



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 671

**ANÁLISE PALEOAMBIENTAL E CARACTERIZAÇÃO DOS
FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA
UTILIZANDO ANÁLISES *MULTIPROXY*.**

Dissertação apresentada por:

WIVIAN MARIA RODRIGUES CARVALHO

Orientador: Prof. Dr. Joelson Lima Soares (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Ailton da Silva Brito (UFPI)

BELÉM – PARÁ

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C331a Carvalho, Wivian Maria Rodrigues.
 Análise Paleoambiental e Caracterização dos Folhelhos Negros
 da Formação Barreirinha utilizando análises Multiproxy / Wivian
 Maria Rodrigues Carvalho. — 2025.
 xviii, 98 f. : il. color.

 Orientador(a): Prof. Dr. Joelson Lima Soares
 Coorientador(a): Prof. Dr. Ailton da Silva Brito
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
 Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Ciências
 Ambientais, Belém, 2025.

 1. Geoquímica Pará. 2. Tasmanites. 3. Pirita. 4. Lâminas
 Delgadas. 5. Magmatismo. I. Título.

CDD 551.908115



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº671

**ANÁLISE PALEOAMBIENTAL E CARACTERIZAÇÃO DOS
FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA
UTILIZANDO ANÁLISES *MULTIPROXY*.**

Dissertação apresentada por:

WIVIAN MARIA RODRIGUES CARVALHO

Orientador: Prof. Dr. Joelson Lima Soares (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Ailton da Silva Brito (UFPI)

**BELÉM – PARÁ
2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C331a Carvalho, Wivian Maria Rodrigues.
 Análise Paleoambiental e Caracterização dos Folhelhos Negros
 da formação Barreirinha utilizando análises multiproxy / Wivian
 Maria Rodrigues Carvalho. — 2025.
 xvi, 98 f. : il. color.

 Orientador(a): Prof. Dr. Joelson Lima Soares
 Coorientador(a): Prof. Dr. Ailton da Silva Brito
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
 Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia
 e Geoquímica, Belém, 2025.

 1. Geoquímica Pará. 2. Tasmanites. 3. Pirita. 4. Lâminas
 Delgadas. 5. Magmatismo. I. Título.

CDD 551.908115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ANÁLISE PALEOAMBIENTAL E CARACTERIZAÇÃO DOS
FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA
UTILIZANDO ANÁLISES *MULTIPROXY*.**

Dissertação apresentada por

WIVIAN MARIA RODRIGUES CARVALHO

**Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOLOGIA e
Linha de Pesquisa ANÁLISE DE BACIAS SEDIMENTARES.**

Data de Aprovação: 04 / 06 / 2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Joelson Lima Soares
(Orientador – UFPA)

Documento assinado digitalmente



LUIZ SATURNINO DE ANDRADE

Data: 30/06/2025 10:28:30-0300

Verifique em <https://validar.itj.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Saturnino de Andrade
(Membro – UNB)

Prof. Dr. Francisco Romério Abrantes Junior
(Membro – UFF)

*À minha mãe e irmã, que sempre
trabalharam bastante para que eu pudesse
viver para estudar.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse concluído com êxito:

Primeiramente a Universidade Federal do Pará (UFPA) por ter me aceitado como um dos seus desde 2016. Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade de poder realizar a pesquisa e receber bolsa para me manter financeiramente enquanto o trabalho era realizado.

Em segundo lugar, mas não menos importante, a minha mãe Cléa Rodrigues e irmã Cintia Rodrigues, que foram essenciais para minha motivação, cobranças, orientações, ideias, suporte emocional e puderam sustentar nosso lar para que eu me preocupasse somente com o meu estudo.

Ofereço um agradecimento mais que especial ao meu orientador Dr. Joelson Lima Soares, pois sem ele nada desta pesquisa seria possível, uma vez que custeou campo e análises, se disponibilizou (por vezes até sem tempo) para as inúmeras reuniões que tivemos, muito obrigada pela paciência e perseverança comigo e com esse trabalho.

Obrigada ao meu coorientador Dr. Ailton Silva Brito, por aceitar nos ajudar nesta empreitada mesmo temos solicitado sua ajuda com o barco já navegando em águas turbulentas, suas orientações elucidaram nossas ideias e trouxeram novidades.

Agradeço imensamente ao geólogo Matheus Nonato de Barros, meu namorado, que me ajudou em todos os aspectos desta pesquisa, desde ir para campo comigo coletar as minhas amostras, montar um computador para que eu pudesse escrever minha pesquisa e pelas suas sugestões essenciais no andamento do processo de escrita deste manuscrito.

Também agradeço aos laboratórios que foram utilizados para as metodologias realizadas, são estes: Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências (IG), Laboratório de Laminação (UFPA), Laboratório de Caracterização Mineral, do Instituto de Geociências (IG) da UFPA, Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia da UERJ e Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO/UFPI).

Por fim, agradeço aos meus amigos de mestrado que me auxiliaram de diversas formas em coisas que não conseguiria fazer sozinha: Elizangela Vasconcelos, Sara Braga, Júlio Serra e Iolanda Gomes.

*"Busque a felicidade num viver tranquilo
e evite ser dominado pela ambição,
mesmo que seja essa, aparentemente,
construtiva, de distinguir-se no campo
da ciência e dos descobrimentos."*

Frankenstein, Mary Shelley.

RESUMO

A Formação Barreirinha teve sua fase inicial de sedimentação vinculada a uma rápida elevação relativa do nível do mar, durante um expressivo evento de transgressão marinha que inundou a Bacia do Amazonas. Esses folhelhos ricos em matéria orgânica afloram ao longo de uma faixa estreita, porém extensa, situada na borda sul da Bacia do Amazonas. Existem poucos estudos dedicados especificamente às possíveis variações paleoambientais associadas à deposição desses folhelhos. Isso se deve, principalmente, à relativa uniformidade litológica dessas rochas, predominantemente compostas por sedimentos finos, além de sua relevância econômica, que direciona a maior parte das pesquisas para a maturação da matéria orgânica. Com objetivo de investigar as variações paleoambientais ocorridas durante a deposição destes sedimentos finos, com foco na dinâmica sedimentar, origem e proveniência da matéria orgânica, utilizando como base a associação de diversas técnicas quantitativas, semiquantitativas e qualitativas (*multiproxy*). Deste modo, a sucessão estratigráfica analisada é composta majoritariamente por folhelhos de tonalidades cinza a negras, apresentando variações faciológicas associadas a influxos de sedimentos terrígenos mais grossos e episódios de bioturbação. Essas características indicam um ambiente deposicional marinho profundo, anóxico e distal, sem influência de carbonatos, típico do Membro Abacaxis da Formação Barreirinha. Análises mineralógicas (cluster) revelam predomínio de caulinita, caracterizando a fácies Caolinita, com ocorrência subordinada de quartzo, sulfatos e sulfetos nas porções inferiores. A base da sucessão contém arenitos finos, maciços e com estratificação cruzada, correlacionados à Formação Ereré, de origem deltaica a plataforma interna. A transição para folhelhos laminados com intercalamentos de arenitos e siltitos marca o início da transgressão devoniana (Frasniano), com importante aporte continental, atestado por minerais pesados, restos vegetais piritizados e *tasmanites*. A ocorrência de dumpstones sugere influência de processos glaciais, com deposição por transporte glacial marinho (ice-rafted debris). Os níveis superiores exibem folhelhos mais homogêneos, enriquecidos em matéria orgânica, desprovidos de bioturbação e minerais detríticos, refletindo a máxima anóxia durante o pico transgressivo na Bacia do Amazonas. Do ponto de vista diagenético, os folhelhos passaram por compactação, fraturamento, substituições minerais, oxidação e intensa piritização, principalmente na forma framboidal, típica de ambientes marinhos redutores. A mineralogia é dominada por caulinita e quartzo, com minerais acessórios indicativos de processos de alteração e possíveis intrusões ígneas jurássico-triássicas (magmatismo Penatecaua), que elevaram a maturação térmica do querogênio. Análises de *Rock-Eval* e biomarcadores revelam querogênios tipo II-III, com potencial gerador de gás, variando de imaturo a pós-maturo conforme a distância das intrusões. Esses dados refletem um sistema

transgressivo com forte controle ambiental e influência térmica regional.

Palavras chaves: geoquímica Pará; *tasmanites*; pirita; lâminas delgadas; magmatismo.

ABSTRACT

The initial sedimentation phase of the Barreirinha Formation was associated with a rapid relative sea-level rise during a significant marine transgression event that flooded the Amazon Basin. These organic-rich shales outcrop along a narrow yet extensive belt located on the southern margin of the Amazon Basin. Few studies have specifically addressed the potential paleoenvironmental variations linked to the deposition of these shales. This is mainly due to the relative lithological uniformity of these rocks—composed predominantly of fine-grained sediments—and their economic relevance, which has directed most research toward the maturation of organic matter. To investigate the paleoenvironmental variations during the deposition of these fine sediments—focusing on sedimentary dynamics, the origin, and provenance of the organic matter—a multiproxy approach was applied, combining various quantitative, semi-quantitative, and qualitative techniques. The analyzed stratigraphic succession is mainly composed of gray to black shales, exhibiting facies variations related to coarse terrigenous input and episodes of bioturbation. These features suggest a deep, distal, anoxic marine depositional environment, with no evidence of carbonate sedimentation, typical of the Abacaxis Member of the Barreirinha Formation. Mineralogical cluster analyses indicate a dominance of kaolinite, characterizing the Kaolinite Facies, with subordinate quartz, sulfates, and sulfides in the lower portions. The base of the succession includes massive fine-grained sandstones with cross-bedding, correlated with the Ereré Formation, interpreted as deltaic to inner shelf deposits. The transition to laminated shales interbedded with sandstones and siltstones marks the onset of the Devonian (Frasnian) transgression, with substantial continental input evidenced by heavy minerals, pyritized plant remains, and tasmanites. The presence of dumpstones suggests glacial influence and ice-rafted debris deposition. Upper levels show more homogeneous shales, enriched in organic matter, lacking bioturbation and detrital minerals, indicating maximum anoxia during the peak of the transgressive event in the Amazon Basin. Diagenetically, the shales underwent compaction, fracturing, mineral substitution, oxidation, and intense pyritization, mainly as framboidal pyrite—typical of reducing marine environments. The mineralogy is dominated by kaolinite and quartz, with accessory minerals indicating alteration processes and possible Jurassic-Triassic igneous intrusions (Penatecaua magmatism), which contributed to increasing the thermal maturity of the kerogen. *Rock-Eval* pyrolysis and biomarker analyses reveal Type II-III kerogen with gas-generating potential, ranging from immature to post-mature depending on proximity to igneous intrusions. These findings reflect a transgressive system strongly influenced by environmental controls and regional thermal input.

Keywords: geochemistry Pará; *tasmanites*; pyrite; thin sections; magmatism.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01- Paleogeografia da Bacia do Amazonas no Gondwana durante o Devoniano. Fonte: Modificado de (Torsvik & Cocks 2013 <i>apud</i> Calderón 2017).	2
Figura 02- Mapa de localização da área de estudo sinalizando os pontos de coleta de amostras, sendo o ponto 01 correspondente ao ponto de controle.	4
Figura 03- Fluxograma das metodologias utilizadas neste trabalho.	5
Figura 04- Local de coleta das amostras. (A) Afloramento do folhelho Barreirinha em corte de estrada do ponto P06. (B) Armazenamento e transporte das amostras coletadas.	6
Figura 05- Preparação das lâminas delgadas. (A) Serratriz Hillquist utilizada para formatação da sessão a ser laminada. (B) Máquina de corte e desbaste utilizada para fazer a separação do bloco após a montagem da lâmina. (C) e (D) Desbastadora utiliza para fazer o desbaste das lâminas e também na preparação do bloco para posterior colagem. (E) Pilitriz Struers utilizada para polimento das lâminas.	6
Figura 06- Equipamentos para análise de Difração Raios-X. (A) Preparação das amostras pulverizadas em pastilhas para análise. (B) Difrátômetro da PANalytical.	7
Figura 07- Equipamentos da Fluorescência de Raios X. (A) Prensa utilizada na confecção das pastilhas para análise. (B) espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical.....	8
Figura 08- Análise de Carbono Orgânico Total (A) pulverização da amostra em frações finas com graal de porcelana devidamente esterilizado. (B) Agitador de peneiras. (C) e (D) processo de peneiramento separando as frações maiores e menores que 0,177mm, para tal, foram utilizadas peneiras de malha 80mesh.	9
Figura 09- Cromatografia em fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (A) cromatografia em coluna aberta. (B) Secagem após extração em aparelho de ultrassom. (C) capelas de exaustão onde foram realizadas as etapas. (D) Cromatografia a Gás Multidimensional (CG-MS/MS).	11
Figura 10- Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (A) e (B) Processo de preparação das amostras, onde são selecionados fragmentos	

representativos, colados com fita condutora em *stub* metálico e identificados. (C) aparelho de MEV Zeiss modelo SIGMA-VP, utilizado na UFPA. (D) imagem de dentro da câmara de vácuo do microscópio modelo LS15 EVO da Zeiss do LAMIN-BE, utilizado na CPRM.12

Figura 11- Mapa geológico da Bacia do Amazonas. Fonte: Modificado de (Eiras *et al.* 1998 *apud* Souza 2020).13

Figura 12- Perfil C-D realizado na Bacia do Amazonas, no qual é possível identificar os blocos estruturais e o Magmatismo Penatecaua nas sequências Devoniano-Carbonífero-Permiano. Fonte: (Wanderley Filho *et al.* 2006).15

Figura 13- Carta Estratigráfica resumida da Bacia do Amazonas com as formações que ocorrem na região estudada, com destaque para a Formação Barreirinha – BAR. Fonte: Modificado de (Eiras *et al.* 1998).17

Figura 14- Extensão da Província Magmática do Atlântico Central (CAMP) no Pangea Central e os tipos de intrusões ígneas colocadas. Fonte: (Marzoli *et al.* 2017).20

Figura 15- Resultados das análises EDS, mostrando a imagem MEV (em uma resolução baixa), a localização dos feixes de disparo (+) do EDS e o resultado elementar que cada um obteve.....23

Figura 16- Software HighScore Plus, onde os difratogramas são tratados, cada pico representa um sinal detectado de algum mineral, através das cartas de comparação estes picos são identificados.25

Figura 17- Exemplo de ficha de resultados, expresso em óxidos, que a análise de fluorescência proporciona, sendo o CO₂! referente a perda ao fogo. A soma de todos os componentes deve resultar em 100%.26

Figura 18- Fórmulas necessárias para calcular resíduo insolúvel e quantidade de carbonatos presentes nas amostras (em porcentagem). Fonte: (Silva 2007).27

Figura 19- Ciclo de análise e exemplo de pirograma obtido como resultado da Pirólise de Rock-Eval. Fonte: Tissot & Welte (1984).29

