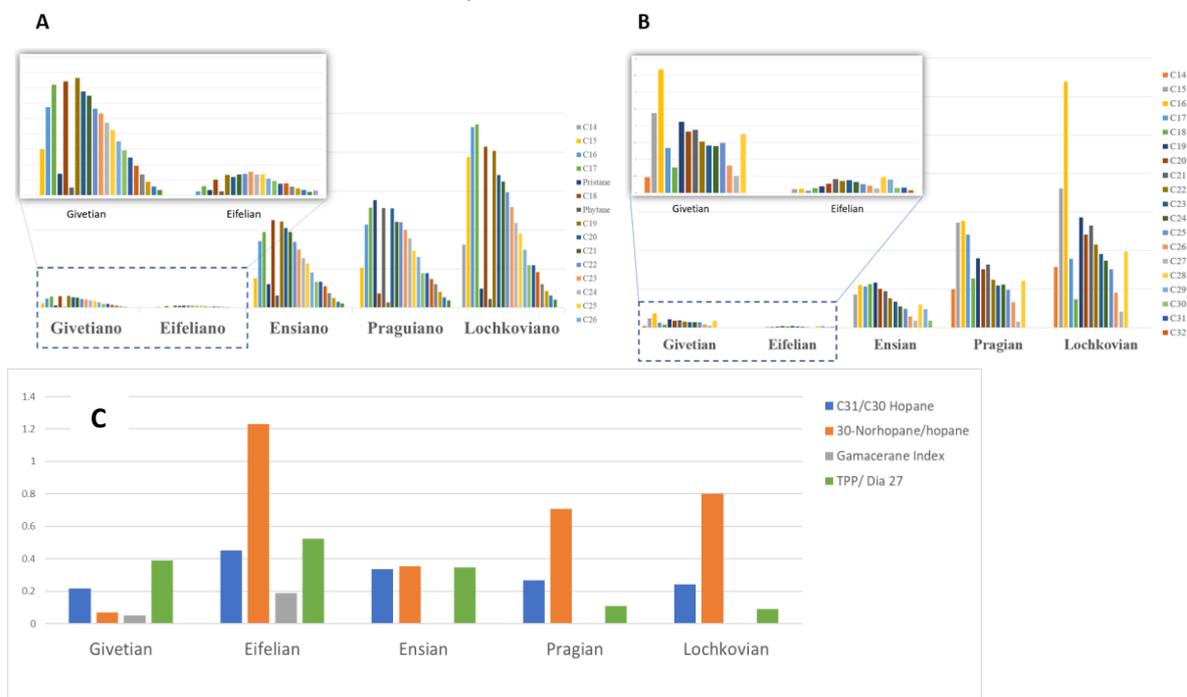


Figure 1: *n*-alkanes/Hopane (A) and *n*-alkyl cyclohexanes/Hopane distributions (B), diagnostic biomarker ratios: C₃₁/Hopane, 30 Norhopane/Hopane, Gammacerane Index and TPP/Dia27 of Lochkovian, Pragian, Ensian, Eifelian and Givetian samples (C).

Conclusions

The differences observed in the geochemical parameter values of the studied samples are related to the variation of organic matter input and to the changes in the paleoenvironmental deposition conditions during the Devonian in the Eastern portion of the Gondwana, Brazil. These changes are possibly related to the latest Eifelian Kačák Event. This event affected a large part of marine species, probably because of a decrease in primary production. However, the recovery of fauna and flora already could be observed in the Givetian. Like the great extinction event that occurred in the Permian, the Kačák event was a landmark of biotic crisis and extinction of the Devonian period and is well registered in the strata of the Paraná Basin in the Eifelian/Givetian interval of Ponta Grossa Formation.

References

Bergamaschi, S., (1999). Análise estratigráfica do Siluro-Devoniano (Formações Furnas e Ponta Grossa) da Sub Bacia de Apucarana, Bacia do Paraná, Brasil. São Paulo. Doctoral Thesis, IG-USP, 167 p.

Bosetti, E. P., Grahn, Y., Horodyski, R. S., Muller, P. M., Breuer, P., & Zabini, C. (2011). An earliest Givetian “Lilliput Effect” in the Paraná Basin, and the collapse of the Malvinokaffric shelly fauna. *Paläontologische zeitschrift*, 85(1), 49-65.

House, M. R. (2002). Strength, timing, setting and cause of mid-Palaeozoic extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1-3), 5-25.

Ji-Zhou, D., Vorkink, W. P., & Lee, M. L. (1993). Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(4), 837-849.

Marshall, J. E. A., Astin, T. R., Brown, J. F., Mark-Kurik, E., & Lazauskiene, J. (2007). Recognizing the Kačák Event in the Devonian terrestrial environment and its implications for understanding land–sea interactions. *Geological Society, London, Special Publications*, 278(1), 133-155.

BIBLIOGRAFIA

- Aguiar, D. V., da Silva, G. L., da Silva, R. R., Júnior, I. M., Gomes, A. D., Mendes, L. A., & Vaz, B. G. (2022). Comprehensive composition and comparison of acidic nitrogen-and oxygen-containing compounds from pre-and post-salt Brazilian crude oil samples by ESI (-) FT-ICR MS. *Fuel*, 326, 125129.
- Aizenshtat, Z. (1973). Perylene and its geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 559-567.
- Akilua, A., Olise, F. S., Akomolafe, A. O., & McCrindle, R. I. (2016). Rare earth element geochemistry of petroleum source rocks from northwestern Niger Delta. *Marine and Petroleum Geology*, 77, pp. 409-417.
- Albariño, L., Dalenz Farjat, Alvarez, L., Hernandez, R., & Pérez Leyton, M. (2002). Las Secuencias Sedimentarias del Devónico en el Subandino Sur y el Chaco. Bolivia y Argentina. *Congresso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*, (pp. 687-748).
- Alexander, R., Bastow, T. P., Kagi, R. I., & Singh, R. K. (1992). Identification of 1,2,2,5-tetramethyltetralin and 1,2,2,3,4-pentamethyltetralin as racemates in petroleum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1712-1714.
- Álvarez, J., Mpodozis, C., Arriagada, C., Astini, R., Morata, D., Salazar, E., & Vervoot, J. D. (2011). Detrital zircons from late Paleozoic accretionary complexes in north-central Chile (28–32 S): possible fingerprints of the Chilenia terrane. *Journal of South America Earth Sciences*, 32(4), 460-476.
- Andrade, S. M., & Camarço, P. N. (1980). Estratigrafia dos sedimentos devonianos do flanco nordeste da Bacia do Paraná. *Congresso Brasileiro de Geologia*, (pp. 2828-2836).
- Aquino Neto, F., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P., & Ourisson, G. (1982). Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters*, 19, pp. 2027-2030.
- Asakawa, Y. (2004). Chemosystematics of the Hepaticae. *Phytochemistry*, 65, 623-669.
- Assine, L. (2001). O Ciclo Devoniano na Bacia do Paraná e correlação com outras bacias Gondwânicas. *Ciência Técnica Petróleo. Seção Exploração de Petróleo*, 20, 55.
- Bábek, O., Famera, M., Simíček, D., Weinerová, H., Hladil, J., & Kalvoda, J. (2018). Sea-level changes vs. organic productivity as controls on Early and Middle Devonian bioevents: Facies-and gamma-ray based sequence-stratigraphic correlation of the Prague Basin, Czech Republic. *Global and Planetary Change*, 160, pp. 75-95.

- Barnes, C. R. (1986). The faunal extinction event near the Ordovician-Silurian boundary: a climatically induced crisis. Em *Global bio-events* (pp. 119-126). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Baxby, M., Patience, R. L., & Bartle, K. D. (1994). The origin and diagenesis of sedimentary organic nitrogen. *Journal of Petroleum Geology*, 17, 211-230.
- Beckmann, B., Flogel, S., Hofmann, P., Schulz, M., & Wagner, T. (2005). Orbital forcing of Cretaceous river discharge in tropical Africa and ocean response. *Nature*, 437, pp. 241-244.
- Bennet, B., & Larter, S. R. (2000). Quantitative separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using silver ion- silica solid-phase extraction. *Analytical Chemistry*, 72(5), 1039-1044.
- Benton, M. J. (2003). *When life nearly died: the greatest mass extinction of all time*. London: Thames & Hudson.
- Bergamaschi, S. (1999). *Análise estratigráfica do Siluro-Devoniano (Formações Fur nas e Ponta Grossa) da sub-bacia de Apucarana, Bacia do Paraná, Brasil*. São Paulo: São Paulo University.
- Bergamashi, S., & Pereira, E. (2001). Caracterização de seqüências deposicionais de 3ª ordem para o Siluro-Devoniano na Sub-bacia de Apucarana, Bacia do Paraná, Brasil. *Ciência Técnica Petróleo, Seção Exploração de Petróleo*, 20(Correlações de Sequencia Paleozóicas Sul-Americanas), 63.
- Berner, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 602-615.
- Boles, J. R., & Surdam, R. C. (1979). Diagenesis of volcanics and stones. *Soc Sed Geol Spec Pul*, 26, pp. 227-242.
- Bordoil, M., Skukla, V. S., Nath, S. C., & Sharma, R. P. (1989). Naturally occurring cadinenes. *Phytochemistry*. *Phytochemistry*, 28, 2007-2037.
- Bosetti, E. P., Grahn, Y., Horodyski, R. S., & Mauller, P. M. (2012). The first recorded decline of the Malvinokaffric Devonian fauna in the Paraná Basin (southern Brazil) and its cause; taphonomic and fossil evidences. *Juornal of South America Earth Sciences*, 37, 228-241.
- Bosetti, E. P., Grahn, Y., Horodyski, R. S., Mendlowicz, P., Breuer, P., & Zabini, C. (2011). An earliest Givetian "Lilliput Effect" in the Parana Basin, and the collapse of the Malvinokaffric shelly fauna. *Paleontologische Zeitschrift*, 85, 49-65.
- Brooks, B. T. (1952). Evidence of Catalytic Action in Petroleum Formation. *Ind Eng, Chem*, 44, pp. 2570-2577.
- Brundrett, M. (2002). Coevolution of roots and mycorrhizas of land plants. *New phytologist*,. *New Phytologist*, 154(2), 275-304.

- Caplan, M. L., & Bustin, R. M. (1999). . Devonian–Carboniferous Hangenberg mass extinction event, widespread organic-rich mudrock and anoxia: causes and consequences. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 148, 187-207.
- Chamley, H. (1989). Clay mineralogy.
- Cheng, Q., Zhang, M., Huang, G., & Zhang. (2019). The contribution of bacteria to organic matter in coal-measure source rocks. *Acta Geochimica* , 38(3), 364-375.
- Chlupáč, I., & Kukul, Z. (1988). Possible global events and the stratigraphy of the Palaeozoic of the Barrandian (Cambrian-Middle Devonian, Czechoslovakia). *Sbornik Geologické Vědecké Geologie*, 83-148.
- Cingolani, C. A., Berry, C. M., Morel, E., & Tomezzoli, R. (2002). Middle Devonian lycopsids from high southern palaeolatitudes of Gondwana (Argentina). *Geological Magazine*, 139, 641-649.
- Comniskey, C. J., Bosetti, E. P., & Horodyski, R. S. (2016). Taphonomic aspects and the Lilliput effect on Devonian discinoids of the Paraná Basin, Apucarana Sub-basin, Brazil. *Gaea- urnal of Geoscience*, 9, 55-64.
- Copper, P. (1977). Paleolatitudes in the Devonian of Brazil and the Frasnian-Famennian mass extinction. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 21(3), 165-207.
- Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J. M., & de Leeuw, J. W. (1995). Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1895-1900.
- Dana, J. (1983). *Manual de mineralogia*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos .
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R., Brassell, S. C., & Eglinton, G. (1978). Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, pp. 216-222.
- do Campo, M., Bauluz, B., Del Papa, C., White, T., Yuste, A., & Maayo, M. J. (2018). Evidence of cyclic climatic changes recorded in clay mineral assemblages from a continental Paleocene-Eocene sequence, northwestern Argentina. *Sedimentary Geology*, pp. 44-57.
- Dong, J.-Z., Vorkink, W. P., & Lee, M. L. (1993). Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 837-849.
- Dou, Y., Yang, S., Liu, Z., Clift, P. D., Shi, X., Yu, H., & Berne, S. (2010). Provenance discrimination of siliciclastic sediments in the middle Okinawa Trough since 30 ka: constraints from rare earth element compositions. *Marine Geology*, 275, pp. 212-220.