- Figura 20- Diagrama do tipo Van Krevelen. O aumento do processo de maturação tende a reduzir os valores de IH e IO, aproximando-se a zero, para que a posição relativa dos pontos plotados neste gráfico possa verificar seu estágio de maturidade termal. Fonte: (Parra 2012).31
- Figura 21- Representação esquemática das ramificações de biomarcadores. A diferença morfológica entre os domínios de Eubactérias, Eucariotas e Arqueias controla os tipos de biomarcadores encontrados nos sedimentos. Fonte: (Luo 2018).32
- Figura 22- Perfil composto da área estudada, onde podemos observar nas fotografias indicando a presença de septárias de sílica, seixos pingados e contato dos folhelhos com a intrusão ígnea em forma de soleira.35
- Figura 23- Limites estratigráficos dos folhelhos da Formação Barreirinha. A-B) Contato intrusivo entre prováveis soleiras do Magmatismo Penatecaua e os folhelhos e arenitos finos da Formação Barreirinha (Escala = 1,65 m); C) Contato por falha normal entre a soleira de diabásio e os folhelhos; D-E) Contato brusco discordante entre os arenitos, provavelmente da Formação Ererê, na base e os folhelhos da Formação Barreirinha no topo (escalas em D = 40 cm e em E = 15cm. Siglas: Am = arenito maciço, As = arenito com estratificação cruzada sigmoidal, FAm = folhelho intercalado com arenitos maciços, Fpp = folhelho com laminação plano paralela.36
- Figura 24- Fácies da Formação Barreirinha. A) Contato entre as fácies folhelho com laminação plano paralela (Fpp) e argilito maciço (Am); B-C) Detalhe dos folhelhos com laminação plano paralela; D) contato entre as fácies folhelho intercalado com arenitos maciços (FAm) e folhelho com laminação plano paralela (Fpp); E) Fácies de conglomerado maciço (Cm) em meio aos folhelhos de laminação plano paralela (Fpp).37
- Figura 25- Fácies em lâmina delgada. A-B) laminações silte-argila que variam de frequência e espessura, mas são comumente planas, paralelas e contínuas; C) Poro em fratura vertical; D-E) *tasmanites* (material similar ao âmbar) em formatos de discos comprimidos e elípticos; F) grão arredondado e esférico indeterminado compostos por aglomerados de cristais cúbicos de pirita com porção interna preenchida por sílica, notar a laminação deformada ao redor do grão devido a rotação39

Figura 26- Fácies em lâmina delgada. A-B) laminações granodecrescentes de siltito grosso na base e argilitos no topo; C-E) bioturbações observadas na fácies Fb, notar em C estruturas em chama (seta vermelha), b1 (seta amarela em C), spreiten em b2 (seta amarela em D), parede argilosa em b3 (seta azul); F) seixo disperso, levemente rotacionado, que rompe a laminação silte-argila, causando deformação na laminação na porção inferior e superior; G) Grãos de quartzo de tamanho areia fina a seixo, angulosos a subangulosos e moderadamente mal selecionados da fácies Cm.....41

Figura 27- Diagrama ternário proposto por Spalletti *et al.* (2014) para classificação de rochas finas. As amostras estudadas foram posicionadas conforme os teores de CaO-Al₂O₃-SiO₂ no campo dos folhelhos ricos em sílcio.43

Figura 28- Mineralogia observada em MEV. A) Rocha constituída de caulinita (Ka) maciça e compacta com grãos de quartzo (Qtz) e muscovita (Ms) disseminados; B) Porção com matriz constituída de agregados de cristais escamosos (flaky crystals), foliares e irregulares de illita (Ill) com ocorrências de muscovita (Ms) e pirita framboidal (Py); C) Grãos subarredondado de anatásio (An); D) Grão arredondado de zircão (Zr), prismático e zonado, e pequenos cristais de anatásio bipiramidais arredondados (An); E) Grão de zircão desgastado e fraturado; F) Grãos prismático achatado de monazita-Ce (M-Ce).....45

Figura 29- Tipos de pirita. A) Cristais cúbicos de pirita disseminados na matriz caulínítica, notar grãos isolado de zircão (Zr); B) Detalhe dos cristais cúbicos de pirita; C) Agregado de cristais piritoedros; D) Cristais octaédricos geminados; E-F) Piritas framboidais.46

Figura 30- Outros minerais nos folhelhos. A) Cristais octaédricos de magnetita (Mg) e granulares de galena; B) Massa granular de enxofre nativo; C) Massa de galena sem forma definida; D) Agregado de cristais tabulares de barita em forma de rosetas; E) Nódulo de barita; F) Massa de aspecto terroso com raros cristais tabulares visíveis de barita; G) Agregado de cristais de covellita; H) Cristal de esfalerita tetraédrica.47

Figura 31- Difrátogramas em comparação aos perfis compostos, indicando amostragem, separadas por grupos mineralógicos de cores distintas conforme ilustrado na legenda.48

Figura 32- Difrátogramas do grupo com predomínio de caulinita. A) Exemplo da amostra P04C da base da sucessão; B) Exemplo da amostra P10B do topo da sucessão.	49
Figura 33- Difrátograma padrão para amostras do grupo do quartzo (Qtz), exemplo da amostra P01B.....	50
Figura 34- Difrátograma padrão para as amostras do grupo do Ferro Nativo como exemplo a amostra P09B.	50
Figura 35- Difrátograma das amostras do grupo com sulfetos e sulfatos de Ferro.	51
Figura 36- Análise de Agrupamento Cluster para as amostras analisadas, dividindo-as em quatro grupos distintos: Grupo da Caulinita na cor cinza, Grupo do Quartzo na cor verde, Grupo do Sulfeto e Sulfato de Ferro na cor azul e Grupo do Ferro na cor vermelha.	52
Figura 37- Gráfico da relação altitude (metros) x Grau de Piritização (DOP), aplicado aos limites de amostragem das amostras utilizadas. Fonte: (Algeo & Maynard 2008)	54.
Figura 38- Relação entre Grau de Piritização (DOP) e Carbono Orgânico Total (COT) para as amostras estudadas. Fonte: Com base em (Raiswell <i>et al.</i> 1988), acima, a classificação de potencial gerador e seus limites de acordo com (Peters & Cassa 1994).	55
Figura 39- Diagrama ternário adaptado de Dean e Arthur (1989), sendo DOP a porcentagem de ferro reativo incorporado a pirita. Fonte: (Berner 1970).	56
Figura 40- Razão FeT/Al para distinguir graus variados de oxigenação durante a deposição dos folhelhos.	57
Figura 41- Gráfico ilustrando a distribuição das amostras analisadas em Potencial Gerador.	58
Figura 42- Diagrama ST vs COT proposto por (Kelley <i>et al.</i> 1994), nota-se que a maioria das amostras indicam influências de água doce a marinho normal.	59
Figura 43- Diagrama tipo Van Krevelen. Fonte: Adaptado de (Espitalié <i>et al.</i> 1985) onde pode-se observar a distribuição da amostragem no perfil em comparação aos dois tipos distintos	

de matéria orgânica - em azul: M.O. de origem marinho ou mista e em laranja: M.O. de origem terrestre.....	60
Figura 44- Diagrama tipo Van Krevelen para Tmax. Fonte: Adaptado de (Ahmad <i>et al.</i> 2014 <i>apud</i> Espitalié <i>et al.</i> 1985). As cores dos círculos são as mesmas da legenda da figura 43.....	61
Figura 45- Cromatograma de Íons Reconstituído m/z 85 para as amostras estudadas, onde: setas pretas indicam C17 e C21, setas vermelhas indicam Pristano e Fitano e seta verde indica Gamacerano.....	61
Figura 46- Distribuição típica de terpanos pentacíclicos para algumas amostras estudadas.	63
Figura 47- Distribuição típica de esteranos (m/z 2017) para algumas das amostras estudadas.....	63
Figura 48- Distribuição dos minerais de argila na Bacia do Amazonas, onde a seta vermelha indica a localização da área de estudo e a seção utilizada desta pesquisa. Fonte: (Carozzi 1973) modificado por (Wanderley Filho 1991).	65
Figura 49- Perfis de evolução da área estudada.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Qualidade de rochas geradoras avaliadas pelos valores de COT. Fonte: (Peters & Cassa 1994).	27
Tabela 02- Classificação das faixas de geração de hidrocarbonetos em função do pico S2. Fonte: (Peters & Cassa 1994).	29
Tabela 03- Classificação de maturação a partir do Índice de Produção. Fonte: (Peters & Cassa 1994)	30
Tabela 04- Classificação de maturação a partir dos valores de Tmax obtido na pirólise. Fonte: (Tissot & Welte 1984).	30
Tabela 05- Classificação do tipo de querogênio e origem da matéria orgânica em função do IH e IO. Fonte: Modificado de (Espitalié <i>et al.</i> 1977).	31
Tabela 06- Classificação do potencial de geração de hidrocarbonetos em função do IH. Fonte: Modificado de (Espitalié <i>et al.</i> 1977).	31
Tabela 07- Tabela de fácies deposicionais da Formação Barreirinha.	42
Tabela 08- Qualidade de rochas geradoras avaliadas pelos valores de COT das rochas analisadas. Fonte: Adaptado de (Peters & Cassa 1994)	58
Tabela 09- Parâmetros calculados para as amostras em estudo.	62

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xi
LISTA DE TABELAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 LOCALIZAÇÃO DE ÁREA DE ESTUDO.....	2
2 MATERIAIS E MÉTODOS	5
2.1 COLETA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	5
2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ANÁLISE DE GRUPAMENTO DE CLUSTER.....	7
2.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	8
2.4. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	9
2.5. PIRÓLISE DE <i>ROCK-EVAL</i>	9
2.6 BIOMARCADORES.....	10
2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	11
3 GEOLOGIA REGIONAL	13
3.1 BACIA DO AMAZONAS.....	13
3.1.1 Evolução tectônica.....	13
3.1.2 Evolução estratigráfica.....	15
3.1.3 Formação Barreirinha.....	18
3.1.4 Magmatismo Penatecaua.....	19
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
4.1. ANÁLISE DE FÁCIES DE ROCHAS FINAS (PETROGRAFIA).....	22
4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	22
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	24
4.4. ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DE CLUSTER.....	25
4.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	25

4.6 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	26
4.7 PIRÓLISE DE <i>ROCK-EVAL</i>	28
4.8 BIOMARCADORES.....	32
5 RESULTADOS	34
5.1 FÁCIES E ESTRATIGRAFIA.....	34
5.2 MINERALOGIA E GEOQUÍMICA.....	42
5.3 GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	53
5.3.1 Grau de piritização e determinação das condições de oxigenação.....	53
5.3.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre Total (ST).....	58
5.3.3 Pirólise de <i>Rock-Eval</i>	59
5.3.4 Biomarcadores.....	61
5.3.4.1 Biomarcadores relacionados à contribuição da matéria orgânica (MO) terrestre.....	61
5.3.4.2 Biomarcadores relacionados à evolução térmica.....	63
5.3.4.3 Biomarcadores relacionados à origem da MO.....	64
5.3.4.4 Biomarcadores de redox e ambiente deposicional.....	64
6 DISCUSSÕES	65
6.1. CONDIÇÕES PALEODEPOSICIONAIS.....	65
6.2. EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA E EFEITOS TERMAIS.....	69
6.3 RELAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA E CONDIÇÕES DEPOSICIONAIS.....	72
7 CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE A- DIFRATOGRAMAS	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Folhelhos orgânicos do período Devoniano são amplamente registrados em superfície e subsuperfície na Bacia do Amazonas. Essas rochas possuem alto conteúdo de matéria orgânica e são correlatas a Formação Barreirinha, depositadas em condições anóxicas e de origem marinha, resultado da Grande Transgressão Devoniana registrada nas principais Bacias Intracratônicas brasileiras (Bacia do Amazonas, Solimões, Parnaíba e Paraná) (Assine *et al.* 1994, Assine 2001, Almeida & Carneiro 2004, Cunha *et al.* 2007, Vaz *et al.* 2007, Wanderley Filho *et al.* 2006).

A Formação Barreirinha que registra este evento na Bacia, faz parte do Grupo Curuá, que constitui a Sequência Devoniana-Carbonífera, composta por três formações, da base para o topo: Barreirinha, Curiri e Oriximiná (Caputo 1984, Cunha *et al.* 1994). Atualmente, a Formação Barreirinha é um importante elemento do sistema petrolífero na Bacia do Amazonas, sendo considerada a principal rocha geradora, constituída essencialmente por folhelhos negros à cinza escuros, radiativos, laminados e físseis (Gonzaga *et al.* 2000). Os sistemas petrolíferos relacionados a esta formação se apresentam tanto de modo típico, onde a maturação da matéria orgânica é decorrente do soterramento, quanto atípico, neste caso, o fator determinante da maturação é relacionado a injeção de intrusões ígneas, sendo este modelo atípico apontado como o mais importante na Bacia do Amazonas (Alves & Rodrigues 1985, Wanderley Filho *et al.* 2006, Gonzaga *et al.* 2000, Góes *et al.* 2021, 2022, Souza *et al.* 2021).

A Formação Barreirinha teve sua fase inicial de deposição associada a rápida subida relativa do nível do mar durante um importante evento de transgressão marinha que inundou a Bacia do Amazonas, durante o Frasniano (figura 01), na qual é representada por espessa seção de folhelhos negros, betuminosos, altamente radioativos na base, que variam gradacionalmente ao topo, tornando-se cinzas e menos radiativos com presença de arenitos finos e siltitos (Cunha 2000). Estes folhelhos orgânicos afloram ao longo de um estreita, porém longa, faixa na borda sul da Bacia do Amazonas, contudo devido a expressiva cobertura vegetal e solos espessos as principais exposições destas rochas são encontradas às margens do Rio Tapajós e ao longo de BR 230 que liga os municípios de Santarém a Itaituba no Estado do Pará.

Nestes locais, foram efetuados estudos de geoquímica orgânica e palinologia nos folhelhos Barreirinha para compreensão dos efeitos da intrusão de rochas ígneas na maturação dos hidrocarbonetos (Góes *et al.* 2021), porém poucos trabalhos abordam as possíveis variações

paleoambientais envolvidas na deposição destes folhelhos (Góes *et al.* 2022). Isso se deve principalmente à relativa monotonia litológica destas rochas, predominantemente constituída de rochas finas, e sua importância econômica, que faz com que os principais estudos estejam relacionados à maturação da matéria orgânica. Dessa forma, esta pesquisa tem como objetivo investigar as variações paleoambientais ocorridas durante a deposição destes sedimentos finos, com foco na dinâmica sedimentar, origem e proveniência da matéria orgânica, utilizando como base a associação de diversas técnicas quantitativas, semiquantitativas e qualitativas.



Figura 01- Paleogeografia da Bacia do Amazonas no Gondwana durante a Grande Transgressão Devoniana. Fonte: Modificado de (Torsvik & Cocks 2013 *apud* Calderón 2017).

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é determinar as condições paleoambientais que governavam a deposição de sedimentos finos, bem como a proveniência da matéria orgânica, durante o intervalo Frasniano-Fameniano, registrado na Bacia do Amazonas pelas rochas

siliciclásticas da Formação Barreirinha utilizando uma combinação de múltiplas fontes de dados e técnicas analíticas (*multiproxy*).

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar a mineralogia destas rochas finas para tecer conclusões a respeito das condições ambientais na época de deposição e os efeitos diagenéticos ou termais que afetaram os folhelhos;
- b) Caracterizar a qualidade, quantidade e grau de evolução térmica da matéria orgânica;
- c) Avaliar a origem da matéria orgânica e sua relação com os padrões de sedimentação;
- d) Propor um modelo paleodeposicional para os depósitos da Formação Barreirinha na área de estudo.

1.3 LOCALIZAÇÃO DE ÁREA DE ESTUDO

A área estudada se localiza dentro dos limites do município de Rurópolis, microrregião de Itaituba, oeste do estado do Pará, na borda sul da bacia do Amazonas (figura 02). No qual foram realizados dez pontos de coleta, ao longo das Rodovias Transamazônica (BR-230) e BR-163. Todos os pontos de coleta trata-se de afloramentos de corte de estrada onde estão expostos os folhelhos orgânicos devonianos da Formação Barreirinha. Dois destes pontos (P05 e P07) foram encontrados folhelhos que estão em contato com intrusões ígneas de dique ou soleira (sinalizados no mapa pela estrela vermelha), desta forma, foram realizadas coletas com distância gradativa dessas intrusões.