- Ernst, R. E., Rodygin, S. S., & Grinev, O. M. (2020). Age correlation of Large Igneous Provinces with Devonian biotic crises. *Global and Planetary Change*, 185, p. 103097.
- Fagel, N. (2007). Clay minerals, deep circulation and climate. *Developments in marine geology*, pp. 139-184.
- Figueredo, M. H. (1995). Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. *Boletim IG-USP*, 16, pp. 15-31.
- Fryer, B. J. (1977). Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, pp. 361-367.
- Fulfaro, V., & Landim, P. (1976). Stratigraphic sequences of the intracratonic Paraná Basin. *Newsletter on Stratigraphy*, 150-168.
- Gallaraga, F., Reategui, K., Martinez, A., Martínez, M., Llamas, J. F., & Marquez, G. (2008). V/Ni ratio as a parameter in paleoenvironmental characterization of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal Petroleum Science Eng*, 61(1), pp. 9-14.
- García-Alcalde, J. L. (1997). North Gondwanan Emsian events. *Episodes Journal of Internacional Geosciences*, 20, 241-246.
- Gerrienne, P., Bergamashi, S., Pereira, E., Rodrigues, C. M., & Steemans, P. (2001). An Early Devonian Flora, including Cooksonia, from the Paraná Basin (Brazil). *Review of Paleobotany and Palinology*, 116(1), 19-38.
- Gibson, T. G., Bybell, L. M., & Mason, D. B. (2000). Stratigraphic and climatic implications of clay mineral changes around the Paleocene/Eocene boundary of the northeastern US margin. *Sedimentary Geology*, 134, pp. 65-92.
- Gonçalves, D. F., Rossetti, D. F., Truckenbrodt, W., & Mendes, A. C. (2006). Argilominerais da Formação Codó, Bacia do Grajaú, NE do Brasil. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 13, pp. 59-75.
- Grahn, Y., Horodyski, R. S., Mauller, P. M., Ghilardi, R. P., & Carbonaro, F. A. (2017). A marine connection between Parnaíba and Paraná basins during the Eifelian/Givetian transition: review and new data. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 19, 357-366.
- Grahn, Y., Mendloicz Mauller, P., Breuer, P., Bosetti, E. P., Bergamashi, S., & Pereira, E. (2010). The Furnas/Ponta Grossa contact and the age of the lowermost Ponta Grossa Formation in the Apucarana Sub-basin (Paraná Basin, Brazil): integrated palynological age determination. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 13, 89-102.
- Greenwood, A., Norman, N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterorth-Heinemann.

- Grice, K., Hong, L., Pia, A., Muhammad, A., Christian, H., Paul, G., . . . Dodson, J. (2009). New Insights into the Origin of Perylene in Geological Samples. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 6531-6543.
- Grice, K., Nabbefeld, B., & Maslen, E. (2007). Source and significance of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments (Hovea-3 well, Perth Basin, Western Australia) spanning the Permian–Triassic boundary. *Organic Geochemistry*, 38(11), 1795-1803.
- Grim, R. E. (1968). *Clay Mineralogy*. New York: Mc-Graw Hill.
- Grotzinger, J., & Jordan, T. (2013). *Para Entender a Terra*. Bookman.
- Gschwend, P. M., Chen, P. H., & Hites, R. A. (1983). On the formation of perylene in recent sediments: kinetic models. *Geochimica et cosmochimica acta*, 47, pp. 2115-2119.
- Gschwend, P. M., Chen, P. H., & Hites, R. A. (1983). On the formation of perylene in recent sediments: kinetic models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 2115-2119.
- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral. Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clays minerals*, pp. 255-256.
- Haq, B. U., & Schutter, S. R. (2008). A chronology of Paleozoic sea-level changes. *Science*, 322, 64-68.
- Hay, R. L., & Sheppard, R. A. (2011). Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview. *Rev Mineral Geochemistry*, 45, pp. 217-234.
- Holanda, W., dos Santos, A. C., Bertolino, L. C., Bergamashi, S., Rodrigues, R., da Costa, D. F., & Jones, C. M. (2019).). Paleoenvironmental, paleoclimatic and stratigraphic implications of the mineralogical content of the Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 94, p. 102243.
- Horodyski, R. S., Holz, M., Grahn, Y., & Bosetti, E. P. (2014). Remarks on sequence stratigraphy and taphonomy of the Malvinokaffric shelly fauna during the KACÁK Event in the Apucarana Sub-basin (Paraná Basin), Brazil. *Internacional Journal of Earth Sciences*, 103, 367-380.
- Hossain, H. Z., Sampei, Y., & Roser, B. P. (2013).). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in late Eocene to early Pleistocene mudstones of the Sylhet succession, NE Bengal Basin, Bangladesh: Implications for source and paleoclimate conditions during Himalayan uplift. *Organic Geochemistry*, 56, 25-39.
- House, M. R. (1989). Analysis of mid-Palaeozoic extinctions. *Bulletin de la Societe' Belge de Geologie*, 99-107.

- House, M. R. (1996). Juvenile goniatite survival strategies following Devonian extinction events. *Geological Society London, Special Publications*, 163-18.
- House, M. R. (1996b). The Middle Devonian KACÁK. *Proc Ussher Soc*, 79-84.
- House, M. R. (2002). Strength, timing, setting and cause of mid-Palaeozoic extinctions. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 181, 5-25.
- Huba, A. K., Huba, K., & Gardinali, P. R. (2016). Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms. *Science of the Total Environment*, 568, 1018-1025.
- Hunt, J. M. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York: Freeman and Co.
- Itoh, N., Sakagami, N., Torimura, M., & Watanabe, M. (2012). Perylene in Lake Biwa sediments originating from *Cenococcum geophilum* in its catchment area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95, 241-251.
- Ji, H., Li, S., Zhang, H., Pang, X., Zhou, Y., & Xang, L. (2021). Molecular characterization of NSO compounds and paleoenvironment implication for saline lacustrine oil sands by positive-ion mass spectrometry coupled with Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *ACS omega*, 25680-25691.
- Kaiho, K., Miura, M., Tezuka, M., Hayashi, N., Jones, D. S., Oikawa, K., . . . Che, Z.-Q. (2021).). Coronene, mercury, and biomarker data support a link between extinction magnitude and volcanic intensity in the Late Devonian. *Global and Planetary Change*, 199, p. 103425.
- Kálmán, F. K., Woods, M., Caravan, P., Jurek, P., Spiller, M., Tircsó, G., . . . Sherry, A. D. (2007). Potentiometric and relaxometric properties of a gadolinium-based MRI contrast agent for sensing tissue pH. *Inorganic Chemistry*, 46, pp. 5260-5270.
- Kebarle, P., & Verkerk, U. H. (2009). Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass spectrometry reviews*, 28, pp. 898-917.
- Keller, W. D. (1970). Environmental aspects of clay minerals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 40, pp. 798-813.
- Klug, C., Korn, D., & Reisdorf, A. (2000). Ammonoid and conodont stratigraphy of late Emsian to early Eifelian (Devonian) at the Jebel Ouaouilal (near Taouz, Morocco). *Tray. Inst. Sci. Rabat Sér*, 20, 45-56.
- Kolaczkoska, E., Slougui, N. E., Watts, D. S., Maruca, R. E., & Moldowan, J. M. (1990). Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry*, 16(4-6), pp. 1033-1038.

- Kritsananuwat, R., Sahoo, S. K., Fukushi, M., & Chanyotha, S. (2015). Distribution of rare earth elements, thorium and uranium in Gulf of Thailand's sediments. *Environmental Earth Sciences*, 73, pp. 3361-3374.
- Lewan, M. (1984). Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. . 2231-2238.
- Mackenzie, A. S., Brassell, S. C., Eglinton, G., & Maxwell, J. R. (1982). Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, pp. 491-504.
- MacRae, N. D., Nesbitt, H. W., & Kronberg, B. I. (1992). Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 109, pp. 585-591.
- Manteneso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C. D., & Brito Neves, B. D. (2004). *Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*.
- Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., Emmett, M. R., Rodgers, R. P., Blakney, G. T., & Nilsson, C. L. (2007). Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance: State of the Art. *European Journal of Mass Spectrometry*, pp. 57-59.
- Marshall, J. E. (2016). Palynological calibration of Devonian events at near-polar palaeolatitudes in the Falkland Islands, South Atlantic. *Geological Society*, 423(1), 25-44.
- Martins, L. L., Schultz, H. M., Ribeiro, H. P., do Nascimento, C. A., de Souza, E. S., & da Cruz, G. F. (2020). Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Organic Geochemistry*, 140, 103958.
- Marynoski, L., Smolarek, J., Bechtel, A., Philippe, M., Kurkiewicz, S., & Simineit, B. R. (2013). Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. *Organic Geochemistry*, 59, 143-151.
- Matsumura, W. M., Ianuzi, R., & Bosetti, E. P. (2015). Middle Devonian herbaceous lycopsid Haplostigma from the Paraná Basin, Brazil: taxonomy, biostratigraphy and phytogeography. *Geobios*, 48, 397-415.
- Matter, A., & Tucker, M. E. (1978). *Modern and Ancient Lake Sediments: International Association Sedimentology* (Vol. 2). (B. S. Publication, Ed.) Special Publication.
- McLennan, S. M. (1982). On the geochemical evolution of sedimentary rocks. *Chemical Geology*, pp. 335-350.
- McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Gechemistry, Geophysics, Geosystems*, 2.
- Mello, M. R., Telnaes, N., & Maxwell, J. R. (1995). The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and

- paleoenvironmental assessment. (A. A. Geologist, Ed.) *Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks*, 233-272.
- Mello, M. R., Telnares, N., Gaglione, P. C., Chicarelli, M. I., Brassel, S. C., & Maxwell, J. R. (1988). Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*, 13, 31-45.
- Melo, J. H. (1988). The malvinokaffric realm in the Devonian of Brazil. In: McMillan, N.J et al. *Devonian of the World* (pp. 669-703). Soe. Petrol. Geol.
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Springer Science & Business Media.
- Milani, E. J., Rangel, H. D., Bueno, G. V., Stica, J. M., Winter, W. R., Caixeta, J. M., & Neto, O. P. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15, 265-287.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1997). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford: University Press, Oxford.
- Munksgaard, N. C., Lim, K., & Parry, D. L. (2003). Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments. *Estuar Coast Shelf Sciences*, 57, pp. 399-409.
- Niu, Q., Wang, J., Cao, C., Cheng, Z., Zhu, Y., Wen, W., . . . Ronsse, F. (2021). Comparative study of different algae pyrolysis using photoionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and applied Pyrolyses*, 105068.
- Noetinger, S. (2010). Middle-Upper Devonian palynoflora from the Tonono x-1 borehole, Salta province, northwestern Argentina. *Ameghiana*, 47, 165-184.
- Penn-Clarke, C. R. (2019). The Malvinokaffric Realm in the Early-Middle Devonian of South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 158.
- Peters, K. E., Walters, C. C., & Moldowan, J. M. (2005). *The biomarker guide* (Vol. Volume 1). Cambridge Univerty Press.
- Piper, D. Z. (1974). Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chemical Geology*, 14, pp. 285-304.
- Piper, D. Z., & Bau, M. (2013). Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, pp. 69-83.
- Prego, R., Brito, P., Álvarez-Vázquez, M. A., & Caetano, M. (2019). Lanthanides and yttrium in the sediments of the lower Minho River (NW Iberian Peninsula): imprint of tributaries. *Journal of soils ans sediments*, pp. 2558-2569.
- Purcell, J. M., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2006). . Atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron

- resonance mass spectrometry for complex mixture analysis. *Analytical Chemistry*, 78, pp. 5906-5912.
- Radke, M., RullKotter, J., & Vriend, S. P. (1994). Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: source and maturation effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3675-3689.
- Raja Gabaglia, G. P., & Milani, E. J. (1990). Origem e evolução de bacias sedimentares. *Petrobras*.
- Randive, K., Kumar, J. V., Bhondwe, A., & Lanjewar, S. (2014). Understanding the behaviour of rare earth elements in minerals and rocks. *Gondwana Geology Magazine*, 29, p. 1.
- Raup, D., & Sepkoski Jr, J. (1982). Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science (American Association for the Advancement of Science)*, 215, 1501-1503.
- Riediger, C. L., Fowler, M. G., Brooks, P., Wand, L., & Snowdon, R. (1990). Triassic oils and potential Mesozoic source rocks, Peace River arch area, western Canada Basin. *Organic Geochemistry*, 16, pp. 295-305.
- Rocha, F. F. (1993). *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na baciasedimentar de Aveiro*. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro.
- Rocha, F., Martins, V., Jouanneau, J. M., Weber, O., & Gomes, C. (2006). . A 5000- years hystory of climate change based on variation in the composition of the clay fraction from oceanic sediments off Galicia. *Clay Science*, pp. 205-210.
- Rocha, Y. S., Pereira, R. C., & Graciano Filho, J. M. (2019). Petroleomics: fundamentos and application on the geochemical assessment of crude oil and source rock samples. *Anuário do Instituto de Geociências*, 42, pp. 196-208.
- Rocha, Y. S., Pereira, R. C., & Mendonça Filho, J. G. (2018b). Geochemical characterization of lacustrine and marine oils from of-shore Brazilian sedimentary basins using negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FTICR- -MS). *Organic Geochemistry*, pp. 29-45.
- Rodrigues, M. C., Pereira, E., & Bergamashi, S. (1989). Ocorrência de Psilophytales na Formação Furnas, borda leste da Bacia do Paraná. *Boletim IG-USP Special Publication*, 7, 35-43.
- Ronov, A. B. (1967). Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem Int*, 4, pp. 1-17.
- Rosental, S. (2008). *Terras raras*. CETEM/MCTI.

- Roy, D. K., & Roser, B. P. (2013). Climatic control on the composition of Carboniferous–Permian Gondwana sediments, Khalaspir basin, Bangladesh. *Gondwana Research*, 23, pp. 1163-1171.
- Scheffler, M., Santos, S., Francisco, A., & Bosetti, E. P. (2017). Sobre os Equinodermos Devonianos da Bacia do Paraná: Mudanças Faunísticas e Implicações para a Utilidade Bioestratigráfica. *Anuario do Instituto de Geociências*, 40.
- Sedorko, D., Netto, R. G., & Horodyski, R. S. (2019). Tracking Silurian-Devonian events and paleobathymetric curves by ichnologic and taphonomic analyzes in the southwestern Gondwana. *Global and Planetary Change*, 179, pp. 43-56.
- Sheppard, R. A., Gude, A. J., & Hay, R. L. (1970). Makatite, a new hydrous sodium silicate mineral from Lake Magadi, Kenya. *American Mineralogist*, 55, pp. 358-366.
- Sherry, A. D., Caravan, P., & Lenkinski, R. E. (2009). Primer on gadolinium chemistry. *Journal Magn Reson. Imaging*, 30, pp. 1240-1248.
- Sholkovitz, E. R. (1992). Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planetary Science Letters*, pp. 77-84.
- Singer, A., & Stoffers, P. (1980). Clay mineral diagenesis in two east African lake sediments. *Clay Minerals*, 15, pp. 291-307.
- Sneller, F. E., Kalf, D. F., Weltie, L., & van Wezel, A. P. (2000). Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs). *Report No. RIVM 601501011 National Institute of Public Health and Environment Bilthoven*.
- Souza, I. M., Zambrano, E. R., de Souza, E. S., Parra, C. J., Ribeiro, H. J., Cerqueira, J. R., & de Souza Queiroz, A. F. (2022). Biomarkers and PAH chemostratigraphy in the study of the Frasnian anoxic event in the Pimenteiras Formation outcrop of the Parnaíba Basin, Brazil. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 598, 111033.
- Surdam, R. C., & Sheppard, R. A. (1978). *Zeolites in saline,alkaline-lake deposits. In: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. New York: Pergamon Press.
- Suzuki, K. I., Saito, K., Kawaguchi, A., Okuda, S., & Komagata, K. (1981). Occurrence of ω -cyclohexyl fatty acids in *Curtobacterium pusillum* strains. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 27(3), pp. 261-266.
- Tanner, L., Lucas, S., & Chapman, M. (2004). Assessing the record and causes of Late Triassic extinctions. *Earth-sciences Reviews*, 65(1), 103-139.

- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the Geochemical record preserved in sedimentary rocks*. London: Blackwell.
- Thiry, M. (2000). Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews*, 49, pp. 201-221.
- Tissot, P. B., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-verlag, .
- Trapasso, G., Chiesa, S., Freitas, R., & Pereira, E. (2021). What do we know about the ecotoxicological implications of the rare earth element gadolinium in aquatic ecosystems? *Science of the Total Environment*, p. 146273.
- Trindade, V. F., de Araújo Carvalho, M., & Borghi, L. (2015). Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Palaeoenvironmental implications. *Journal of South America Earth Sciences*, 62, 164-175.
- Troth, I., Marschall, J. A., Racey, A., & Becker, R. T. (2011). Devonian sea level change in Bolivia: A high palaeolatitude biostratigraphical calibration of the global sea-level curve. *Paleontology, Paleoclimatology, Paleoecology*, 304, 3-20.
- Urbernek, A. (1993). Biotic crises in the history of Upper Silurian graptoloids: a palaeobiological model. *Historical Biology*, 7(1), 29-50.
- Uriz, N. J., Cingolani, C. A., Basei, M. S., Blanco, G., Abre, P., Portillo, N. S., & Siccardi, A. (2016). Provenance and paleogeography of the Devonian Durazno Group, southern Paraná Basin in Uruguay. *Journal of South America Earth Sciences*, 66, 248-267.
- van Aarssen, B. K., Cox, H. C., Hoogendoon, P., & De Leeuw, J. W. (1990). A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 3021-3031.
- Vargas, M. R., da Silveira, A. S., Bressane, A., D'Avilla, R. F., Faccion, J. E., & Paim, P. S. (2020). The Devonian of the Paraná Basin, Brazil: Sequence stratigraphy, paleogeography, and SW Gondwana interregional correlations. *Sedimentary Geology*, 408, 105768.
- Varnosfaderany, M. N., Bakhtiari, A. R., Gu, Z., & Chu, G. (2014). Perylene as an indicator of land-based plant biomarkers in the southwest Caspian Sea. *Marine pollution bulletin*, 80(1-2), 124-131.
- Velde, B. (1995). *Composition and mineralogy of clay minerals. In: Origin and mineralogy of clays*. Berlin, Heidelberg: Springer.

- Walliser, O. H. (1996). Global Events in the Devonian and Carboniferous. Em *Global Events and Event Stratigraphy in Phanerozoic* (pp. 225-250). Verlag, Berlin: Springer.
- Wan, Z., Li, S., Pang, X., Dong, Y., Wang, Z., Chen, X., & Shi, Q. (2017). Characteristics and geochemical significance of heteroatom compounds in terrestrial oils by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 111, 34-55.
- Waples, D. W., & Machihara, T. (1991). *Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes*. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologist.
- Watson, J. T., & Sparkman, O. D. (2007). *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation* (4th ed.). West Sussex: John Wiley & Sons.
- Yolkin, E. A., Kim, A. I., Weddige, K., Talent, J. A., & House, M. R. (2000). The basal Emsian GSSP in Zinzil'ban Gorge, Uzbekistan. *Zinzil'ban Gorge Uzbekistan Cour Forch inst. Senckenb*, 225, 17-24.
- Yolkin, E. A., Weddige, K., Izokh, N. G., & Erina, M. V. (1994). New Emsian conodont zonation (lower Devonian). *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 168, 139-157.
- Yue, H., Vieth-Hillebrand, A., Yang, S., Schulz, H. M., Horsfield, B., & Poetz, S. (2022). The retention of precursor biotic signatures in the organonitrogen and organooxygen compounds of immature fine-grained sedimentary rocks. *Internacional Journal of Coal Geology*, 104039.
- Zabini, C., Holz, M., Bosetti, E. P., Matsumura, W. K., & Horodyski, R. S. (2012).). Sequence stratigraphy and taphonomic signatures of marine invertebrates: a Devonian (Pragian/Eifelian) example of the Paraná Basin, Brazil. *Journal of South America Earth Sciences*, 33(1), 8-20.

APÊNDICE I – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS N-ALCANOS E BIOMARCADORES

- 1) A quantificação de *n*-alcanos e isoprenóides em amostras de fração saturada foi realizada pelo padrão interno 5 α -androstano adicionado às amostras, de acordo com a Equação 1:

$$C \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Área do analito} \times \text{Concentração SI (mg. [mL]}^{-1}\text{)} \times \text{Volume SI(mL)}}{\text{Área SI} \times \text{Massa da amostra (g)}} \text{ (Eq. 1)}$$

Onde:

Analito de área: área do cromatograma de *n*-alcanos e isoprenóides individuais

Concentração SI: 0,02 mg.mL⁻¹

Volume SI: 0,001 mL de 5 α -androstano injetado

Área SI: área do cromatograma de 5 α -androstano

Amostra de massa: 0,00001 g de betume injetado

- 2) A quantificação dos compostos saturados e aromáticos foi realizada a partir da relação entre a área do pico do analito e as concentrações do padrão externo por meio de curvas analíticas (Equação 2 e Figura S1).

$$C \text{ (}\mu\text{g.g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Analito de concentração (}\mu\text{g. [mL]}^{-1}\text{)} \times \text{Volume da fração (mL)}}{\text{Amostra de massa (g)}} \text{ (Eq. 2)}$$

Onde,

Analito de concentração: Concentração saturada e aromática por padrão externo

Volume da fração (mL): fração de volume saturado ou aromático injetado

Amostra de massa: massa de betume usada em cromatografia líquida (~ 0,036-0,058 g).