Mapa de Amostragem

Autora:
Wivian Maria Rodrigues Carvalho

4

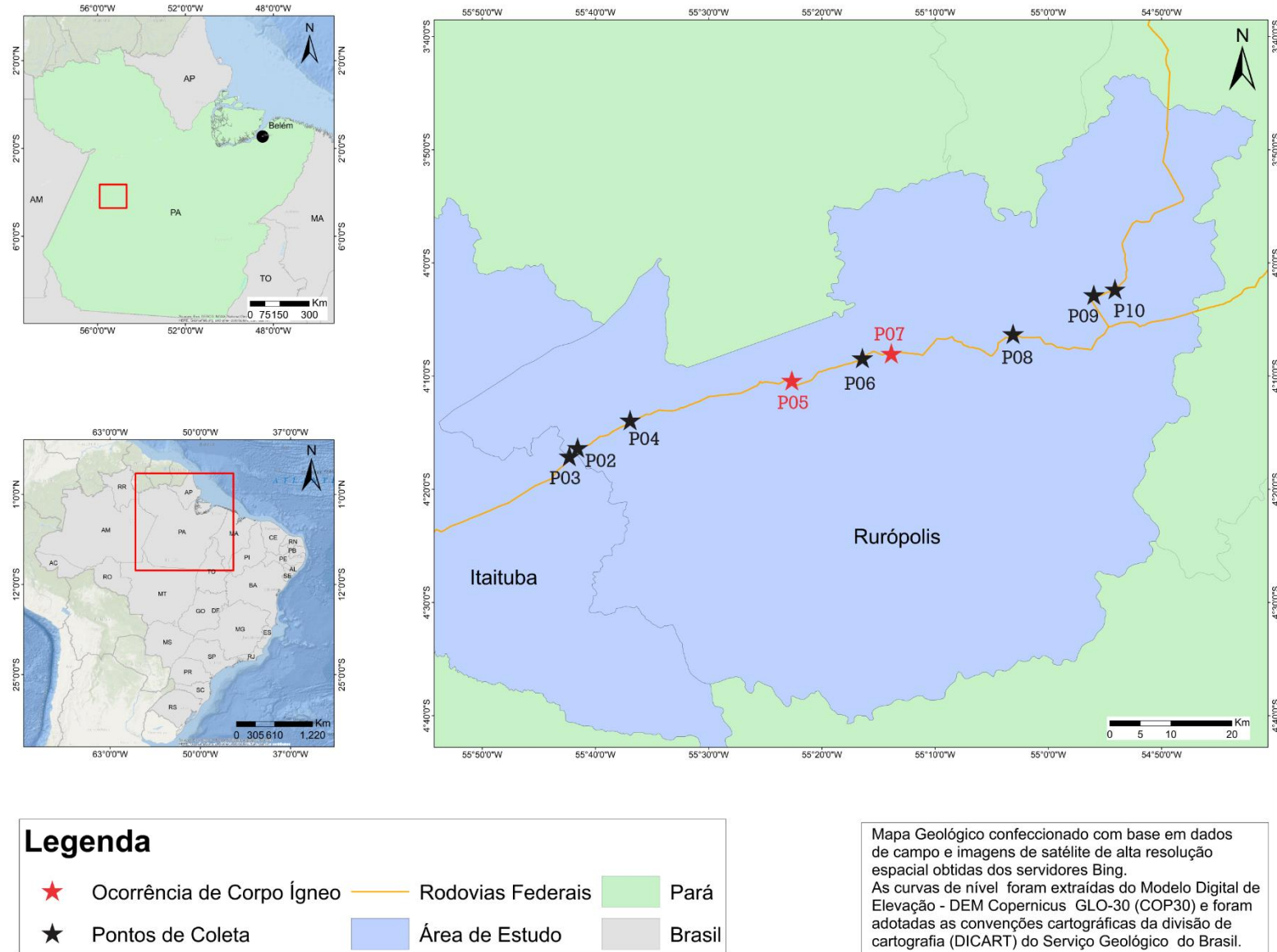


Figura 02- Mapa de localização da área de estudo sinalizando os pontos de coleta de amostras, sendo o ponto 01 correspondente ao ponto de controle.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos proposto foram realizadas diferentes técnicas analíticas semiquantitativas, quantitativas e qualitativas que são detalhadas abaixo e sumarizadas no fluxograma da figura 03 a seguir:

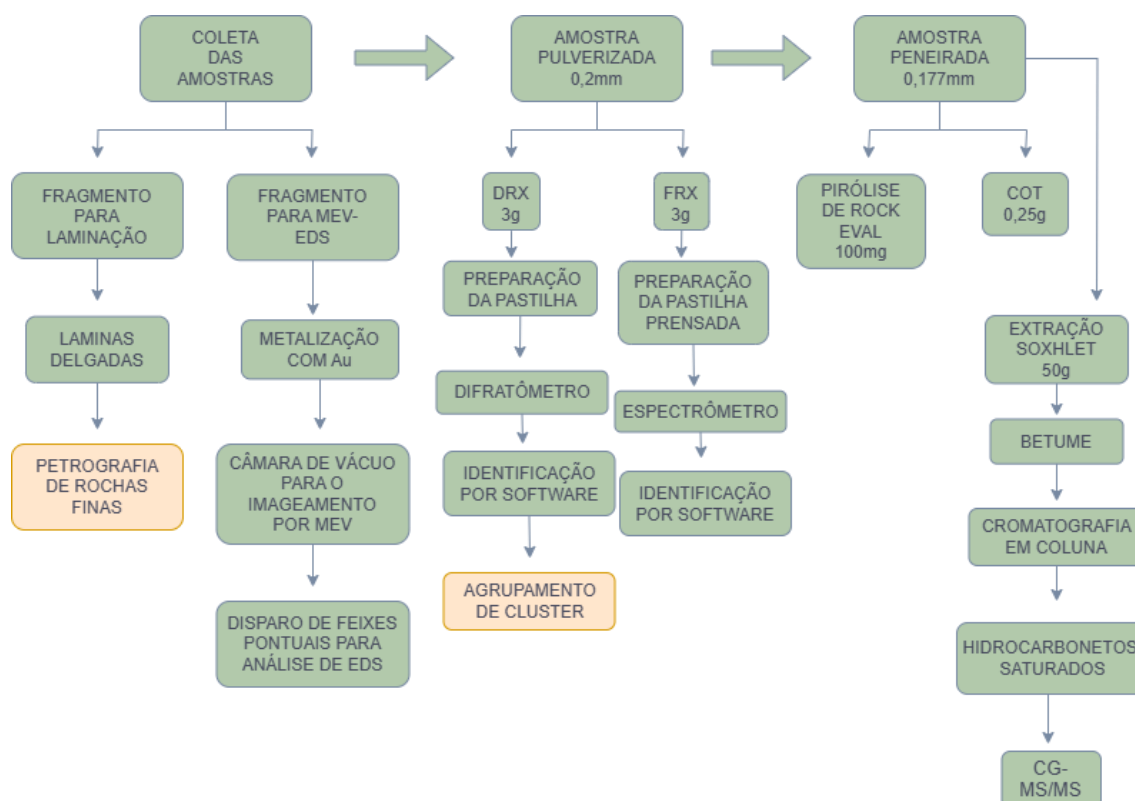


Figura 03- Fluxograma das metodologias utilizadas neste trabalho.

2.1 COLETA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Foram coletadas trinta e quatro (34) amostras de folhelhos cinza a negros dos afloramentos que ocorrem ao longo da Rodovia Transamazônica e BR-163 (figura 04A). Durante o procedimento de coleta foram evitadas porções do afloramento que apresentassem algum tipo de alteração intempérica visível ou vegetação, sendo que a retirada do material foi realizada após escavação de 10 a 15 cm de profundidade, para se evitar o material mais superficial das rochas aflorantes. Os intervalos de coleta foram de aproximadamente 1 metro entre cada amostra coletada. Após a coleta as amostras foram armazenadas em sacos de pano (figura 04B) e transportadas para o Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências (IG) da UFPA, onde foram preparadas para as análises.



Figura 04- Local de coleta das amostras. (A) Afloramento do folhelho Barreirinha em corte de estrada do ponto P06. (B) Armazenamento e transporte das amostras coletadas.

As trinta e quatro (34) amostras de folhelho passaram pelos seguintes processos de preparo: fragmentação das bordas, utilizando-se a parte central, no qual somente uma fração dessas partes centrais foi pulverizada em graal de porcelana para atingir tamanhos menores que 0.2mm, em seguida, armazenadas em sacos de papel identificados.

Para a confecção das lâminas delgadas foram selecionadas doze (12) amostras representativas, em fragmentos de em média 5cm, no qual foram encaminhadas para o Laboratório de Laminação (IG-UFPA). Esses fragmentos passaram pelo processo de corte, polimento com abrasivo, colagem e debastação, resultando em doze lâminas polidas distintas de folhelhos (figura 05). O objetivo desta técnica é a identificação da mineralogia, texturas e estruturas das rochas em microscópio óptico petrográfico.



Figura 05- Preparação das lâminas delgadas. (A) Serratriz Hillquist utilizada para formatação da sessão a ser laminada. (B) Máquina de corte e desbaste utilizada para fazer a separação do bloco após a montagem da lâmina. (C) e (D) Desbastadora utilizada para fazer o desbaste das lâminas e também na preparação do bloco para posterior colagem. (E) Pilitriz Struers utilizada para polimento das lâminas.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ANÁLISE DE GRUPAMENTO DE CLUSTER

Para essa etapa foram utilizadas em média de 3-5 gramas de cada uma das trinta e quatro amostras, previamente pulverizados e inseridos no analisador de metal. Esse material foi analisado no Laboratório de Caracterização Mineral, do Instituto de Geociências (IG) da UFPA, pelo difratômetro da PANalytical, modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) (figura 06). O tratamento dos dados foi feito com auxílio do software disponibilizado pela fabricante, cujo nome é X'Pert HighScore, com a base de dados disponibilizado pela ICDD-PDF (Internacional Center for Diffraction Data-Powder Diffraction File), resultando em difratogramas individuais para cada amostra. Com a utilização dessa técnica foi possível determinar a composição mineralógica das amostras.

Após os resultados, foi realizada análise de agrupamento que se trata de um recurso estatístico que facilita a análise de grandes quantidades de dados. Nela, as amostras são interligadas por suas associações, produzindo um dendrograma no qual as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. Quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras (Moita Neto & Moita, 1998). Essa técnica foi aplicada com intuito de analisar diferenças composicionais e mineralógicas das amostras submetidas a uma distância progressiva do contato ígneo.

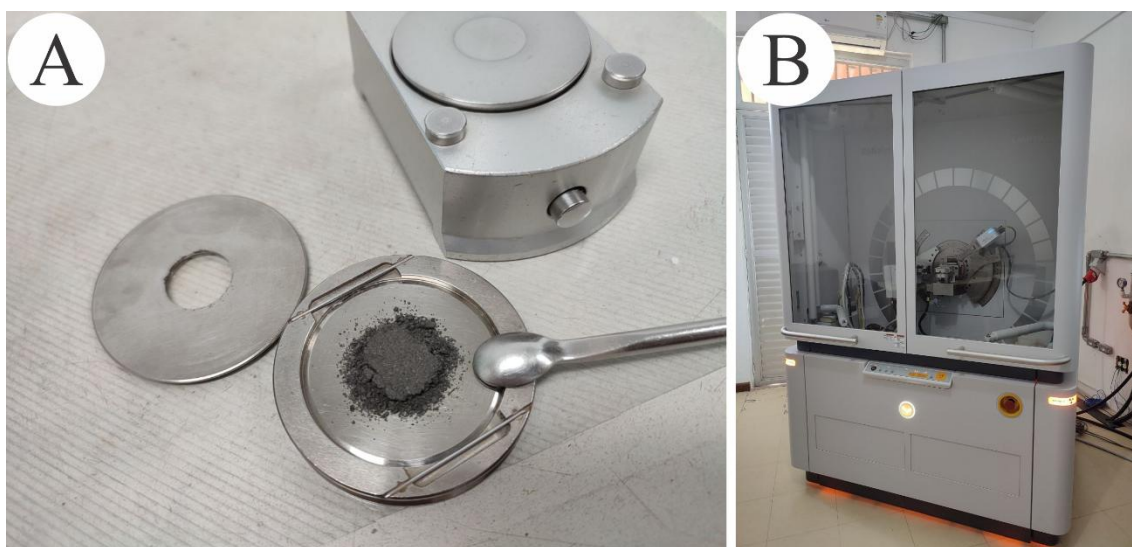


Figura 06- Equipamentos para análise de Difração Raios-X. (A) Preparação das amostras pulverizadas em pastilhas para análise. (B) Difratômetro da PANalytical.

2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Este método consiste em uma técnica não destrutiva que incide raios-X para excitar os níveis eletrônicos de átomos de uma amostra desconhecida, com intuito de fornecer composição química de elementos principais e traços, na forma de óxidos.

Para este tipo de análise, foram utilizados em média de 3-5 gramas das trinta e quatro amostras, previamente pulverizadas e inseridos no analisador de metal. Foram enviadas para o Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA, a determinação da composição química das amostras foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW (figura 07A). A amostra foi analisada por preparação: Pastilha Prensada: 3 g de amostra + 0,9 g de aglomerante (cera de parafina) - mistura prensada com uma carga de 25 toneladas (figura 07B). As aquisições e tratamento dos dados foram realizadas através do software Super Q Manager versão 5.3 da PANalytical.



Figura 07- Equipamentos da Fluorescência de Raios X. (A) Prensa utilizada na confecção das pastilhas para análise. (B) espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical.

2.4 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Nesta fase foram pulverizadas e peneiradas em malha de *80 mesh* (figura 08) em média 1-2 gramas de vinte (20) amostras representativas dos folhelhos. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências (IG) da UFPA.

O processo de análise inicia na pesagem de 0,25g do material, posteriormente, para eliminar os constituintes carbonáticos o material é acidificado em HCL numa razão de 1:1 por 1 hora. A remoção do ácido é realizada lavando com água destilada e posterior secagem à 70° C por 10hs. O resíduo insolúvel é então submetido a combustão do querogênio em forno entre 1200° e 1300°C, com intuito de obter a liberação do dióxido de carbono (CO₂) e do enxofre, onde são medidos por um detector de condutibilidade térmica, descritas em porcentagem de Carbono Orgânico Total (COT). Esta técnica quantifica o carbono orgânico contido nas amostras, tanto a fração da matéria orgânica solúvel (betume) quanto insolúvel (querogênio). Para a análise de COT, foi utilizado o equipamento LECO SC-632, pertencente ao Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia da UERJ.

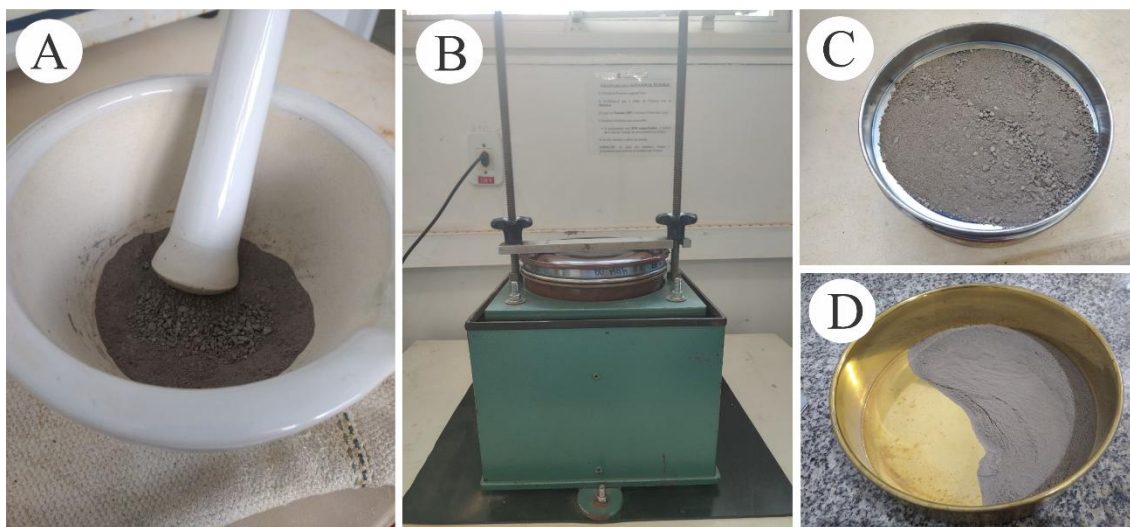


Figura 08- Análise de Carbono Orgânico Total (A) pulverização da amostra em frações finas com graal de porcelana devidamente esterilizado. (B) Agitador de peneiras. (C) e (D) processo de peneiramento separando as frações maiores e menores que 0,177mm, para tal, foram utilizadas peneiras de malha *80mesh*.