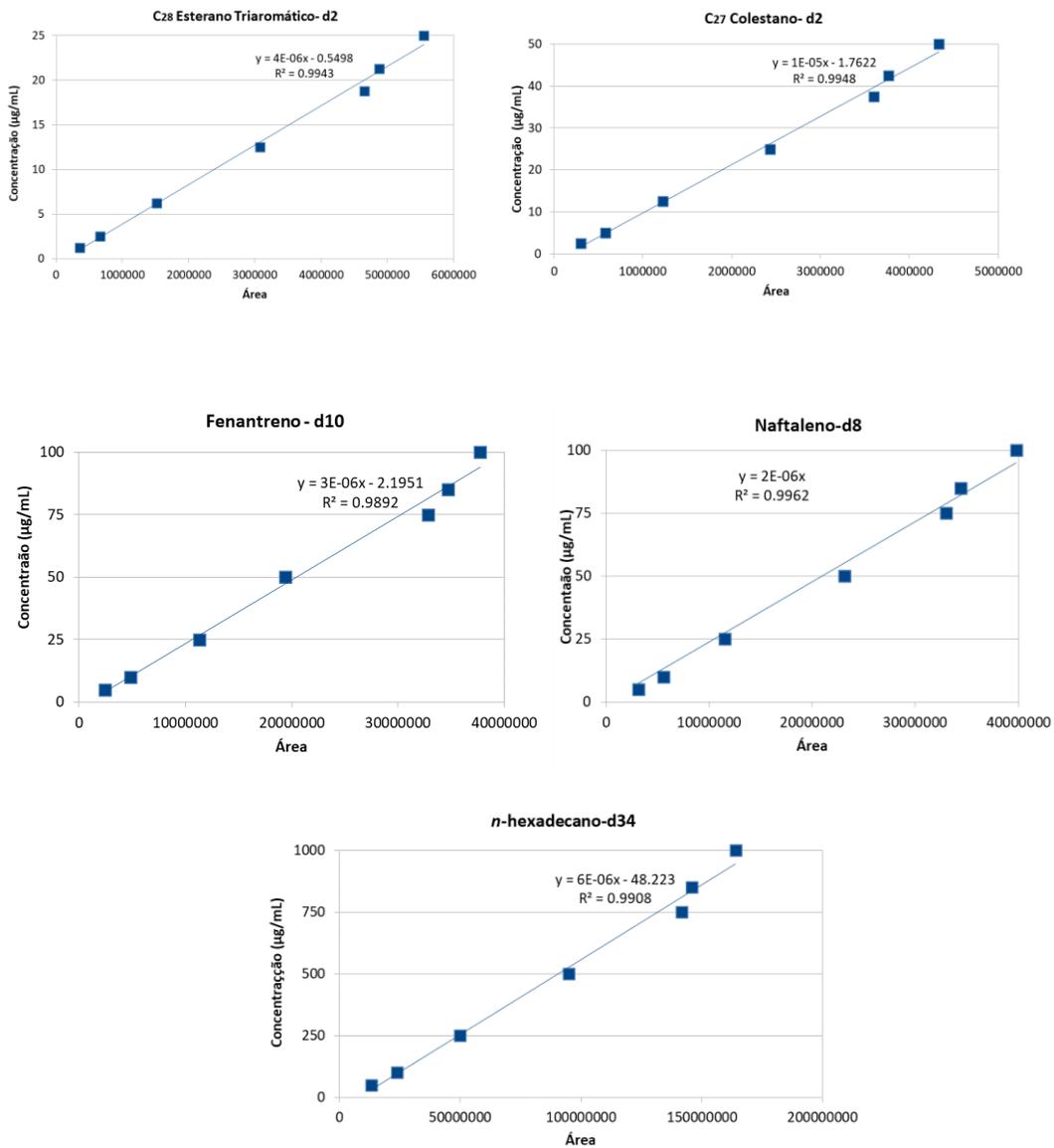
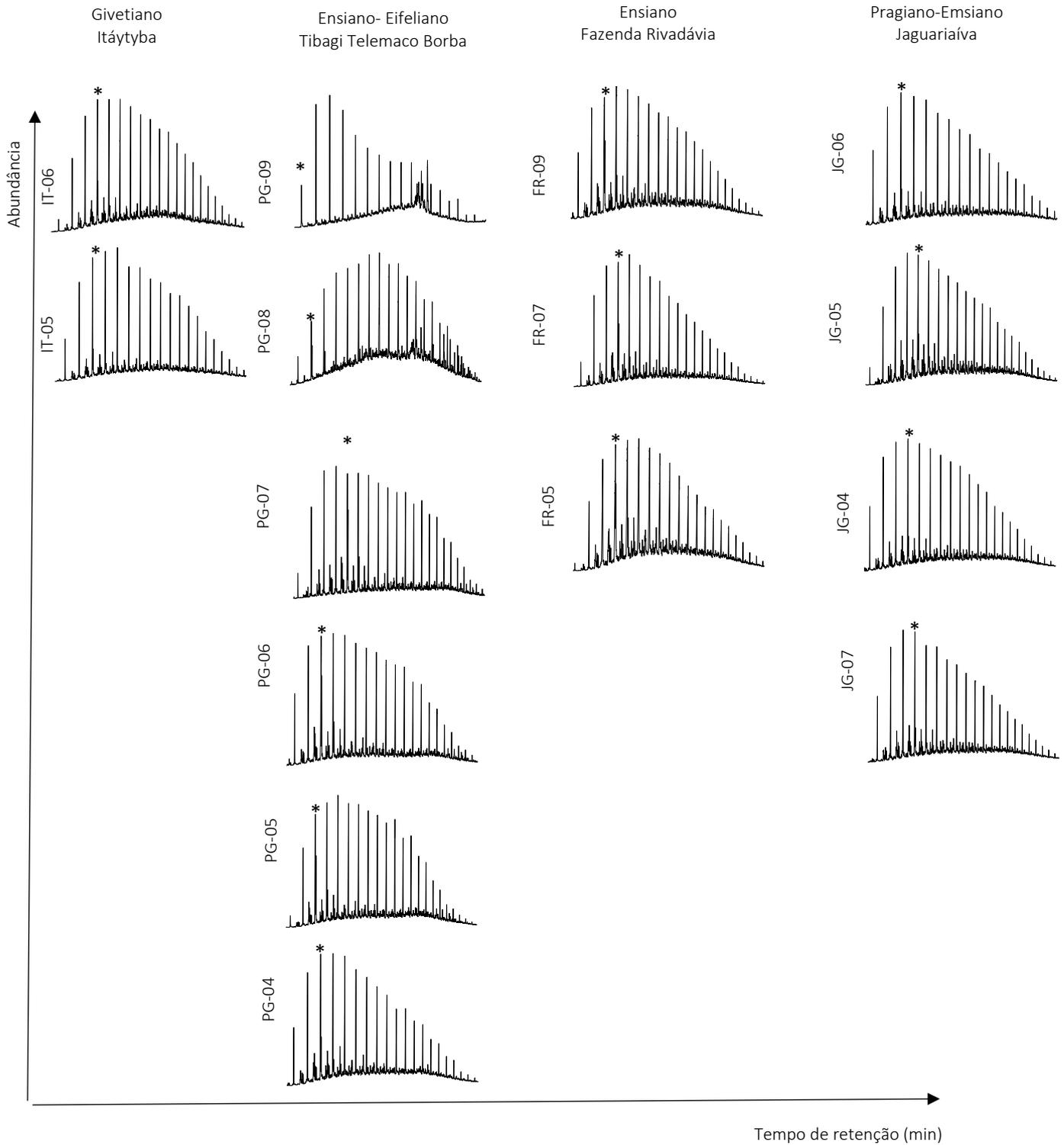
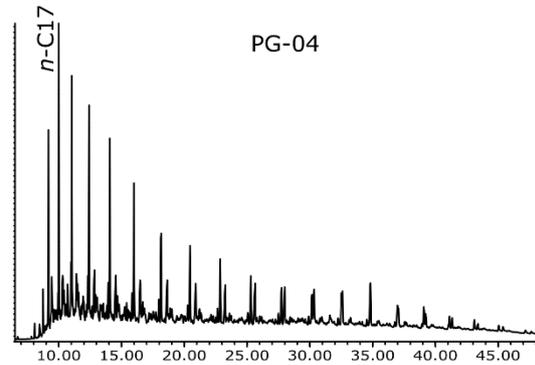
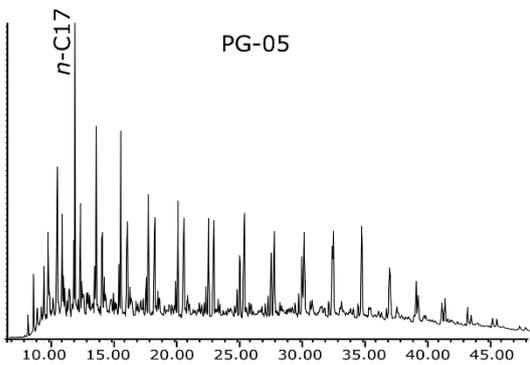
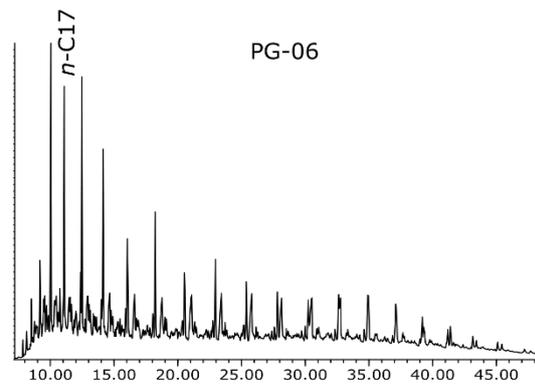
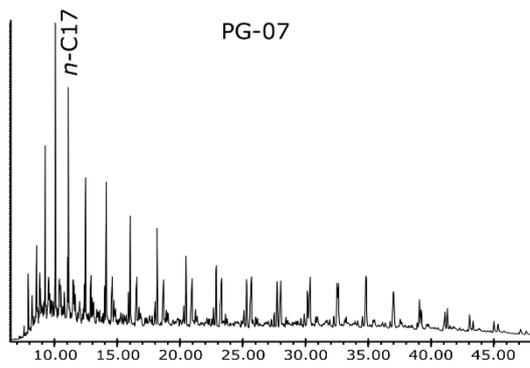
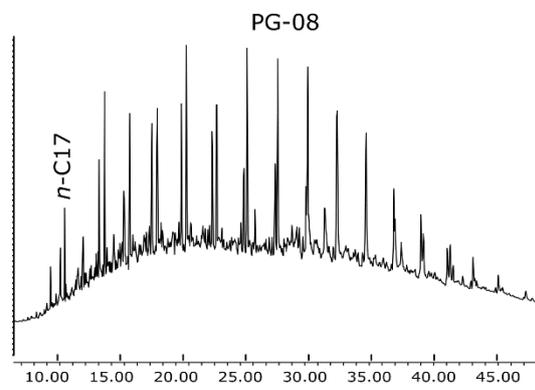
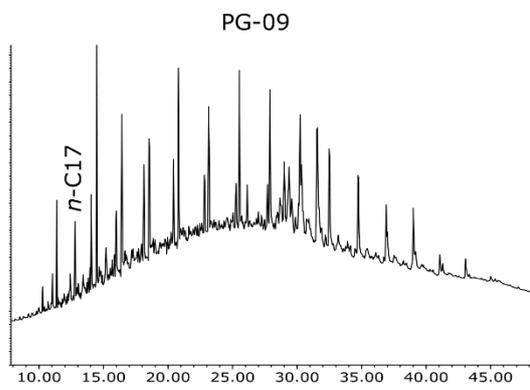
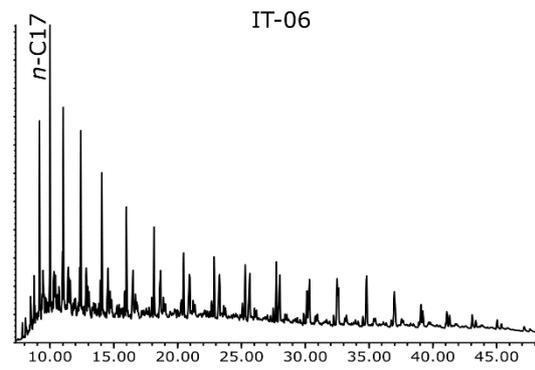
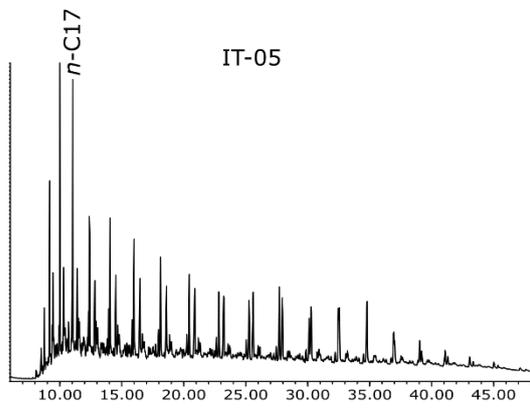


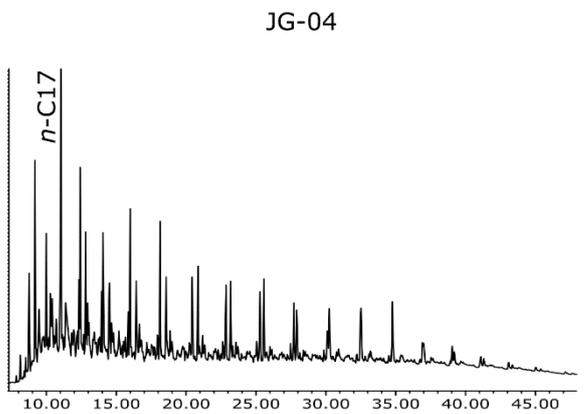
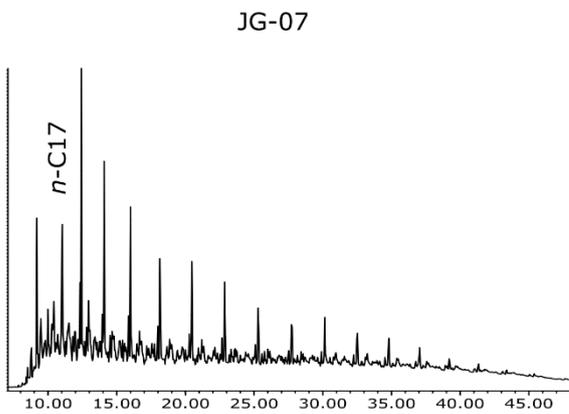
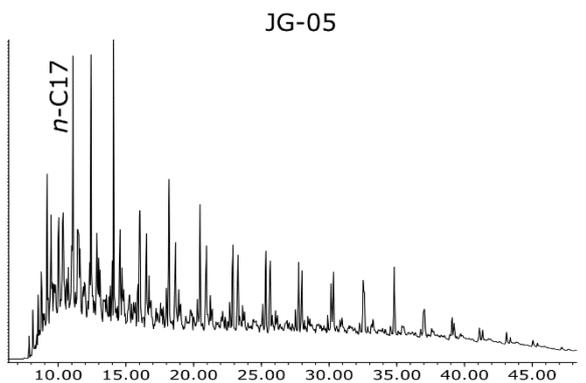
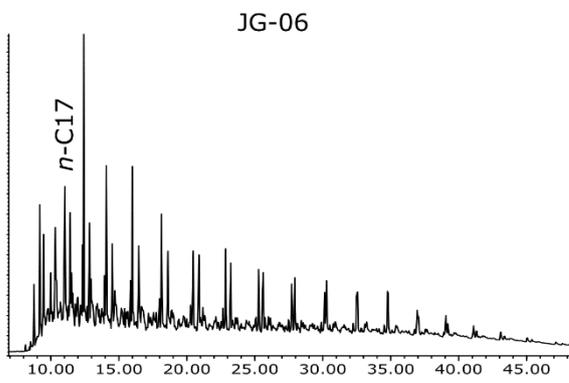
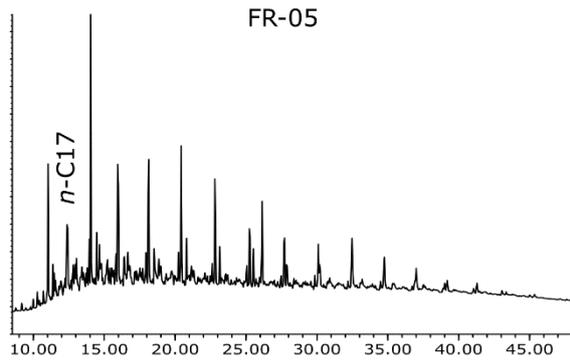
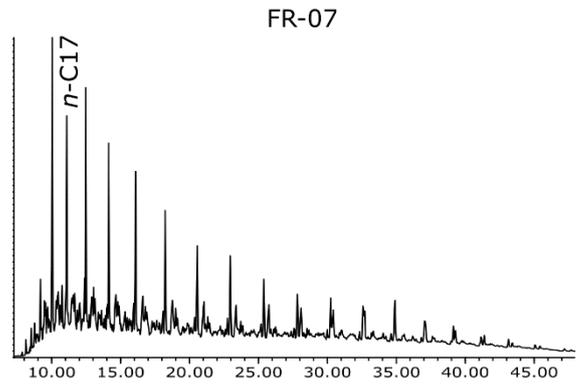
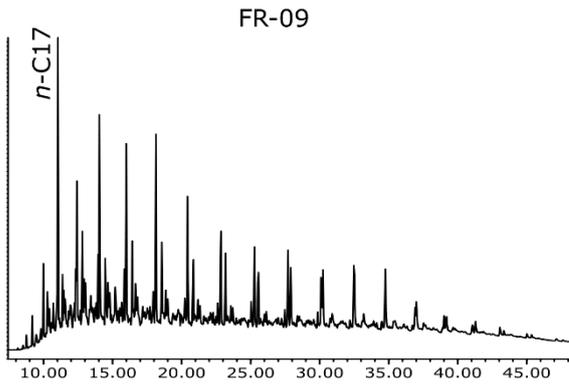
Fig. 1. Curvas analíticas de C28 triarômático esterano-d2, C27 colestano-d2, fenantreno-d10, naftaleno-d8 e n-hexadecano-d34.

APÊNDICE II – CROMATOGRAMAS GC/FID

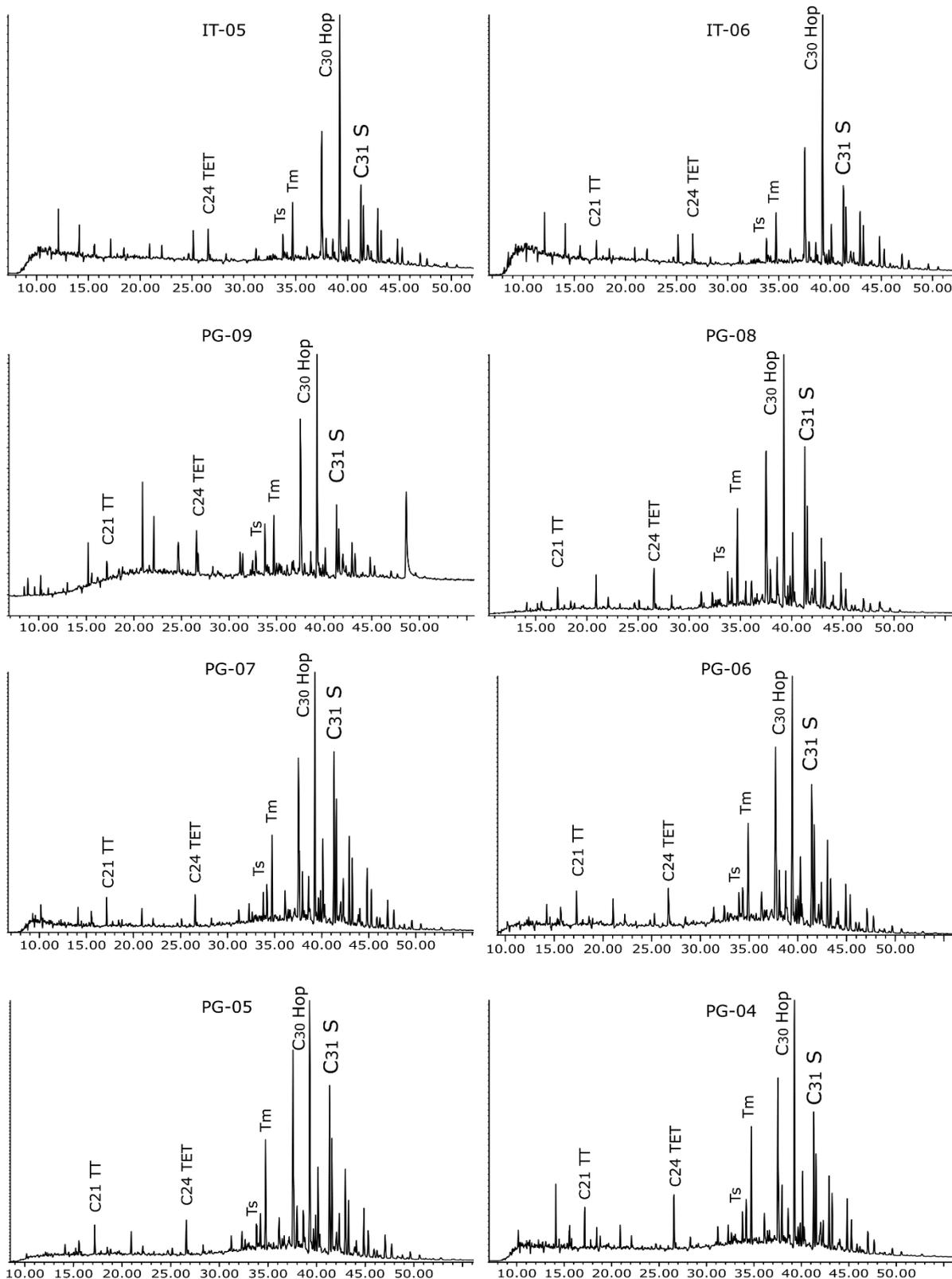


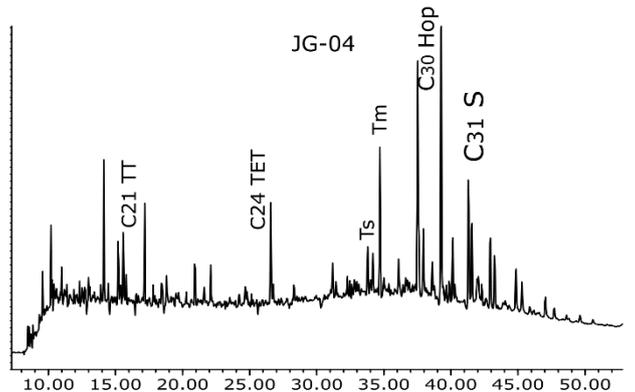
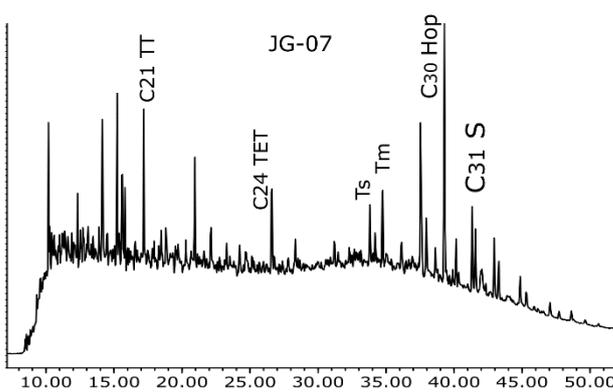
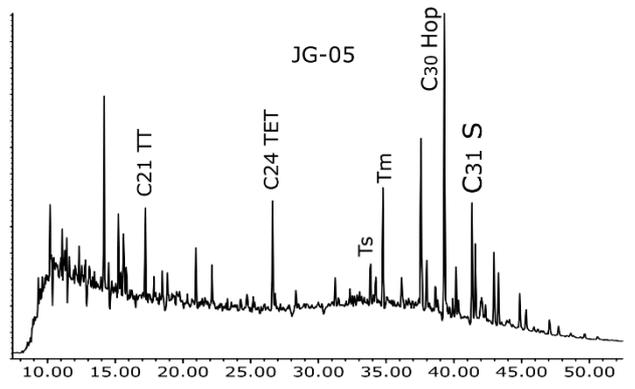
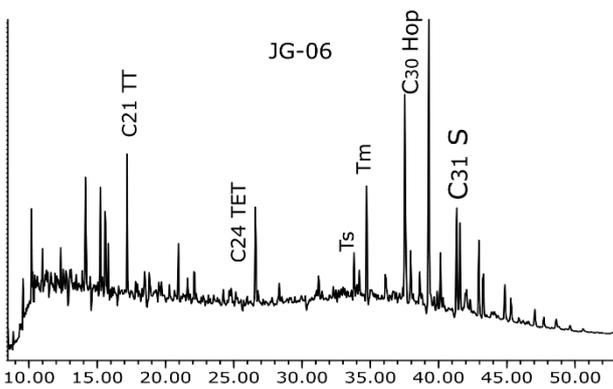
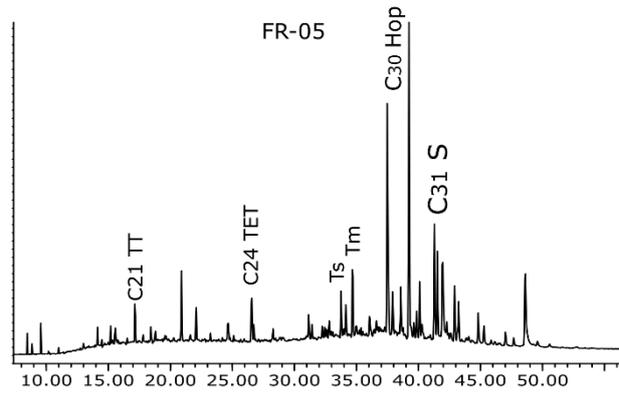
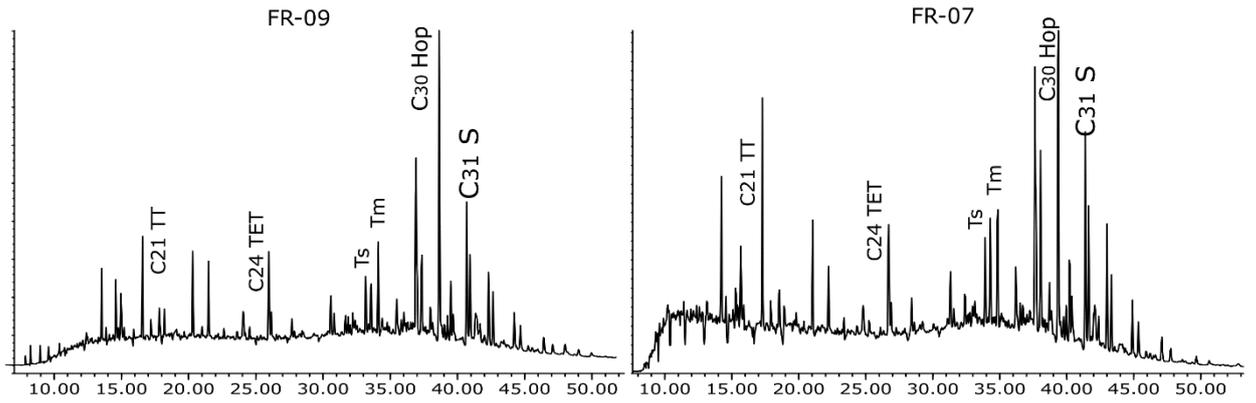
APÊNDICE III – m/z 83