2.5 PIRÓLISE DE *ROCK-EVAL*

Esta análise ocorreu posteriormente a Análise de Carbono Orgânico Total (COT), no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia da UERJ, utilizando as mesmas vinte (20) amostras selecionadas. Esta técnica consiste em uma simulação laboratorial do processo de maturação da matéria orgânica e

degradação térmica do querogênio na ausência de oxigênio conforme estabelecido por Espitalié *et al.* (1977). Para tal, é submetido uma quantidade de 100 mg de amostra em cadinhos de aço a temperaturas de 300° a 600°C com a taxa de aumento de 25°C/min em um micro forno Rock Eval 6 da marca Vinci, com atmosfera inativa até os 850°C, utilizando como gás carregador nitrogênio ou hélio. Devido ao processo de aquecimento são liberados gases, que passam pelo detector de ionização de chama, este quantifica os hidrocarbonetos livres gerados pela amostra, além de passarem por um infravermelho, este determina o CO e CO₂ na pirólise e na oxidação.

Os dados são apresentados na forma de um pirograma, com pontos de picos registrados em S1, S2 e S3, sendo cada um destes picos um processo na geração de hidrocarbonetos. O tipo de matéria orgânica pode ser determinado pelo Índice de Hidrogênio (IH) e Índice de Oxigênio (IO), obtidos associando esses picos com o teor de carbono orgânico total (COT). A integração de dados de IH e IO em diagramas permite identificar os quatro tipos básicos de querogênio (Espitalié *et al.* 1977), também permite definir a evolução térmica.

2.6 BIOMARCADORES

i) Extração da Matéria Orgânica Solúvel (MOS) e Fracionamento

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO/UFPI). Após a completa pulverização das amostras em almofariz, cerca de 10 g de rocha pulverizada foram submetidas à extração contínua da matéria orgânica (MO) em ultrassom, por três vezes sucessivas de 30 min e como solvente extrator uma mistura de DCM/MeOH 12% e cobre metálico para a remoção de enxofre elementar.

Após a extração, o solvente foi evaporado em evaporador rotativo, os extratos concentrados foram pesados para cálculo de rendimento e em seguida acondicionados em dessecadores. O fracionamento foi realizado em coluna aberta, tendo como fase estacionária Sílica numa proporção 1/80 (amostra:sílica) e sendo sequencialmente eluída com Hexano (Fração F1) contendo principalmente hidrocarbonetos saturados; Hexano/Acetato de Etila (8%, Fração F2) contendo principalmente hidrocarbonetos aromáticos e Acetato de etila/Metanol 5% (Fração F3) contendo compostos heteroatômicos. Todos os solventes foram tratados e bidestilados. A sílica gel utilizada na coluna 60 (0,0063-0,2nm/ 70-230 mesh, Aldrich), e Alumina Tipo WN-6 (70-290 mesh).

ii) Cromatografia em fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

A fração saturada foi analisada utilizando um sistema Shimadzu GCMS-QP2010 SE, AOC-500 (figura 09), nas seguintes condições de análise: a razão split foi 1:1, temperatura do injetor de 290 °C e temperatura inicial do forno de 60 °C min⁻¹, apresentando duas rampas de aquecimento, sendo uma de 6 °C min⁻¹ até 280 °C permanecendo por 5 min., a segunda 1 °C min⁻¹ até 315 °C permanecendo por 15min. e temperatura da interface de 300°C. Para cromatografia dos componentes foi empregada uma coluna Rtx-5MS, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,25 µm, hélio como gás carreador e energia de impacto de 70 eV. Os espectros de massas foram adquiridos em modo de full scan com faixa de massa de m/z 47 a 650, com total de tempo de 92,66 min.

Para auxiliar a identificação dos compostos da série dos hopanos, metil-hopanos e esteranos, uma amostra bastante estudada (Lima et al., 2010) rica em biomarcadores (esteranos e hopanos) foi utilizada como padrão comparativo. Essas técnicas foram aplicadas com o intuito de analisar os biomarcadores, estes, fornecem informações sobre a fonte biológica, grau de maturação térmica, biodegradação da MO, idade geológica da rocha geradora, processos de migração do óleo, correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora, servindo como elementos diagnósticos na interpretação geológica do ambiente deposicional (Ortiz *et al.* 2003, Peters *et al.* 2005).

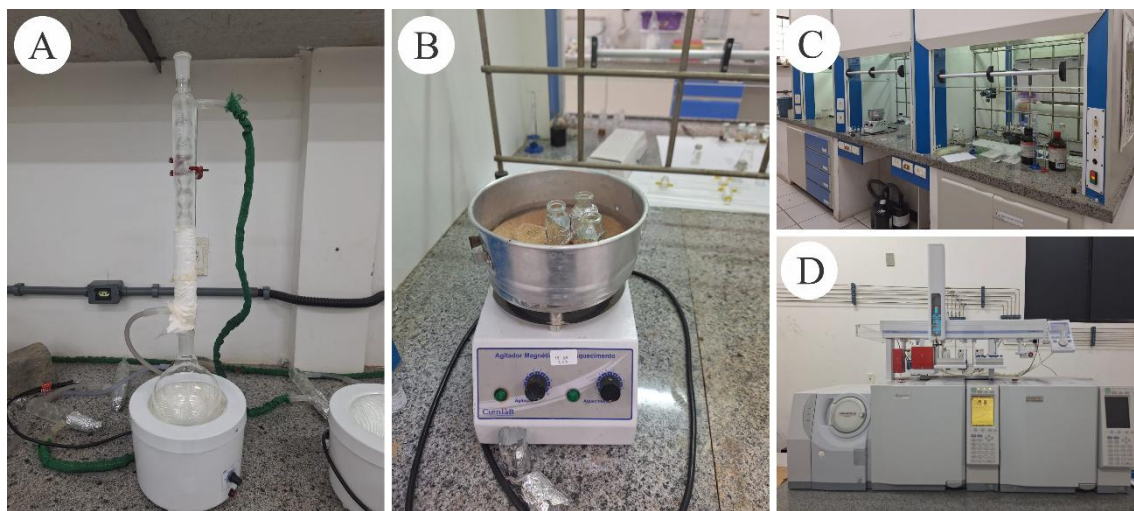


Figura 09- Cromatografia em fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (A) cromatografia em coluna aberta. (B) Secagem após extração em aparelho de ultrassom. (C) capelas de exaustão onde foram realizadas as etapas. (D) Cromatografia a Gás Multidimensional (CG-MS/MS).

2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Para realização desta técnica, foram selecionados fragmentos das trinta e quatro amostras com tamanhos em média de 1cm, cada fragmento foi colado em um *stub* com fita

condutora (figura 10) e posteriormente metalizado com ouro em um aparelho de metalização da marca Emitech (modelo K550X), com tempo de duração variando de 1,5 minutos. Em seguida submetido à câmara de vácuo do aparelho (figura 10).

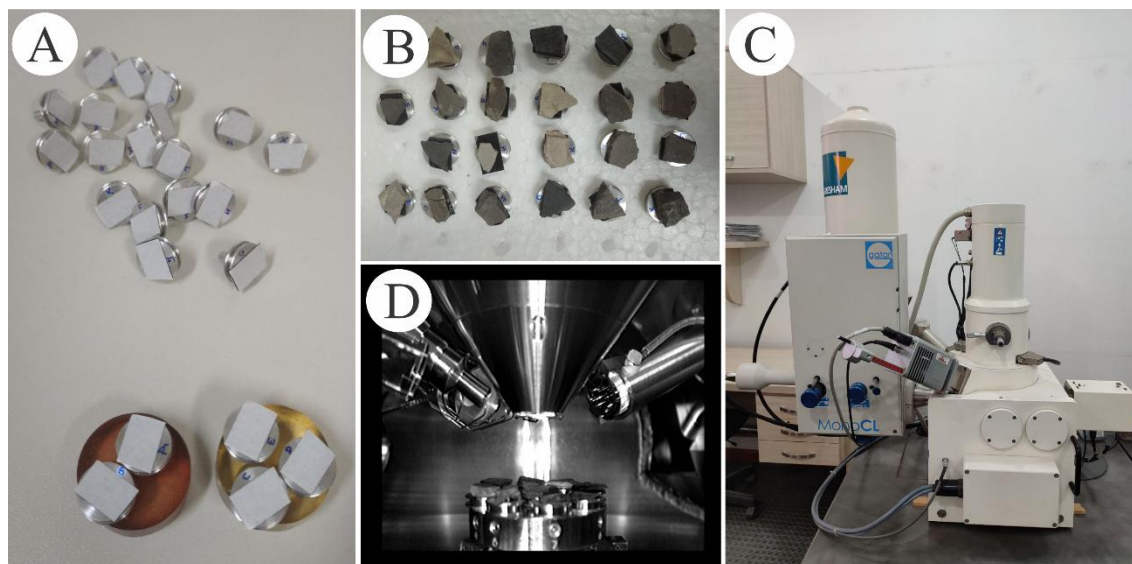


Figura 10- Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (A) e (B) Processo de preparação das amostras, onde são selecionados fragmentos representativos, colados com fita condutora em *stub* metálico e identificados. (C) aparelho de MEV Zeiss modelo SIGMA-VP, utilizado na UFPA. (D) imagem de dentro da câmara de vácuo do microscópio modelo LS15 EVO da Zeiss do LAMIN-BE, utilizado na CPRM.

Esta técnica foi realizada em onze (11) amostras no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA, o equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA-VP com EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado, as condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 8,5 mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s.

Esta técnica também foi realizada em vinte e três (23) amostras no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Serviço Geológico do Brasil (SGB), feitas no microscópio modelo LS15 EVO da Zeiss do LAMIN-BE, para obter imagens de elétron retro espalhado (backscattered electron - BSE). Os dados de EDS foram obtidos a uma distância de trabalho de 8.5 mm, com voltagem de 20Kv e corrente de chegada de 10 nA e em condições de alto vácuo ($3,0 \times 10^{-5}$ mPa).

Esse método é aplicado para identificação dos componentes da rocha fina, considerando os aspectos mineralógicos, texturais e, sobretudo, morfológicos com imageamento tridimensional de grande amplitude de aproximação e profundidade, disponibilizando assim composição química dos componentes analisados que são identificadas e quantificadas, tornando-se uma ferramenta essencial.

3 GEOLOGIA REGIONAL

3.1 BACIA DO AMAZONAS

A Bacia do Amazonas representa uma das principais sinéclises paleozoicas com uma área estimada em 500.000 km², alinhada em sentido leste-oeste (figura 11). Localizada na região norte do Brasil, nos estados do Amazonas, Pará e Amapá. Se limita por dois escudos e dois arcos: a norte pelo Escudo das Guianas e a sul pelo Escudo Brasileiro, a oeste pelo Arco de Purus que a separa da Bacia de Solimões e a leste pelo Arco de Gurupá que a separa da Bacia do Marajó (Cunha *et al.* 1994; Milani & Zalán 1999, Wanderley-Filho *et al.* 2006). Seu preenchimento sedimentar abrange grande variação espaço-temporal, uma vez que seus depósitos são distribuídos em escala continental e possui idades que vão desde o Proterozoico ao Recente (Cunha *et al.* 2007).



Figura 11- Mapa geológico da Bacia do Amazonas. Fonte: Modificado de (Eiras *et al.* 1998 *apud* Souza 2020).

3.1.1 Evolução tectônica

A Bacia Intracratônica do Amazonas teve seu desenvolvimento sobre o Cráton Amazônico, o qual está composto por rochas arqueanas a neoproterozoicas, conformando o núcleo cratônico definido como Província Amazônia Central, constituído pelas faixas móveis de Maroni-Itacaiúnas, Rio Negro-Juruena e Araguaia-Tocantins (Cordani *et al.* 1984). É possível sintetizar os eventos, segundo Almeida (1967, 1969) e readaptado por Zalán (2004), em cinco fases para a evolução tectônica associando a Plataforma Sul-Americana, são estas:

- (a) A fase pré-cambriana ou ciclo Brasileiro (Almeida 1969), no qual corresponde a formação do supercontinente Gondwana. Se iniciou com o *rift* precursor da bacia relacionado a implantação, da faixa Paraguaia-Araguaia, que após o esforço, houve o resfriamento da massa mantélica, dando início a subsidência térmica regional e ao desenvolvimento de uma sinéclise intracontinental (Cunha *et al.* 1994).
- (b) A fase Cambriano-Ordoviciano ou estágio de transição (Almeida 1969), no qual os falhamentos atuam como geradores de fossas e bacias marginais, preenchidos posteriormente por material sedimentar e vulcânico. Essas falhas normais mestras foram ativas apenas no estágio inicial da formação da bacia, durante a abertura e fechamento do Oceano Iapetus, uma vez que não se identificam dobras, discordâncias angulares e basculamentos de blocos nas formações paleozoicas (Wanderley Filho 1991).
- (c) A fase Siluriano-Jurássico ou estágio de estabilização (Almeida 1969), no qual primeiramente ocorre a formação de grandes sinéclises e estas sofrem transgressões e regressões marinhas extensas, posteriormente, há calma tectônica e a plataforma continental como um todo sofre ascensão, não favorecendo a acumulação e preservação de sedimentos, principalmente após o Permiano (Zalán 2004).
- (d) A fase Neo-Jurássica ou ativação Mesozoica (Almeida 1972), no qual a Bacia do Amazonas sofreu o terceiro evento cinemático distensivo durante o Jurássico, na direção leste-oeste, como reflexo da abertura dos oceanos Atlântico Norte e Equatorial, tal distensão possibilitou ascensão de magmatismo básico, em forma de diques e soleiras, com direção norte-sul, denominado no contexto da bacia de Magmatismo Penatecaua. Posteriormente, entre o Jurássico Superior e o Cretáceo, esforços compressionais (ENE-WSW) afetaram a bacia através de formação cisalhante e reativação de fraturas preexistentes, sendo conhecido como Diastrofismo Juruá. Este evento está relacionado a orogênese Andina a oeste, pois foi a resposta da abertura do Oceano Atlântico Equatorial a leste (Zalán 2004).
- (e) A fase Cretáceo-Recente ou reativação Mesozoica (Zalán 2004), ocorre após o Diastrofismo Juruá, num contexto tectônico de sinéclises da bacia. Ocorrem novos ciclos deposicionais que são representados pela sequência Mesozoica-Cenozoica (Zalán 2004).

Na Bacia do Amazonas são identificados quatro blocos estruturais entre os arcos de Purus e de Gurupá (Figura 12), os quais estão separados por estruturas fanerozoicas de caráter transversal, sendo estes resultados da reativação de estruturas pré-cambrianas. O bloco 1, conformado pela megassequência carbonífero/devoniana com estruturas transversais; o bloco 2, que apresenta dobras de caráter inverso; o bloco 3, com dobras e falhas de empurrão; por

último o bloco 4, que evidencia as principais características tectônicas de charneira (Wanderley Filho *et al.* 2006).