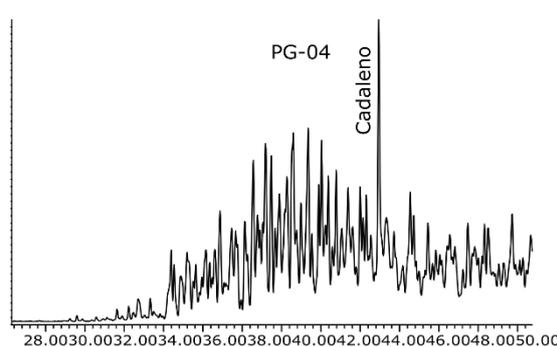
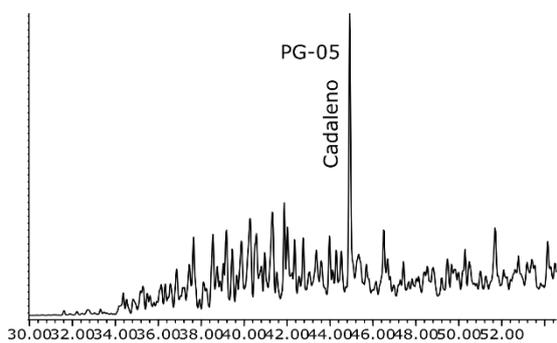
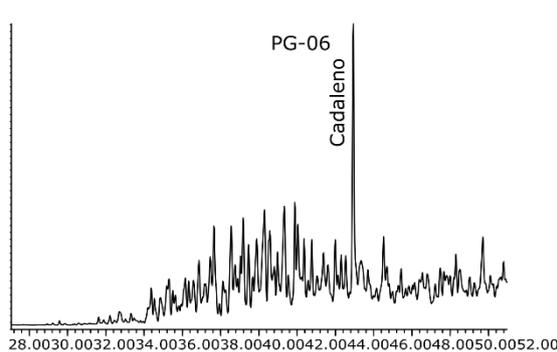
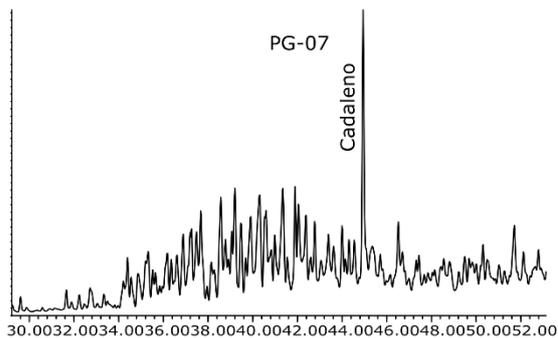
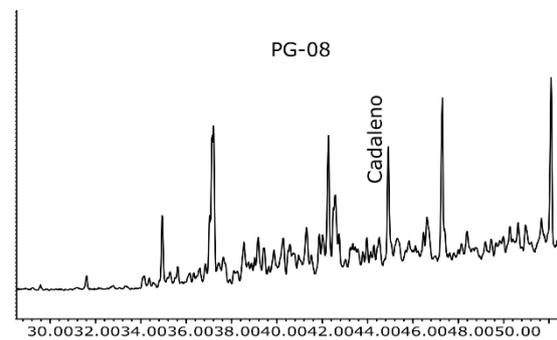
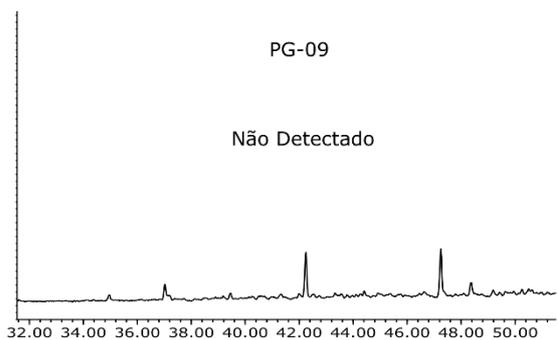
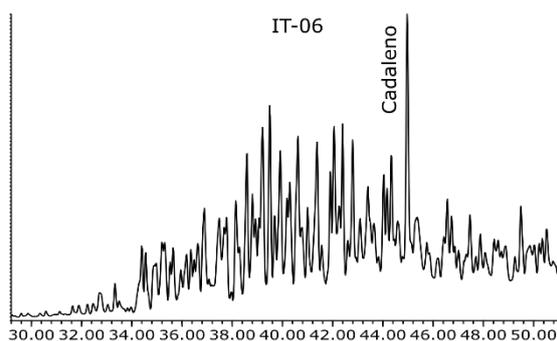
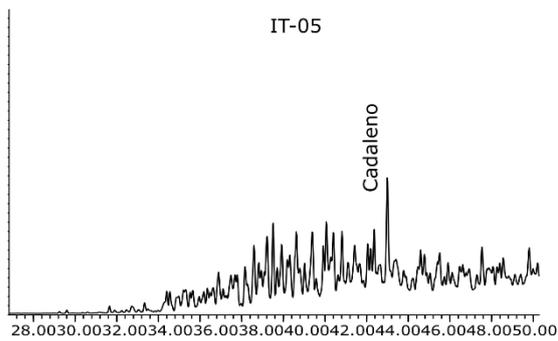


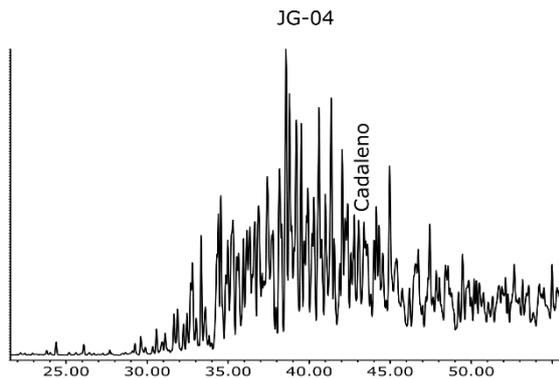
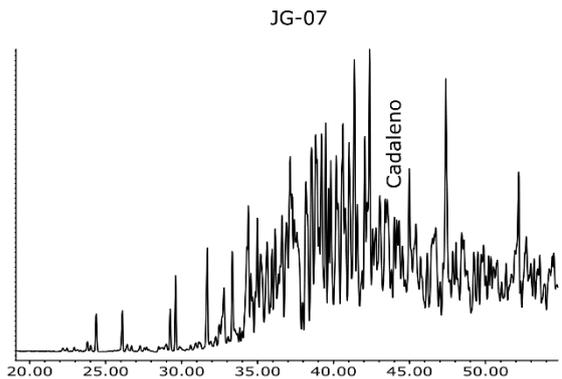
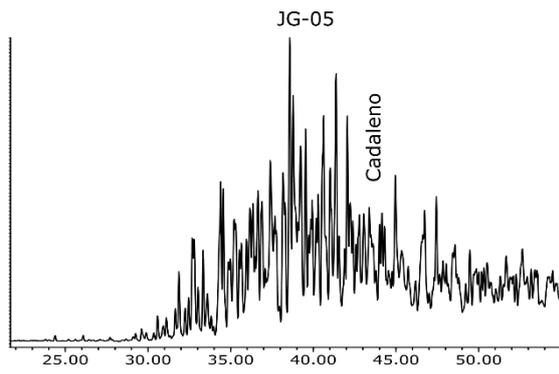
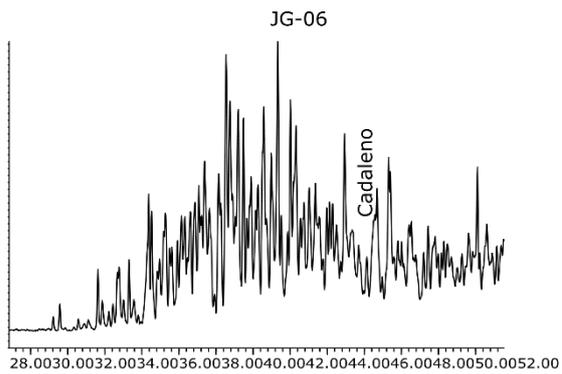
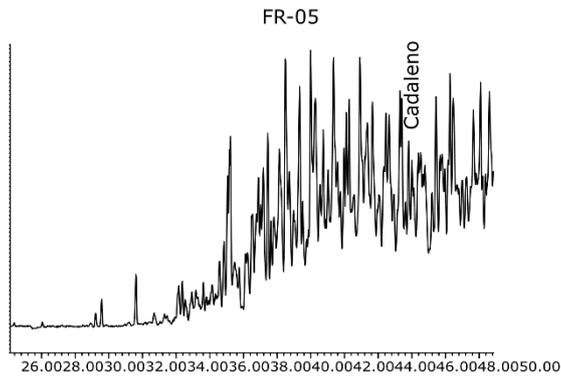
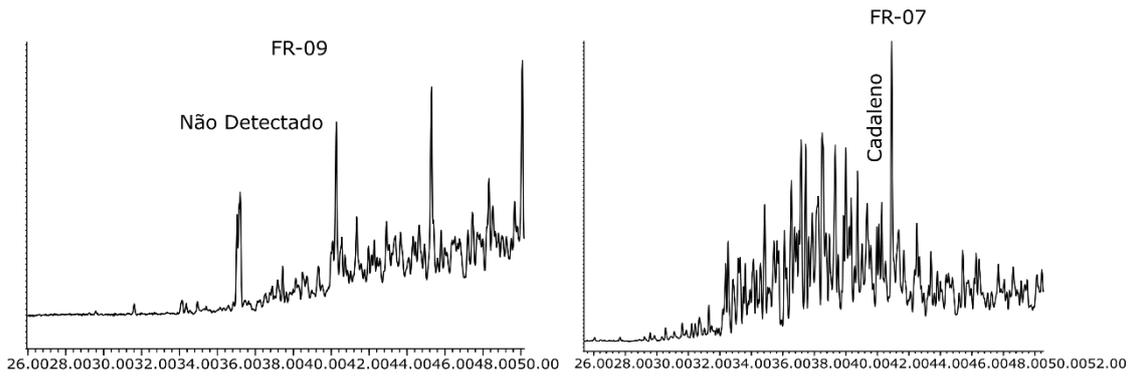
APÊNDICE IV - m/z 191