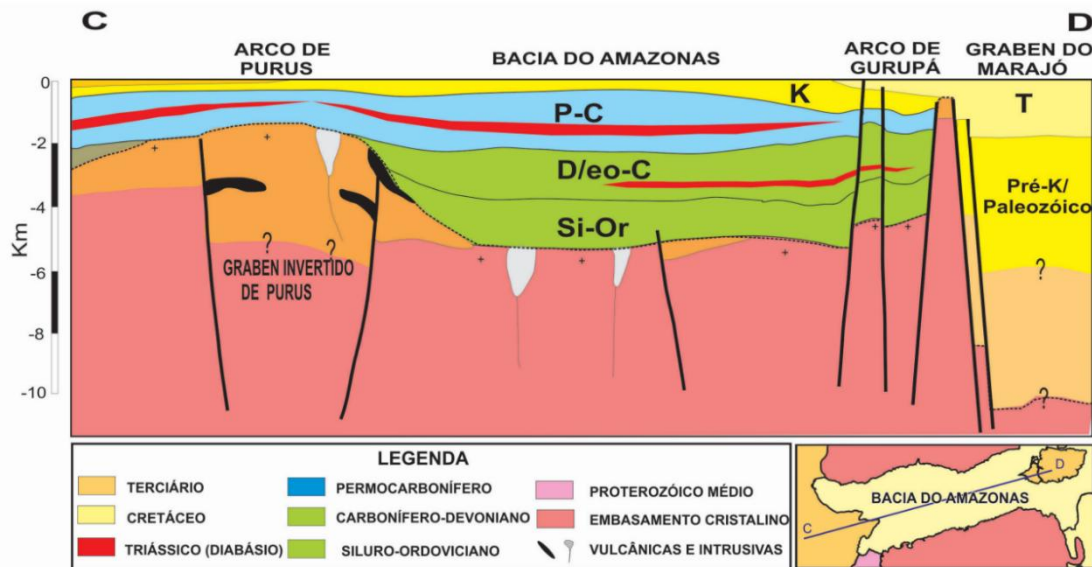


Figura 12- Perfil C-D da Bacia do Amazonas, no qual é possível identificar os blocos estruturais, o Magmatismo Penatecaua e as sequências. Fonte: (Wanderley Filho *et al.* 2006).

3.1.2 Evolução estratigráfica

O arcabouço estratigráfico da bacia do Amazonas apresenta duas megassequências de primeira ordem, que representam mais de 5.000 m de preenchimento sedimentar e ígneo no seu depocentro (Cunha *et al.* 1994, Milani & Thomaz-Filho 2000). A primeira Megassequência Paleozoica é constituída por rochas sedimentares com intrusões de diques e soleiras de diabásio do Mesozoico e a segunda Megassequência Mesozoica-Cenozoica é predominantemente sedimentar.

Segundo Cunha *et al.* (2007), a Megassequência Paleozoica é dividida em quatro subdivisões (ou seja, sequências de 2ª ordem), sendo estas: (1) Ordovício-Devoniana, (2) Devoniana-Tournasiana, (3) Neoviseana e (4) Pensilvaniano-Permiana delimitadas por quebras significativas na sedimentação como resultados de eventos tectônicos que atuaram na borda da Placa Gondwanica, nas quais se manifestaram nas discordâncias regionais. Esta subdivisão está associada a eventos epirogenéticos intraplaca que influenciaram o desenvolvimento dos arcos regionais, determinando o ambiente deposicional conforme às variações do nível médio do mar.

A Sequência Ordoviciano-Devoniana registra o estágio inicial de deposição na sinéclise, deu-se de leste a oeste e caracteriza um ciclo transgressivo-regressivo, com sedimentos glaciais e marinhos dispostos em *onlap* sobre o Arco de Purus, que impedia a conexão com a Bacia de Solimões, configurando o limite oeste da Bacia do Amazonas. A leste, ainda sem a existência do Arco de Gurupá, a conexão era livre com as bacias do oeste africano (Cunha *et al.* 2007,

Matsuda *et al.* 2010). Esta sequência está constituída pelo Grupo Trombetas (Ludwig 1964), apresentando da base para o topo pelas formações: Autás-Mirim, constituída de arenitos e folhelhos neríticos; Nhamundá, composta por arenitos neríticos e diamictitos; Pitinga, conformada por folhelhos e diamictitos marinhos; Manacapuru, constituída por arenitos e pelitos neríticos, e Jatapú, definida por arenitos e siltitos marinhos parálicos (Cunha *et al.* 1994, Gradstein *et al.* 2004, Cunha *et al.* 2007).

A Sequência Devono-Tournaisiana se desenvolveu depois da discordância da Orogenia Caledoniana, portanto foi depositada durante o segundo evento de subsidência tectônica e ingresso marinha na bacia, também oriunda de leste (Figura 13). Este novo ciclo sedimentar, de natureza transgressivo-regressiva, representa um estágio deposicional marinho com incursões glaciais, ainda sem conexão direta com a Bacia do Solimões a oeste, e contínuo com as bacias do norte africano (Cunha *et al.* 1994, 2007). Está constituída da base para o topo pelo Grupo Urupadí (Caputo 1984), conformado de forma ascendente pelas formações: Maecuru, constituída por arenitos e pelitos neríticos a deltaicos; e Ererê, composta por siltitos, folhelhos e arenitos neríticos e parálicos (Melo & Loboziak 2003). Posterior a um pequeno pulso regressivo se depositou o Grupo Curuá (Ludwig 1964), composto de forma ascendente pelas formações: Barreirinha, constituída por folhelhos negros a cinza escuro; Curirí, composta por diamictitos, e em menor proporção folhelhos, siltitos e arenitos; e Oriximiná, constituída por arenitos e siltitos subordinados (Cunha *et al.* 2007).

Após a deposição da Sequência Devono-Tournaisiana, como produto de uma intensa atividade tectônica nas margens da Placa Sul-Americana, a orogenia Acadiana ocasionou o soerguimento e erosão dessa sequência, originando a discordância que a separa da unidade sobreposta, a Formação Faro, que é constituída por arenitos e pelitos de ambiente flúvio-deltaico e litorâneos com influência de tempestades, representando a Sequência Neoviseana. No topo desta sequência, uma discordância regional originada da Orogenia Eo-Herciniana resultou em uma grande erosão de parte da unidade (Cunha *et al.* 2007). Depois de um hiato de aproximadamente 15 Ma um novo ciclo deposicional transgressivo-regressivo é depositado durante o Neocarbonífero, referente à Sequência Pensilvaniana-Permiana que é representada pelo Grupo Tapajós. A deposição das unidades componentes deste grupo ocorre controlada pela tectônica e variáveis climáticas, onde se observa tendência de continentalização e aridez para o topo da seção (Matsuda *et al.* 2004, Moutinho 2006). Correspondente da base para o topo das formações: Monte Alegre, constituída de arenitos eólicos; Itaituba, composta por carbonatos e

siliciclásticos plataformais; Nova Olinda, por evaporitos e arenitos de sabkha; e Andirá, de arenitos e evaporitos continentais (Cunha *et al.* 1994, 2007).

Posteriormente, a Bacia do Amazonas sofreu eventos distensivos em direção leste-oeste, acompanhados do desenvolvimento de enxames de diques e soleiras de diabásio como resultado de um magmatismo básico (Figura 13) (Cunha *et al.* 2007). Durante a introdução destas espessas soleiras de diabásio, o pacote sedimentar paleozoico superior da Bacia do Amazonas soergueu epirogeneticamente por cerca de 1000 m, que corresponde a espessura total aproximada das soleiras, provocando erosão e peneplanização generalizada em toda a sua extensão, inclusive com a erosão de possíveis derrames superficiais de lava basáltica relacionados a este magmatismo (Caputo 2014).

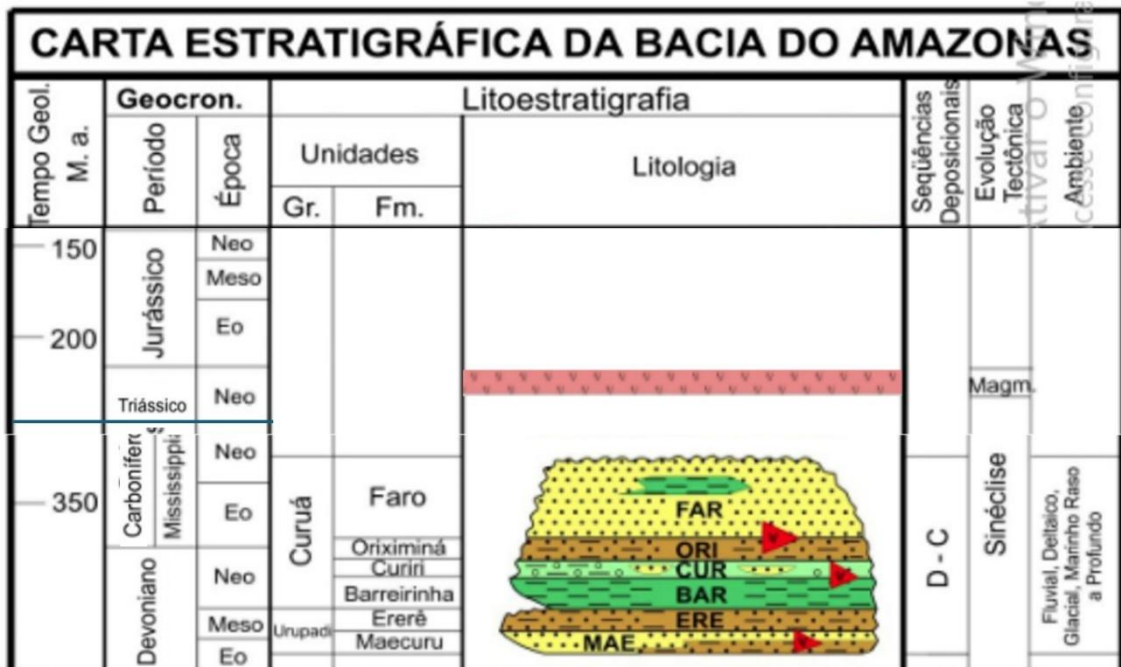


Figura 13- Carta Estratigráfica resumida da Bacia do Amazonas com as formações que ocorrem na região estudada, com destaque para a Formação Barreirinha – BAR. Fonte: Modificado de (Eiras *et al.* 1998).

Concomitantemente com o rifteamento do Marajó ocorreu a formação da ombreira do rifte ao leste da Bacia do Amazonas, que passou a ser denominado Arco de Gurupá (Caputo 2014). O tectonismo Gurupá foi o evento tectônico mais expressivo da bacia, pois cortou a comunicação com a Bacia do Parnaíba e bacias do noroeste da África e soergueu o assoalho da bacia por mais de 5.000 m de altura, causando a remoção de todo o pacote de sedimentos paleozoicos da região do ápice do arco. Este se manteve alto e exposto até o Neocretáceo, sendo coberto no Cenozoico pela sedimentação da Formação Alter do Chão do lado oeste e Formação Marajó do lado leste do arco (Caputo 2014).

Finalmente, posterior ao efeito gerado pelo Diatrofismo Juruá, produz-se um relaxamento tectônico seguido da deposição da outra unidade de primeira ordem da Bacia do Amazonas, a Megassequência Mesozoico-Cenozoica, constituída pelo Grupo Javari, definido pelas sequências Cretácea e Terciária (Eiras *et al.* 1994, Cunha *et al.* 1994), representadas pelas formações Alter do Chão e Solimões, localizadas sobre a discordância pré-cretácea (Cunha 2000).

3.1.3 Formação Barreirinha

A Formação Barreirinha faz parte do Grupo Curuá (Caputo 1984), este grupo é associado ao topo da Sequência Devoniano-Carbonífera, limitada por discordâncias produzidas pela Orogenia Eo-Herciana (Melo & Loboziak 2003, Cunha *et al.* 2007), sendo este grupo composto por três formações, são estas, da base para o topo: Barreirinha, Curirí e Oriximiná. A Formação Barreirinha teve sua fase inicial de deposição associada a rápida subida relativa do nível do mar e está associada a máxima transgressão atingida pela bacia, durante o Frasniano, na qual é representada por espessa seção de folhelhos negros, betuminosos, altamente radioativos, que variam gradacionalmente ao topo, tornando-se cinzas e menos radiativos com presença de arenitos finos e siltitos, também apresentam concreções esferoidais a discoidais de siderita e que podem se apresentar frequentemente silicificadas (Cunha 2000). A intensa deposição de matéria orgânica preservada nos folhelhos dessa formação indica a existência de um amplo mar anóxico durante o Frasniano (Backheuser 1988 *apud* Garcia 2014).

A espessura desta formação varia de 150m no flanco norte a 120m no flanco sul, enquanto no eixo deposicional chega até 280m (Loboziak *et al.* 1997, Reis *et al.* 2006), se caracteriza por ser arrasada e plana em ambos os lados da Bacia do Amazonas, sendo só descontínua pela presença do Arco de Purus, indicando um evento erosivo ou não deposicional. O contato superior da Formação Barreirinha com a Formação Curirí varia de uma conformidade a discordância erosiva, enquanto o contato inferior com a Formação Ererê é concordante (Loboziak *et al.* 1997).

A Formação Barreirinha está subdividida em três membros (Cunha *et al.* 1994), em ordem da base a topo: Abacaxis, Urubu e Ururiá. O Membro Abacaxis corresponde a porção basal da Formação Barreirinha, trata-se do principal potencial gerador de hidrocarbonetos da Bacia do Amazonas (Rodrigues 1973), sendo constituído por folhelhos negros a cinza-escuros, físseis e carbonosos, com perfis elétrico-radioativos de alta resistividade e baixa densidade e velocidade sônica (Loboziak *et al.* 1997, Cunha *et al.* 2007, Garcia 2014). Este membro ocorre

como resultado da sedimentação marinha altamente condensada e de longa duração, permitindo a acumulação de uma considerável quantidade de fósseis marinhos (Bless & Streel 1986 *apud* Cunha *et al.* 1994). Segundo as palinozonas definidas por Melo & Loboziak (2003) sua deposição ocorreu em um intervalo de tempo entre 12Ma e 18 Ma, sendo, portanto, de idade entre o eo-frasniano ao eo-mesofameniano (Cunha *et al.* 2007).

O Membro Urubu representa a porção intermediária da Formação Barreirinha, também representado por folhelhos cinza-escuros, pouco fisséis, com níveis subordinados de siltitos, sendo, portanto, diferenciado do Membro Abacaxis devido apresentar menor quantidade de matéria orgânica, menor radioatividade, baixa resistividade e alta velocidade sônica (Cunha *et al.* 2007). Sua deposição é associada ao ambiente marinho distal, levemente regressivo, passando para raso no topo, enquanto a sua idade varia entre o meso a neo Fameniano (Melo & Loboziak 2003, Cunha *et al.* 2007).

O Membro Ururiá corresponde a porção superior da Formação Barreirinha, apresenta folhelhos cinza-escuros a claros e siltitos. Em perfis elétrico-radioativos manifesta uma radioatividade e velocidade sônica regular, além de altos valores de resistividade, mas menores aos do Membro Abacaxis (Garcia 2014). O ambiente deposicional associado é marinho francamente regressivo, passando de distal na base para raso no topo, caracterizando uma condição disóxica/óxica, de idade neo-fameniana (Melo & Loboziak 2003, Cunha *et al.* 2007).

3.1.4 Magmatismo Penatecaua

O supercontinente Pangea existiu entre o Carbonífero e o Jurássico. A sua fragmentação afetou o registro geológico, com processos que podem ser observados globalmente, como a mudança da paleogeografia, do clima e da biosfera na transição entre o Triássico e o Jurássico (Moreira 2019). Os processos que resultam em quebra de supercontinentes, em geral, envolvem a formação de grandes províncias ígneas, como é o caso da Província Magmática do Atlântico Central – CAMP (Marzoli *et al.* 1999), podendo ser identificada em várias sub-províncias espalhadas pelos ex-blocos do Pangea que circundavam o atual Atlântico e que são relacionadas pela idade e pela geoquímica (Moreira 2019).

A CAMP foi a colocação de um volumoso magmatismo básico que afetou todo o Pangea Central (Figura 14), registrado atualmente na forma de diques, soleiras e mais raramente derrames de lavas designados comumente como derrames basálticos continentais (*continental flood basalts*). As bacias paleozoicas do Amazonas, Solimões e Parnaíba possuem intrudidas em seus sedimentos aproximadamente 240.000 km³ de diabásio, principalmente na forma de

soleiras. A espessura máxima atravessada por poço na Bacia do Amazonas foi de 915 m (Wanderley Filho *et al.* 2006). Tais rochas ígneas são constituídas essencialmente por plagioclásio, piroxênio, quartzo, biotita e hornblenda, apresentam textura subofítica dominante, e foram reunidas sob a denominação Episódio Penatecaua por Issler *et al.* (1974). A injeção do magma se deu a partir de fraturas pré-existentes no embasamento (Thomaz-Filho *et al.* 2000, Thomaz-Filho *et al.* 2008a).

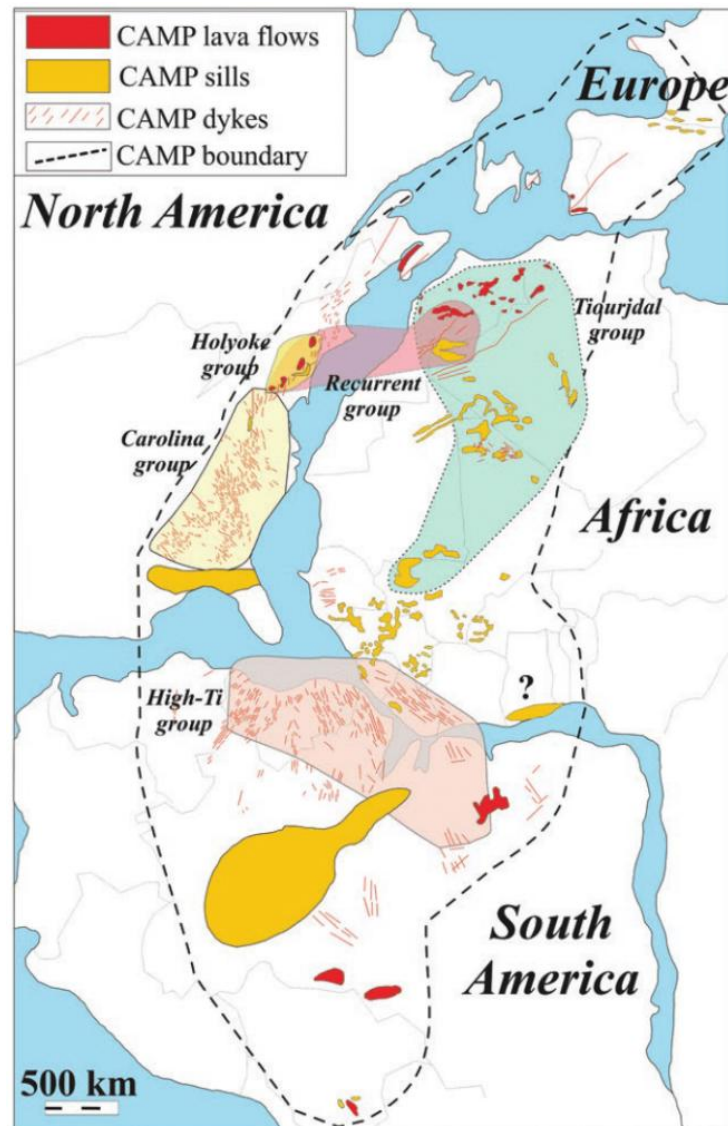


Figura 14- Extensão da Província Magmática do Atlântico Central (CAMP) no Pangeia Central e os tipos de intrusões ígneas colocadas. Fonte: (Marzoli *et al.* 2017).

De acordo com Marzoli *et al.* (2017) o CAMP é uma província ígnea peculiar porque, diferentemente de outras (Paraná-Etendeka, Deccan e outras), além de apresentar poucos empilhamentos de lavas preservados, não existem rochas alcalinas e tipos ácidos são raros.

O magmatismo básico que se origina na astenosfera subindo à superfície da Terra é eficaz como fonte de calor. Assim, o gradiente geotérmico em torno dessas rochas tende a permanecer alto. O magmatismo então é acompanhado pelo aumento da temperatura da bacia nos arredores de sua intrusão o que produz o aquecimento das rochas geradoras de hidrocarbonetos e, assim, possibilita a maturação da matéria orgânica nela contida. Estudos têm observado ainda que os contatos diques-rochas sedimentares podem propiciar importantes caminhos para a migração dos hidrocarbonetos. Pode ainda atuar como selante quando possibilita a acumulação de hidrocarbonetos nos sedimentos subjacentes (Thomaz Filho *et al.* 2008b).

As terminações de soleiras e o tipo de rocha que elas intrudem têm uma importância significativa quando se analisa uma bacia com interesse para petróleo. A terminação de uma soleira pode formar uma trapa, dependendo do mergulho regional das camadas (Wanderley Filho *et al.* 2006).

O diabásio, em seus aspectos positivos, foi importante na geração de óleo e gás, assim como no craqueamento de óleo na Bacia do Amazonas, pois sem ele não haveria calor para a transformação da matéria orgânica, mas também pode ter criado efeitos negativos se abriu estruturas e craqueou parte do óleo da Bacia, além de dificultar a penetração das ondas sísmicas, o que implica seções sísmicas de baixa qualidade (Wanderley Filho *et al.* 2006).

O efeito termal que as intrusões ígneas básicas produzem nas rochas sedimentares foi analisado por Alves & Rodrigues (1985) na Bacia do Amazonas. Estes autores chegaram à conclusão de que o efeito das intrusões nas encaixantes é equivalente à espessura do corpo intrusivo. No caso de intrusões múltiplas, supõem que o efeito pode ser potencializado. O efeito pode variar em suas dimensões também em função da profundidade em que se implantou a intrusão, sendo maior o calor transmitido quanto maior a profundidade.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo explica a fundamentação teórica dos assuntos abordados nesta dissertação, de maneira sucinta, principalmente no que tange às metodologias utilizadas, tema central do trabalho, mas também tópicos relacionados, cuja compreensão é essencial para o entendimento do tema principal e seus desdobramentos.

4.1 ANÁLISE DE FÁCIES DE ROCHAS FINAS (PETROGRAFIA)

A análise de fácies sedimentares de rochas finas é incomum, devido ao fato destas rochas serem facilmente intemperizadas e geralmente não apresentarem estruturas sedimentares visíveis ou de grande porte, o que faz com que muitas sejam classificadas apenas como maciças, laminadas ou homogêneas. Contudo, diversos estudos de sucessões compostas de rochas finas em afloramentos, testemunhos e seções delgadas demonstram que estas rochas são frequentemente heterogêneas em diferentes escalas (Lazar *et al.* 2015, Schieber 1989, Bohacs 1998, MacQuaker & Gawthorpe 1993, Bohacs *et al.* 2014, Schieber *et al.* 2010, Lazar & Schieber 2006, MacQuaker *et al.* 2007, 2014, Taylor & MacQuaker 2014). Neste tipo de rocha são encontradas as principais geradoras e reservatórios de hidrocarbonetos do mundo, sendo em alguns casos também uma importante rocha selante (MacQuaker & Taylor 1996, MacQuaker & Howell 1999, Lazar *et al.* 2015). Estas rochas também podem fornecer importantes informações a respeito do ambiente deposicional e do paleoclima. Variações texturais e composicionais, além de diferentes geometrias dos acamamentos observadas em rochas finas podem impactar na qualidade e distribuição de um sistema petrolífero (MacQuaker *et al.* 2014, Lazar *et al.* 2015).

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O princípio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo.

Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (Dedavid *et al.* 2007).

A espectrometria de Raios X é uma das técnicas mais comuns implementadas em MEV para microanálise. A Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva (EDS) é uma dessas técnicas nas quais os Raios X característicos gerados a partir da interação feixe-amostra de elétrons são analisados para proporcionar a composição elementar da amostra na forma de espectros (histogramas) onde elementos individuais podem ser identificados. Os picos nos espectros de EDS correspondem a linhas de Raios X característicos de um elemento específico. Assim, os espectros proporcionam uma caracterização química quantitativa das amostras (Rodrigues 2019).

Deste modo, visando identificação de minerais pontuais, foi utilizado EDS em todas as amostras em que se utilizou MEV, resultando em dados robustos de aproximadamente oitocentos feixes disparados, que foram apresentados da seguinte forma (figura 15).

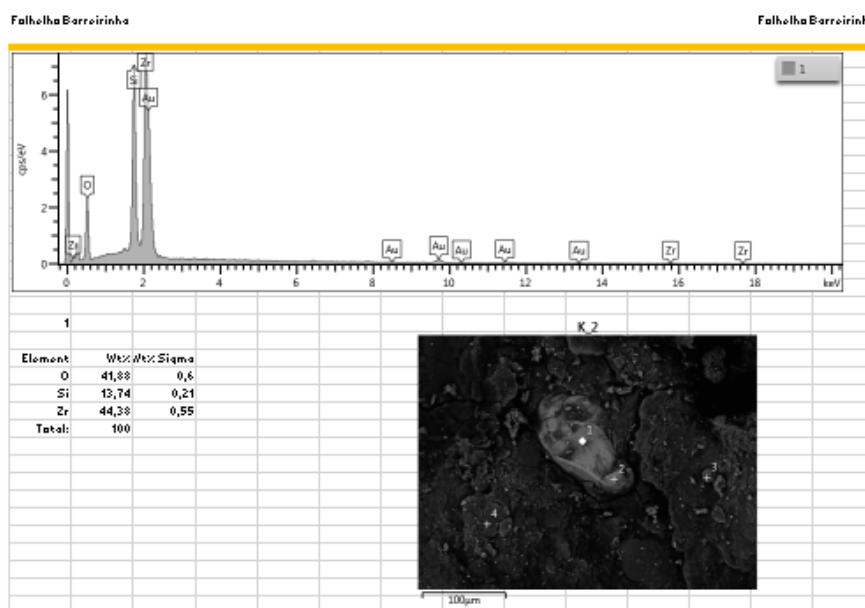


Figura 15- Resultados das análises EDS, mostrando a imagem MEV (em uma resolução baixa), a localização dos feixes de disparo (+) do EDS e o resultado elementar que cada um obteve.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos componentes de um material, sem mudança de comprimento de onda, sendo obedecidas certas condições geométricas. Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados sem perda de energia pelos elétrons dos átomos (dispersão coerente ou de Bragg). Após colidirem com o material, os raios X mudam a sua direção de propagação, porém, mantém o comprimento de onda da radiação incidente (Kaplan 1978, Jenkins & Snyder 1996).

Os instrumentos tradicionais de medida da DRX são os difratômetros com análises pelo método do pó ou com câmaras de monocristais acopladas, sendo que as últimas são utilizadas apenas em certas situações, por exemplo, quando é crítica a disponibilidade de amostra e, principalmente, em estudos específicos para a determinação de parâmetros cristalográficos (como por exemplo, lâminas de argilas orientadas) (Silva 2013).

A caracterização de uma amostra é feita por meio da comparação de seu difratograma com padrões de referência, disponíveis em bancos de dados de DRX. Bancos de dados contendo informações cristalográficas, tais como distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos hkl que difratam construtivamente os raios X são mantidos continuamente atualizados (Gobbo 2009).

Atualmente, microcomputadores munidos de sistemas automáticos de busca são utilizados no processo de identificação de materiais cristalinos por DRX. Neste procedimento, os picos mais intensos de cada composto cristalino presente no banco de dados são comparados aos picos do difratograma da amostra. Terminado o processo de busca e comparação, os valores dos resultados de busca são expressos em ordem decrescente de pontuação. A coincidência de valores, ou a quase coincidência, leva a identificação do mineral (Kahn 2000). Desta forma, para interpretação dos dados é necessário utilizar software (figura 16) de identificação das fichas mineralógicas. Preferencialmente, se utilizará software disponibilizado pela empresa do equipamento do difratômetro e os resultados são expressos em difratogramas.

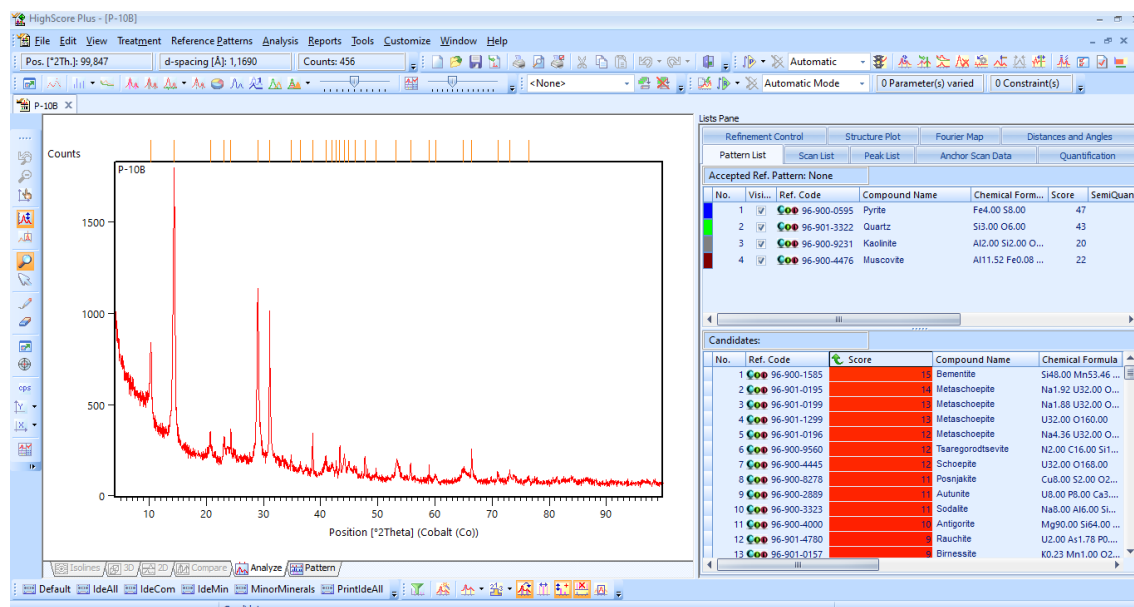


Figura 16- Software HighScore Plus, onde os difratogramas são tratados, cada pico representa um sinal detectado de algum mineral, através das cartas de comparação estes picos são identificados.

4.4 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DE CLUSTER

A análise de agrupamento é um tema inserido no contexto de aprendizado de máquina, mais especificamente, no aprendizado não supervisionado, no qual devem ser encontrados padrões em dados que não apresentam rotulação prévia. Em outras palavras, os algoritmos de aprendizado não supervisionado são capazes de encontrar estruturas internas ocultas e, a partir disso, relacionar grupos de dados. Tan *et al.* (2006) definem a análise de agrupamento como um processo que agrupa dados com base somente em suas características e relações. O objetivo é que objetos de um determinado grupo sejam semelhantes entre si e, ao mesmo tempo, diferentes de objetos pertencentes a outros grupos. Quanto maior a semelhança (ou homogeneidade) dentro de um grupo, e a diferença entre grupos, mais eficiente é o processo de agrupamento (Moreira 2020). Neste trabalho, o agrupamento foi realizado com base nos resultados nos difratogramas resultantes do DRX.

4.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As técnicas analíticas baseadas em fluorescência de raios-X consistem na detecção dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra, após sua excitação por um feixe de raios-X. Quando um feixe de raios-X incide na matéria pode ocorrer interação por efeito fotoelétrico, no qual um fóton incidente é completamente absorvido pelo átomo do material e um elétron é ejetado, deixando um buraco. O átomo que agora se encontra em estado excitado, retorna ao seu estado fundamental através da transição de elétrons dos níveis mais externos para os níveis mais internos. Como resultado desta transição, ocorre uma liberação de

energia na forma de um fóton. Quando a energia desse fóton se encontra na faixa de energia dos raios-X, então é denominado raio-X característico (Asfora 2010). Os resultados por amostra são analisados em software próprio do equipamento e posteriormente disponibilizados em fichas, constando os minerais detectados em óxidos e quantidade em porcentagem (%) (figura 17).