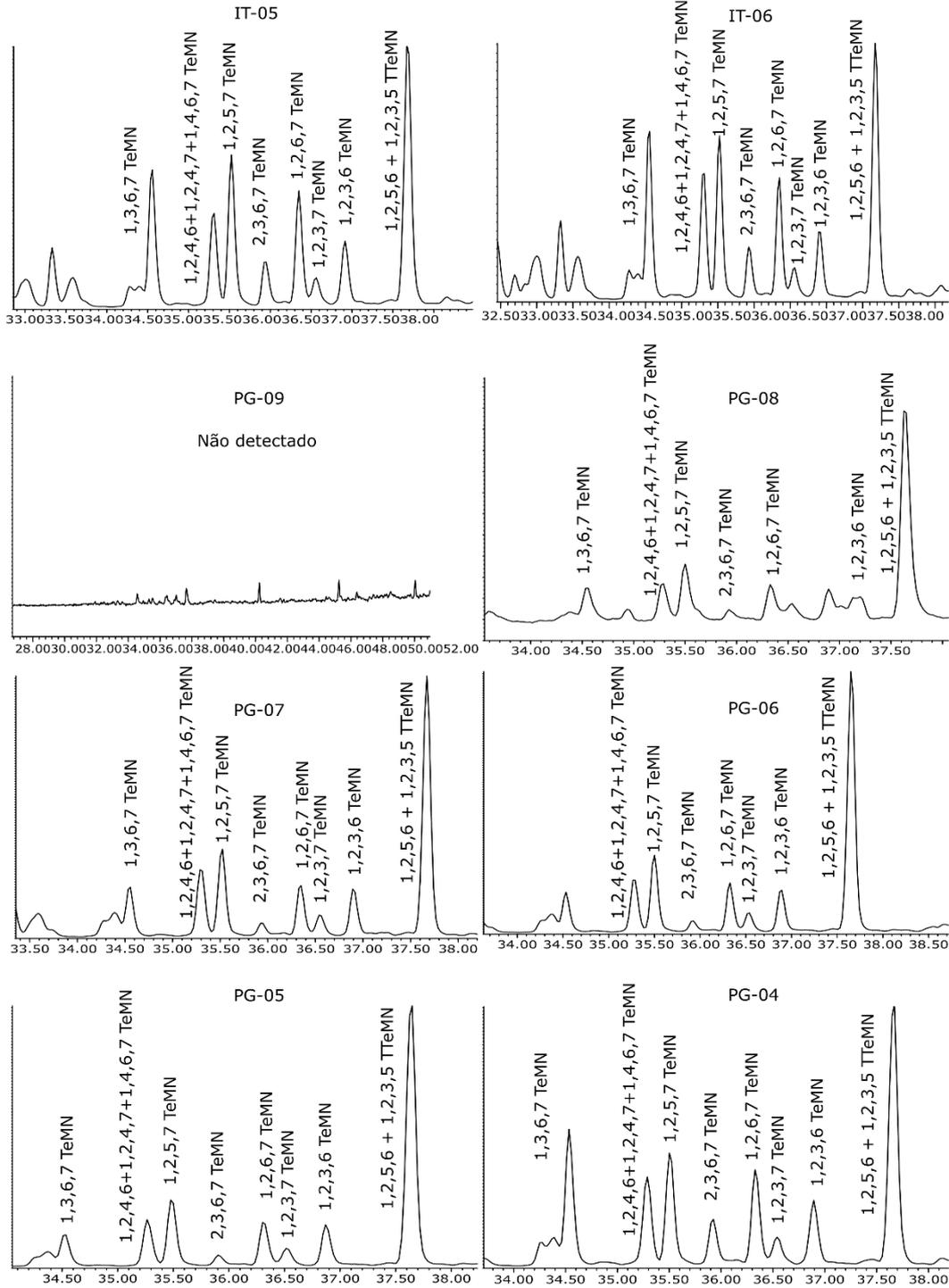


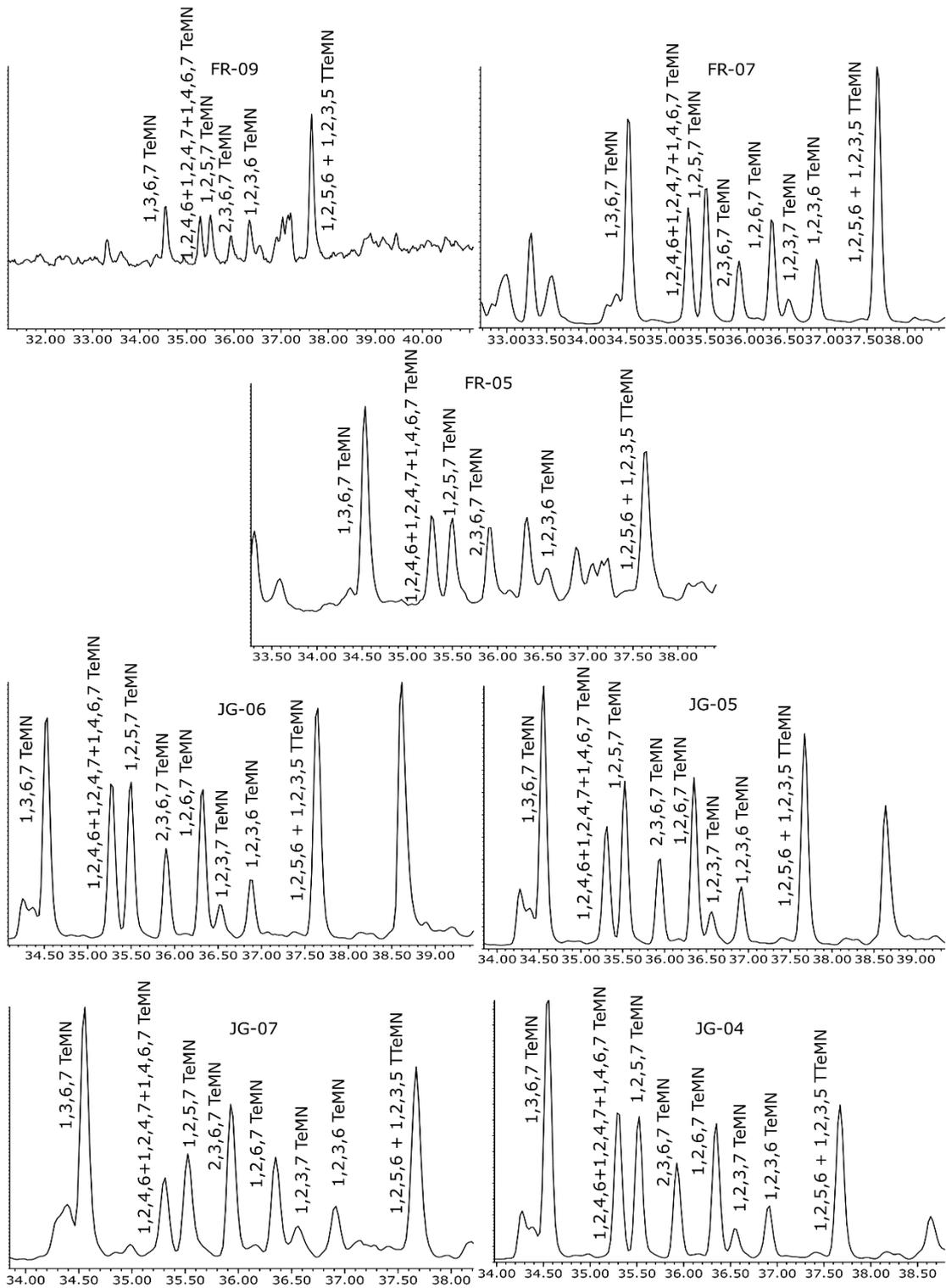
APÊNDICE V – m/z 183



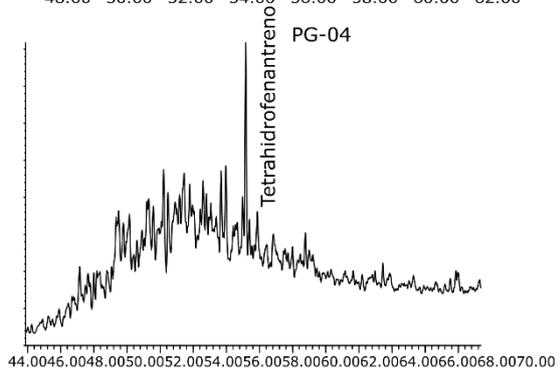
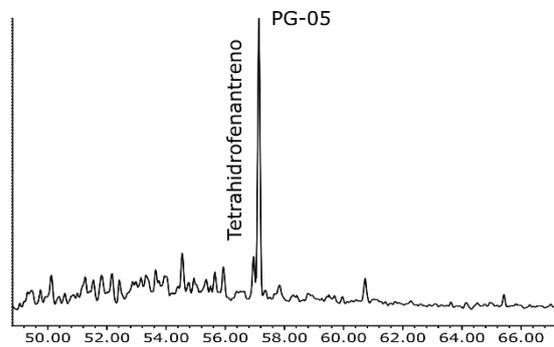
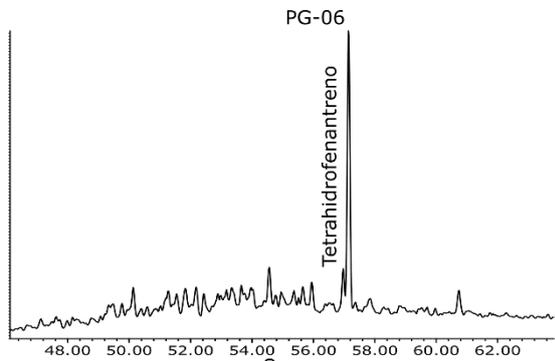
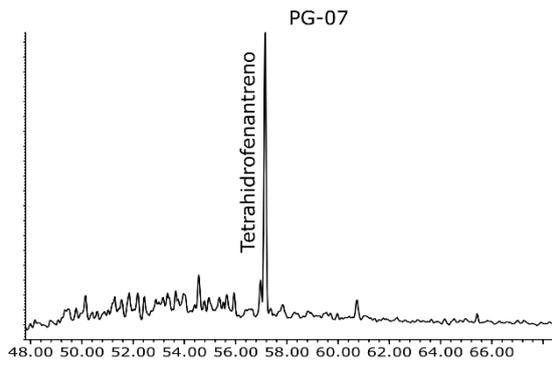
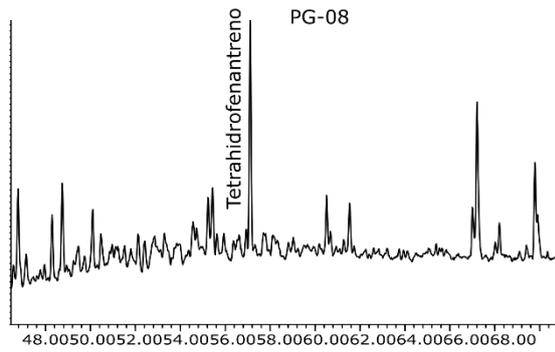
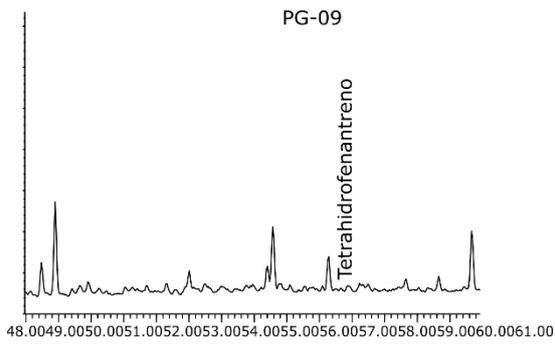
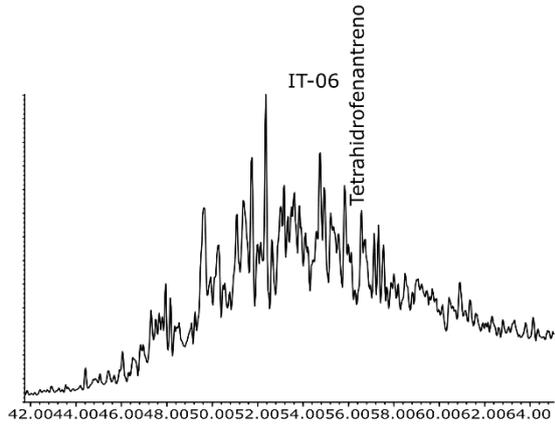
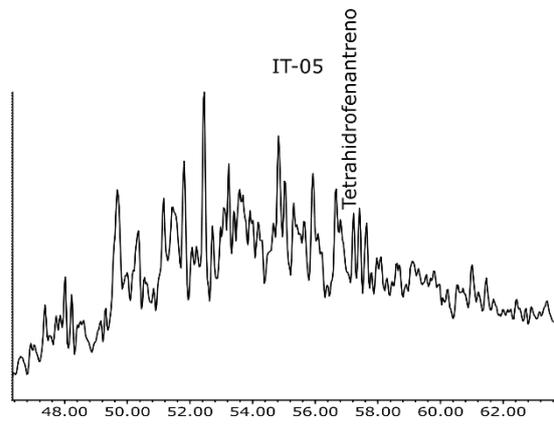