	Compound Name	Conc. (%)
1	SiO ₂	61,98463
2	Al ₂ O ₃	16,50529
3	CO ₂	! 7,22000
4	K ₂ O	6,23818
5	Fe ₂ O ₃	3,61298
6	TiO ₂	1,72937
7	SO ₃	1,39752
8	MgO	0,88114
9	P ₂ O ₅	0,28213
10	Na ₂ O	0,14876

Figura 17- Exemplo de ficha de resultados, expresso em óxidos, da análise de fluorescência, sendo o CO₂! referente a perda ao fogo. A soma de todos os componentes deve resultar em 100%.

4.6 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

O teor de carbono orgânico total (COT) é uma medida para obter a quantidade da matéria orgânica, no qual esse parâmetro é expresso percentualmente em relação ao extrato seco e indica as condições de produção e preservação do ambiente deposicional, incluindo o querogênio e o betume, permitindo avaliar a rocha como geradora de hidrocarbonetos (Espitalié *et al.* 1977). A quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos ou rochas inclui tanto a matéria orgânica insolúvel, denominada querogênio, como a matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos, denominada betume (Killops *et al.* 1994). Posteriormente, o valor de COT é ainda influenciado pelo soterramento sedimentar e as reações responsáveis pela transformação da matéria orgânica em petróleo, diminuindo progressivamente ao longo da metagênese e catagênese (Tissot & Welte 1984). De modo geral, é aceito que as rochas sedimentares devem apresentar valores de COT maiores que 1% para serem consideradas como rochas potencialmente geradoras de petróleo (Peters & Cassa 1994). Essa classificação se encontra expressa na tabela 01:

Tabela 01- Qualidade de rochas geradoras avaliadas pelos valores de COT.

Potencial Gerador	COT%
Pobre	0 – 0,5
Razoável	0,5 – 1,0
Bom	1,0 – 2,0
Muito bom	2,0 – 4,0
Excelente	> 4,0

Fonte: (Peters & Cassa 1994).

Outros parâmetros resultantes do COT, que comumente aparecem juntos são: Enxofre Total (ST) e Resíduo Insolúvel (RI). Esses resultados são pertinentes, uma vez que a incorporação do enxofre de origem diagenética (produto da sulfato-redução) na matéria orgânica é conhecido como sulfarização da matéria orgânica, sendo este um processo biogeoquímico importante por atuar na preservação da matéria orgânica (Brassell *et al.* 1986, Sinninghe Damste & De Leeuw 1990). Além disso, os tipos de materiais orgânicos relacionados aos sedimentos são controlados pelo ambiente deposicional, podendo incluir fatores externos os quais são atribuídos às condições físicas, deposicionais e mineralógicas do sedimento. Por exemplo, rochas de granulação fina são derivadas de ambientes sedimentares de baixa energia e têm alto conteúdo de matéria orgânica. Nestes ambientes, dependendo de fatores como clima, mudanças no nível do mar, temperatura da coluna d'água, entrada de sedimentos terrestres, dentre outros, os depósitos siliciclásticos serão representados por folhelhos ou carbonatos. O preenchimento sedimentar também pode ser misto, sistemas deposicionais siliciclásticos e carbonáticos, que são o resultado de mudanças no tempo, que podem ter influências climáticas, como mudanças relativas no nível do mar e/ou variações no aporte sedimentar através das oscilações entre climas mais secos e mais úmidos e/ou tectônicos, causando uma mudança vertical na sucessão estratigráfica (Tagliari 2013).

A avaliação entre os possíveis ambientes deposicionais é realizada através do ataque com ácido clorídrico (HCl), para a remoção da fração carbonática (descarbonatação) que é feito na etapa de determinação do COT. Desse modo, terá a quantidade percentual do Resíduo Insolúvel (RI), que é a fração siliciclástica, a partir da determinação da diferença entre os pesos anterior e posterior à eliminação do carbonato como apresentado nas fórmulas abaixo:

$$\text{RI (\%)} = \frac{\text{peso do insolúvel} \times 100}{\text{peso inicial da amostra}} \quad \text{e} \quad \text{Carbonatos (\%)} = 100 - \text{RI}$$

Figura 18- Fórmulas necessárias para calcular resíduo insolúvel e quantidade de carbonatos presentes nas amostras (em porcentagem). Fonte: (Silva 2007).

De acordo com Sampaio (2005), os baixos valores de RI, ou seja, alta digestão por HCl da amostra, é representado por carbonatos, enquanto os valores elevados acima de 70% são representados por folhelhos.

4.7 PIRÓLISE DE *ROCK-EVAL*

A pirólise de Rock Eval consiste em uma técnica analítica em que o processo natural de maturação da matéria orgânica é simulado em laboratório, utilizando, portanto, uma taxa de aquecimento por unidade de tempo ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) muito inferior as necessárias nos processos geológicos ($^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$). Nesse procedimento, utiliza-se taxas de aquecimento e temperaturas ($25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e até 600°C , respectivamente) com ordens de grandeza maiores do que as que controlam o processo de geração na natureza, a fim de compensar o pouco tempo da análise (cerca de 30 minutos). O equipamento consiste em um sistema onde aproximadamente 100 mg da amostra de rocha são aquecidas em um micro forno com atmosfera inerte para que não ocorra a combustão (Espitalié *et al.* 1985).

Durante o processo de aquecimento, são liberados, sucessivamente, os hidrocarbonetos livres porventura existentes na amostra e o gás carbônico gerados pelo craqueamento térmico do querogênio (matéria orgânica insolúvel presente nas rochas sedimentares). Estes gases são registrados por uma unidade analógico-digital sob a forma de um pirograma, no qual podem ser observados os três picos (denominados de S1, S2 e S3) além do valor de Tmax (Espitalié *et al.* 1985) usados nos estudos geoquímicos (figura 19).

O pico S1 equivale à quantidade de hidrocarbonetos livres (betume) gerados naturalmente (calculado em mg HC/g rocha), que podem ser extraídos por solventes orgânicos. O pico S2 corresponde à quantidade de hidrocarbonetos liberada pelo craqueamento térmico do querogênio durante o processo de pirólise (em unidades de HC/G rocha), que é denominado potencial de geração e corresponde à quantidade de óleo que a rocha analisada teria condição de produzir caso fosse submetida às condições adequadas de soterramento. Por fim, o pico S3 representa a quantidade de dióxido de carbono (CO_2) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio (em mg CO_2/g rocha) (Espitalié *et al.* 1977).

Conforme esses valores, foram estimados por Peters & Cassa (1994), valores de referência em função dos picos resultantes, são esses: Potencial Gerador de Hidrocarbonetos (através de picos de S2) e Classificação da Maturação (através do Índice de Produção). Desta forma, temos (tabela 02):

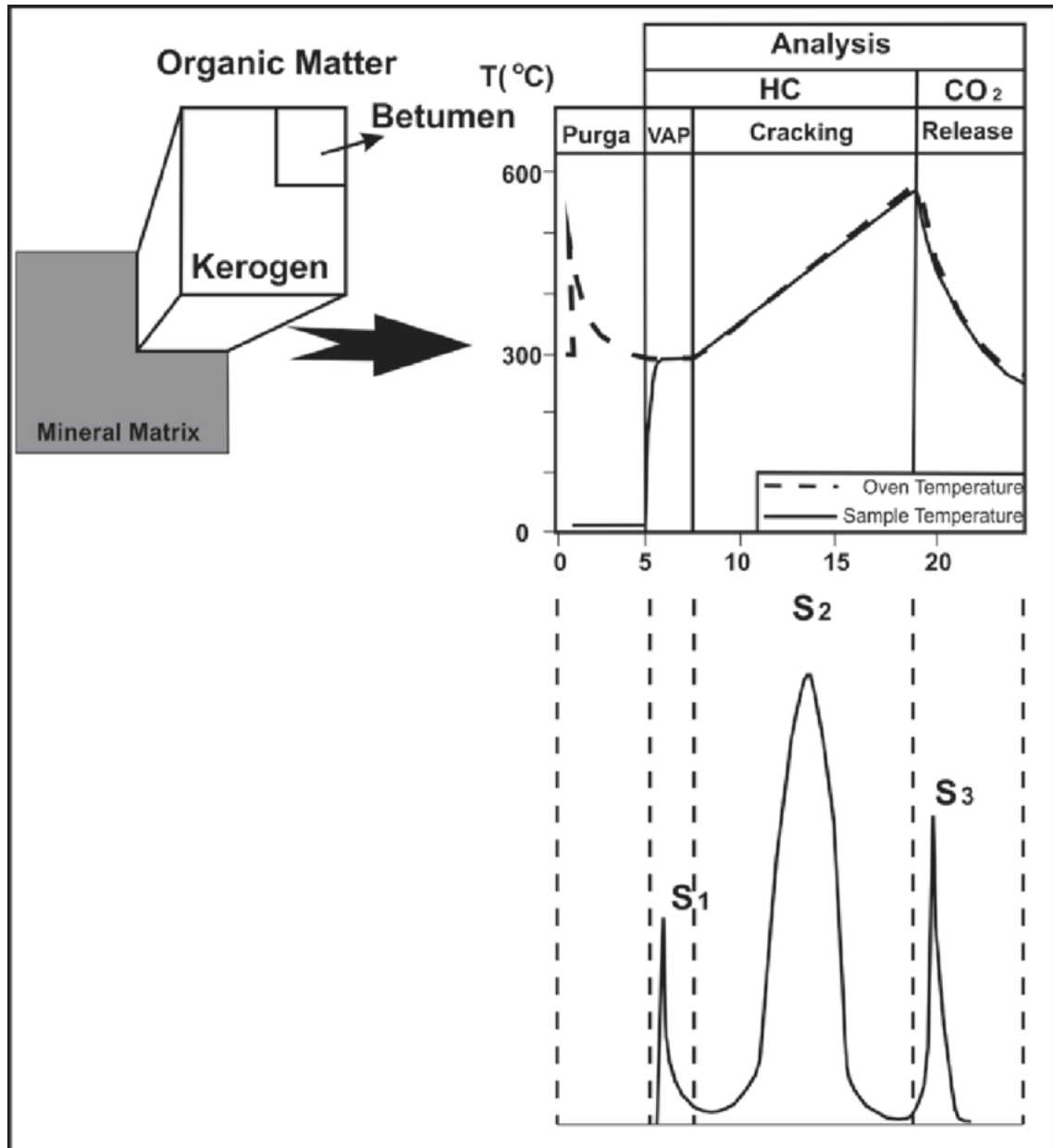


Figura 19- Ciclo de análise e exemplo de pirograma obtido como resultado da Pirólise de Rock-Eval. Fonte: (Tissot & Welte 1984).

Tabela 02- Classificação das faixas de geração de hidrocarbonetos em função do pico S2.

Potencial Gerador de Hidrocarbonetos S2 (mg HC/g rocha)	
Baixo potencial gerador	< 2
Moderado potencial gerador	2,0 – 5,0
Bom potencial gerador	5,0 – 10
Excelente potencial gerador	> 10

Fonte: (Peters & Cassa 1994).

É possível correlacionar os valores de S1 e S2 para calcular o Índice de Produção (IP) para obter informações sobre o estágio de maturação térmica, uma vez que a conversão do querogênio em petróleo ocorre quando há uma progressiva redução de S2 acompanhada por um

aumento progressivo da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1). Desta forma, temos (tabela 03):

Tabela 03- Classificação de maturação a partir do Índice de Produção.

IP - S1/(S1+S2)	
Imaturo	< 0,10
Maturo	0,10 – 0,40
Senil	> 0,40

Fonte: (Peters & Cassa 1994).

Apesar disso, o principal parâmetro indicador da maturação termal é o valor de Tmax, esboçado no pirograma da pirólise, é definido por Tissot & Welte (1984) como a temperatura com altura máxima do pico S2 onde ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos através do craqueamento do querogênio na pirólise. Desta forma, temos (tabela 04):

Tabela 04- Classificação de maturação a partir dos valores de Tmax obtido na pirólise.

Maturação - Tmax	
Imaturo	< 440
Maturo	440 – 470
Senil	> 470

Fonte: (Tissot & Welte 1984).

Outra variante que costuma aparecer nos resultados de pirólise são os índices de hidrogênio (IH, obtido a partir da razão S2/COT e expresso em mgHC/gCOT) e índice de oxigênio (IO, calculado pela razão S3/COT e expresso em mgCO2/gCOT) (Silva, 2007).

Uma vez que os picos S2 e S3 refletem, respectivamente, a quantidade de hidrogênio e oxigênio presentes na matéria orgânica, utilizando-se os índices de hidrogênio (IH) e de oxigênio (IO) em relação às razões H/C e O/C, obtidas através de análises elementares, tem-se a interação entre a natureza da matéria orgânica e seu grau de preservação. De modo generalizado, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto a matéria orgânica de origem algálica é rica em hidrogênio (Tissot & Welte, 1984). Quando submetidas a condições oxidantes durante ou logo após a deposição, a biomassa pode ser alterada, empobrecendo a matéria orgânica em hidrogênio. Os três tipos básicos de querogênio podem ser identificados com a integração de dados de IH e IO de diagramas do tipo van Krevelen (Espitalié et al., 1977) (figura 20).

A relação entre os índices inferindo o tipo e a natureza da matéria orgânica está presente na tabela 05. Através do IH é possível também determinar o potencial gerador da matéria orgânica presente na amostra de rocha, conforme descrito na tabela 06.

Tabela 05- Classificação do tipo de querogênio e origem da matéria orgânica em função do IH e IO.

Querogênio	IH (mg CO ₂ /g de COT)	IO (mg CO ₂ /g de COT)	Origem
Tipo I	> 600 – 700	< 100	Lacustre
Tipo II	400 – 700	< 100	Marinha
Tipo III	< 300	> 100 – 200	Terrestre

Fonte: Modificado de (Espitalié *et al.* 1977).

Tabela 06 -Classificação do potencial de geração de hidrocarbonetos em função do IH.

IH (mg HC/g de COT)	Potencial Gerador
Gás	50 – 200
Gás e condensado	200 – 300
Óleo	> 300

Fonte: Modificado de (Espitalié *et al.* 1977).

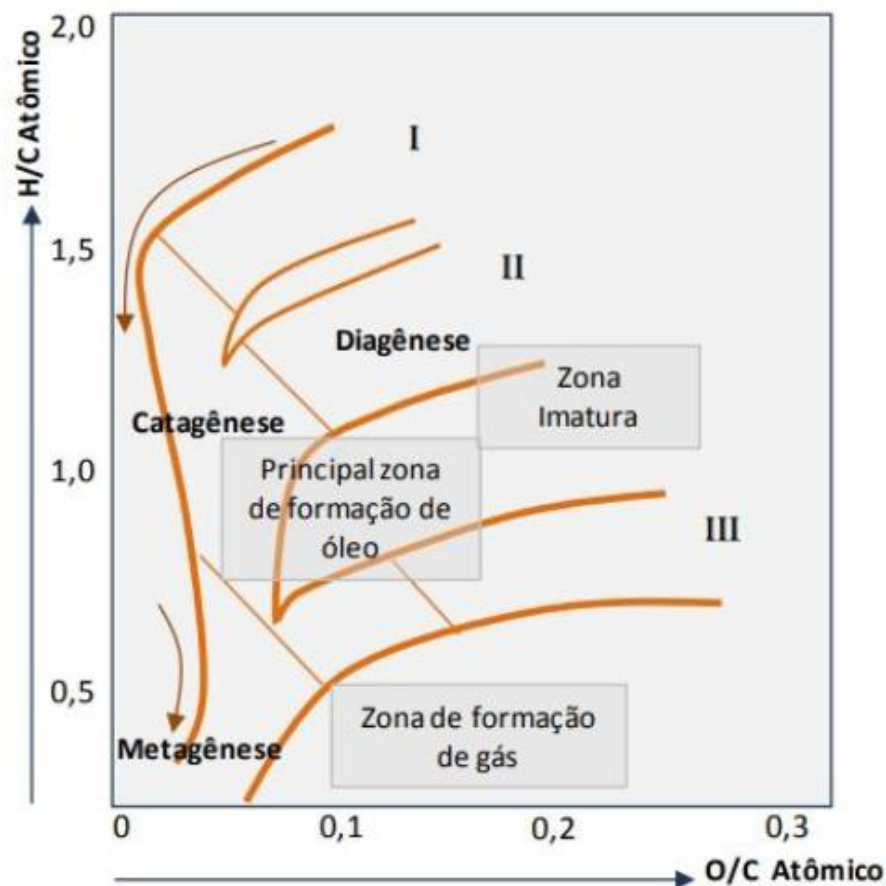


Figura 20- Diagrama do tipo Van Krevelen. O aumento do processo de maturação tende a reduzir os valores de IH e IO, aproximando-se a zero, para que a posição relativa dos pontos plotados neste gráfico possa verificar seu estágio de maturidade termal. Fonte: (Parra 2012).