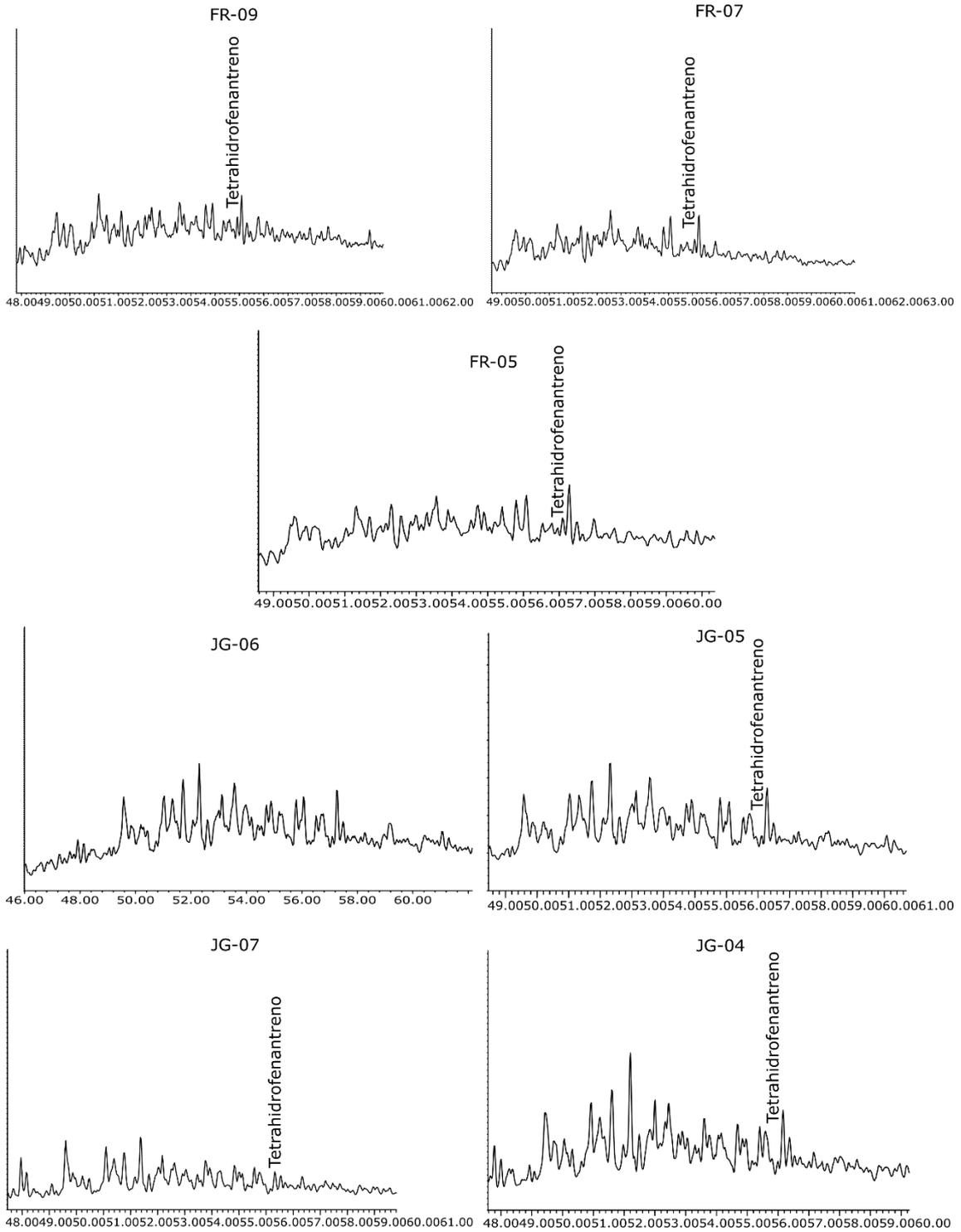
APÊNDICE VI – m/z 184



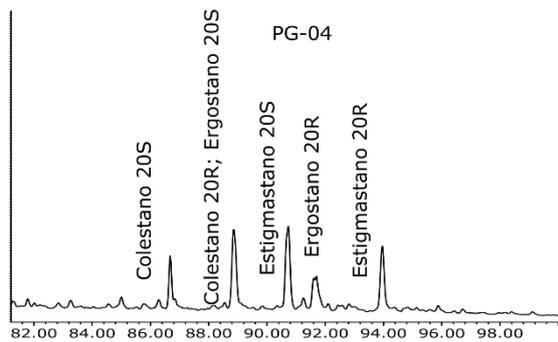
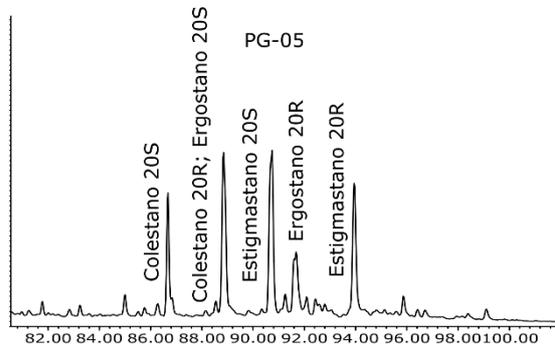
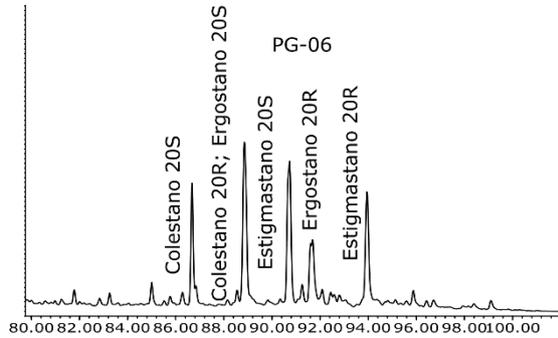
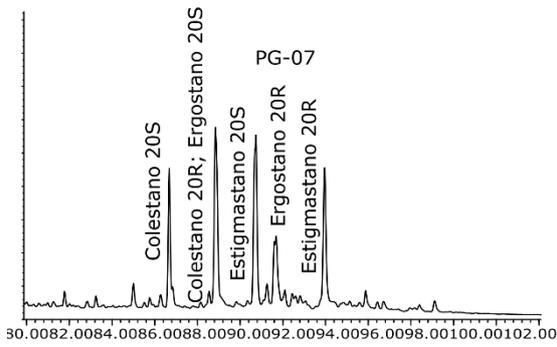
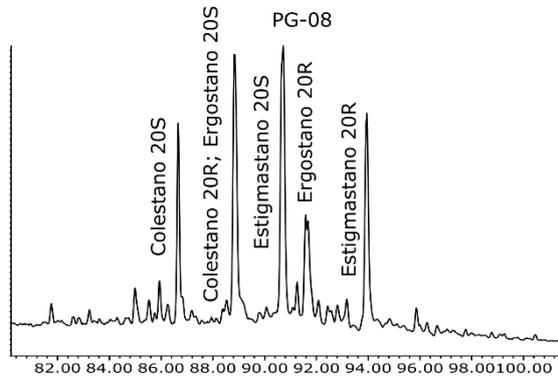
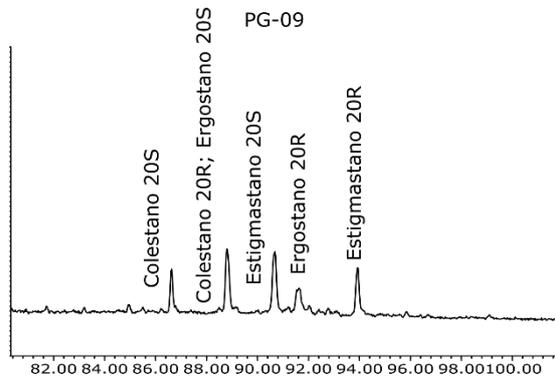
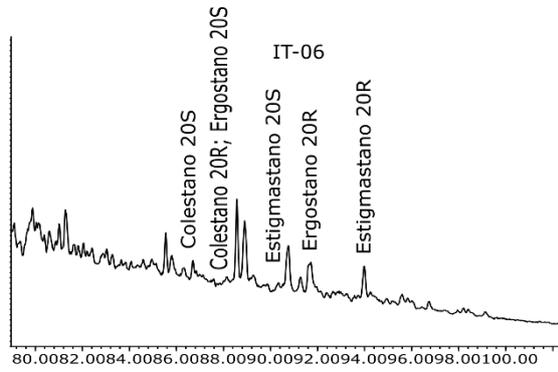
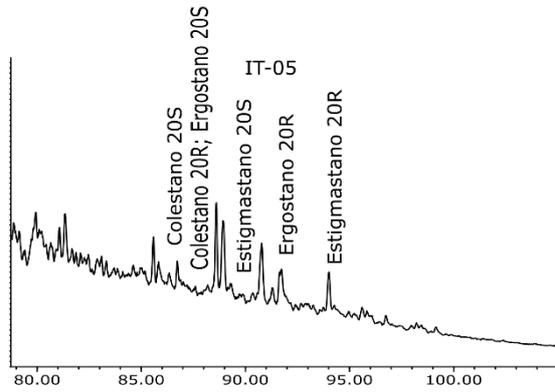


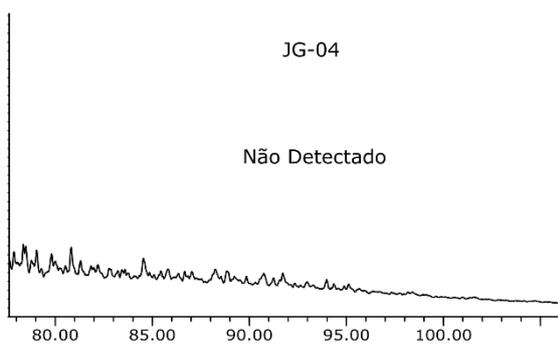
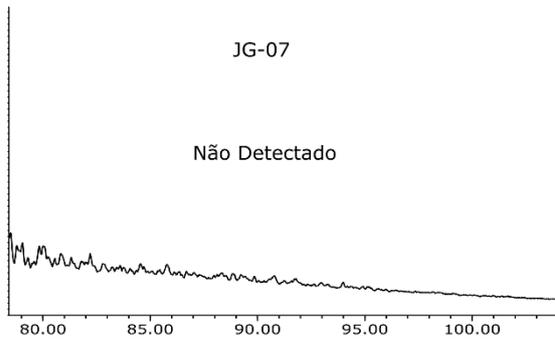
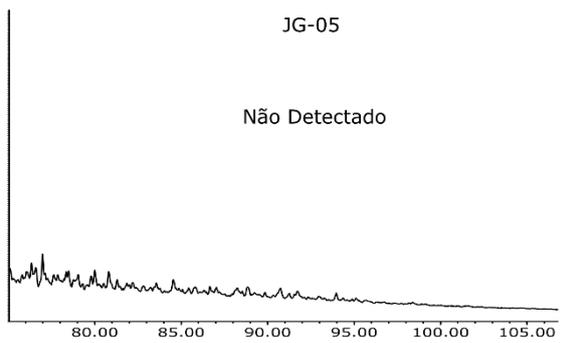
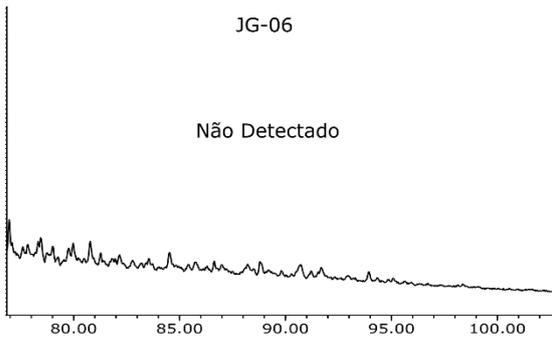
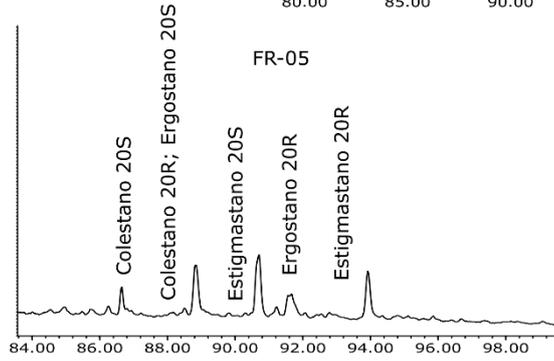
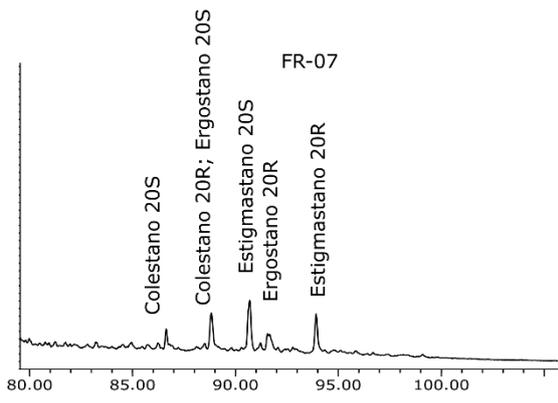
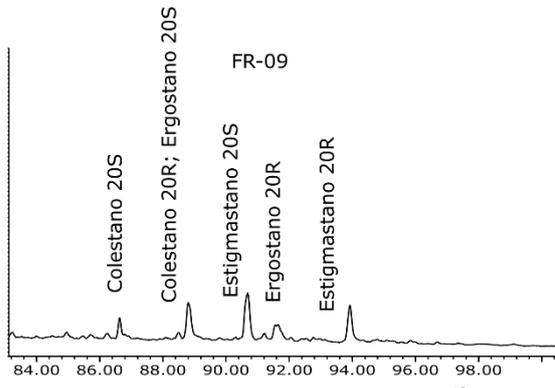
APÊNDICE VII – m/z 223





APÊNDICE VIII – m/z 231





APÊNDICE IX – m/z 252