4.8 BIOMARCADORES

Biomarcadores são compostos derivados de substâncias presentes em organismos vivos que possuem uma estrutura molecular possível de correlacionar ao precursor biológico, são possíveis de serem encontrados em sedimentos, rochas e no petróleo. Sua gênese pode ser de origem vegetal, planctônico ou bacteriano. São moléculas orgânicas complexas, correspondentes a produtos orgânicos naturais específicos, compostos de carbono, hidrogênio e outros elementos como oxigênio, nitrogênio e enxofre (figura 21).

Precusores dos biomarcadores conhecidos como terpenóides ou isoprenoídes foram inicialmente biossintetizados por microrganismo e plantas, a partir de subunidades do isopreno (metil butadieno). Os compostos complexos resultantes dessa polimerização, desempenham funções específicas nos organismos vivos. Tem-se como exemplo: o bacteriohopanotetrol (que compõe a membrana celular de bactérias e cianobactérias); o colesterol (o qual forma a membrana celular de organismos eucariontes) e a clorofila (que constitui o pigmento responsável pela fixação fotossintética de carbono por plantas e certos tipos de bactérias). Os compostos biomarcadores são divididos em famílias, em função do número de subunidades do isopreno (Garcia 2019).

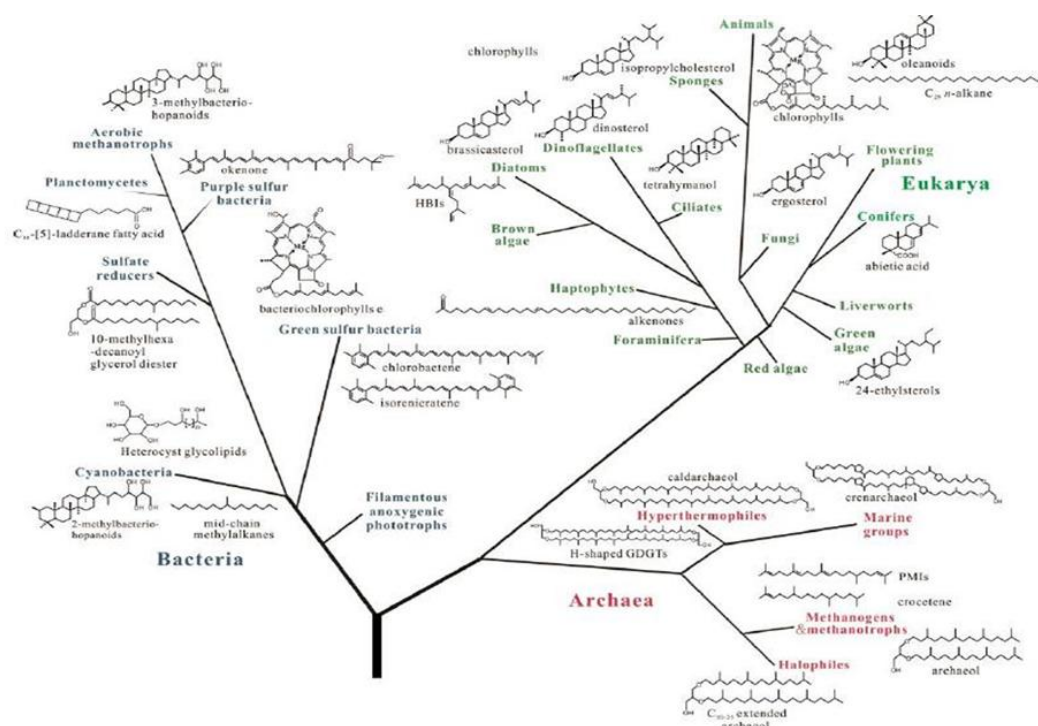


Figura 21- Representação esquemática das ramificações de biomarcadores. A diferença morfológica entre os domínios de Eubactérias, Eucariotas e Arqueias controla os tipos de biomarcadores encontrados nos sedimentos. Fonte: (Luo 2018).

Segundo Peters *et al.* (2005a), para serem marcadores biológicos estes compostos precisam: (a) apresentar estrutura química definida a qual proporciona informação sobre sua origem biológica. (b) estar presentes em altas concentrações. (c) a estrutura do composto orgânico deve ser quimicamente estável ao ser submetida aos processos de sedimentação e soterramento durante a diagênese da rocha.

Os estudos de biomarcadores podem fornecer informações importantes sobre as variações do petróleo e rocha geradora como tipo de contribuição de matéria orgânica e ambiente deposicional; avaliação de maturação térmica e biodegradação; correlação de óleos de diferentes reservatórios e sua rocha geradora, bem como indicadores da contaminação de petróleo no ambiente, sendo, portanto, essencial na geologia do petróleo e ambiental. Os biomarcadores utilizados neste trabalho, para estudo dos folhelhos da Formação Barreirinha, foram: n-Alcanos, Isoprenóides terpanos (tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos), esteranos e hopanos.

5 RESULTADOS

5.1 FÁCIES E ESTRATIGRAFIA

As fácies sedimentares descritas da Formação Barreirinha na área de estudo foram reconhecidas ao longo de 10 seções estratigráficas que estão representadas em três perfis compostos na Figura 22. As seções descritas consistem de exposições de rochas finas bem preservadas com espessuras que variam de 5 a 8 metros. As exposições são lateralmente persistentes por centenas de metros e demonstram sutis variações laterais das fácies. As camadas são em geral planas e localmente exibem inclinação de 5° para W-NW. Duas soleiras de rochas ígneas intrusivas ocorrem entre as camadas de folhelhos. Estas intrusões causam deformações nas rochas encaixantes como dobras e falhas normais (figuras 23A-C). O limite inferior da Formação Barreirinha é marcado por um contato discordante com os arenitos maciços e com estratificação cruzada sigmoidal provavelmente da Formação Ererê (figura 23D-E). O contato superior da Formação Barreirinha não foi observado na área de estudo.

Cinco fácies sedimentares foram identificadas e agrupadas em duas associações de fácies que representam os paleoambientes marinho profundo e marinho transicional. As fácies sedimentares são folhelho com laminação plano paralela (Fpp), folhelho intercalado com camadas de arenito maciço (FAm), folhelho bioturbado (Fb), argilito maciço (Am) e conglomerado maciço (Cm) (Figura 24). Na porção mais basal dos afloramentos ocorrem folhelhos com laminação plano paralela que passam lateralmente para folhelhos intercalados com camadas de arenitos maciços, localmente ocorrem as fácies argilito maciço, folhelho bioturbado e conglomerado maciço (Figura 24). Em direção ao topo retorna o predomínio da fácies Fpp.

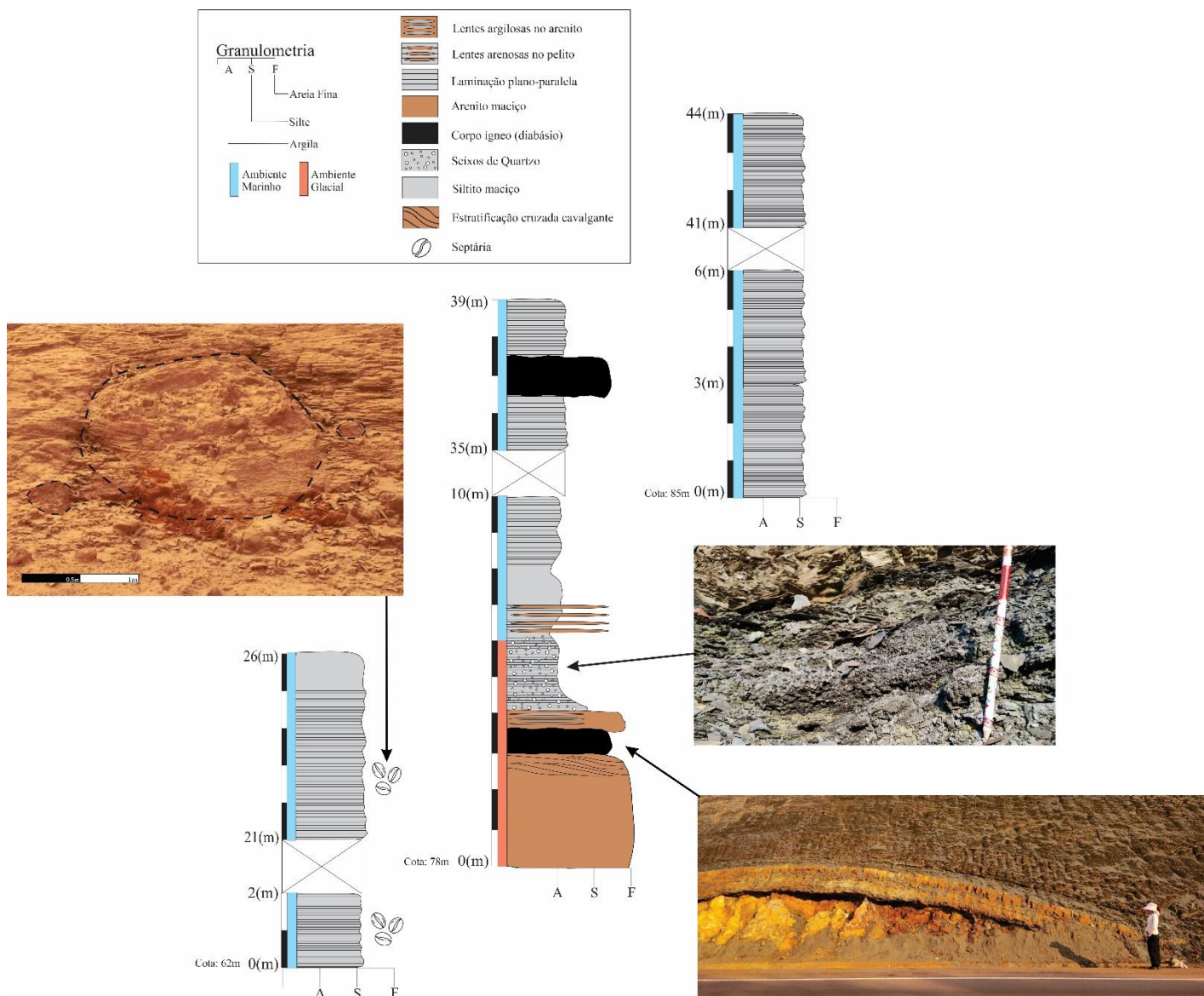


Figura 22- Perfil composto da área estudada, onde podemos observar nas fotografias indicando a presença de septárias de sílica, seixos pingados e contato dos folhelhos com a intrusão ígnea em forma de soleira.

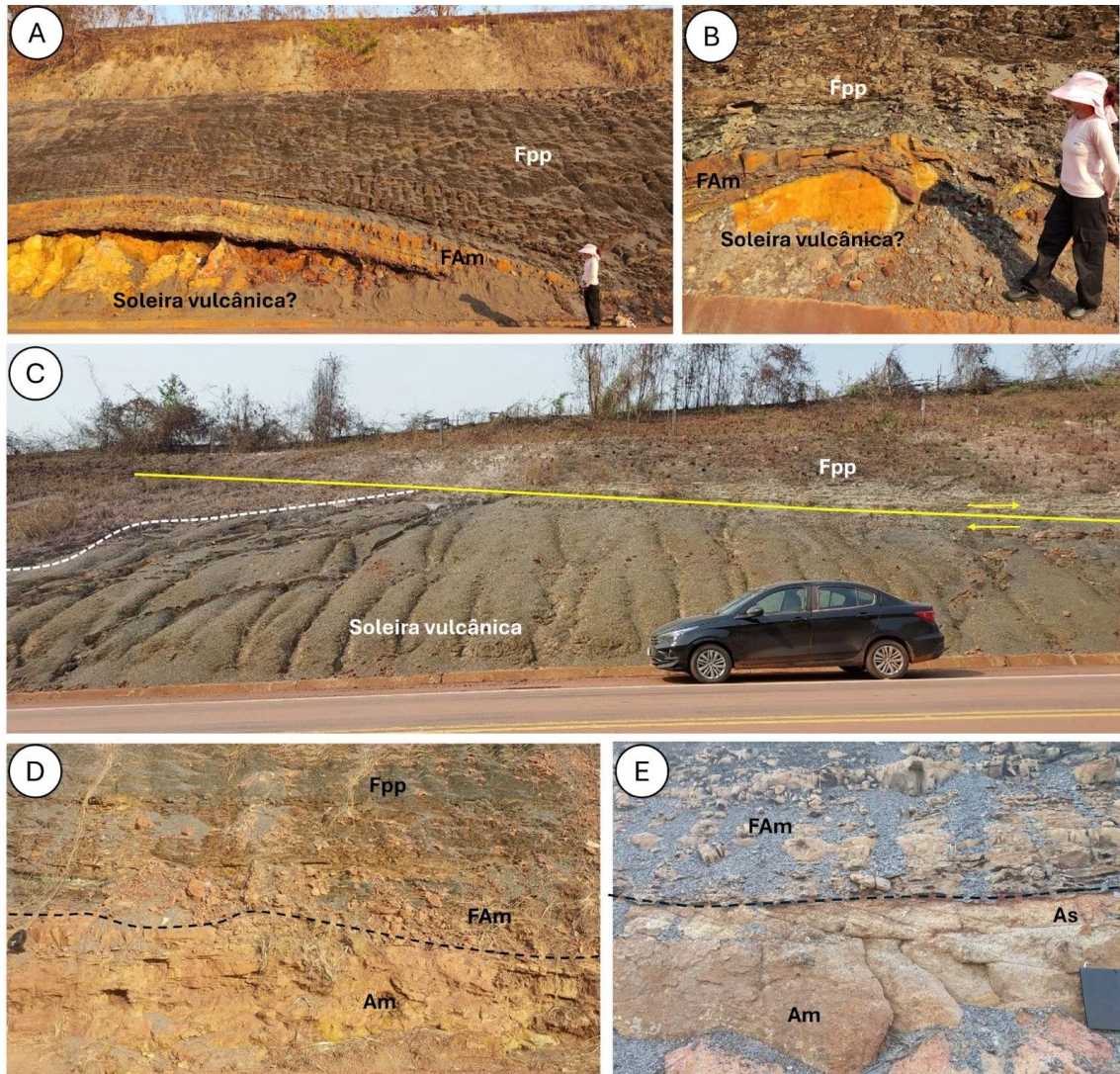


Figura 23- Limites estratigráficos dos folhelhos da Formação Barreirinha. A-B) Contato intrusivo entre prováveis soleiras do Magmatismo Penatecaua e os folhelhos e arenitos finos da Formação Barreirinha (Escala = 1,65 m); C) Contato por falha normal entre a soleira de diabásio e os folhelhos; D-E) Contato brusco discordante entre os arenitos, provavelmente da Formação Ererê, na base e os folhelhos da Formação Barreirinha no topo (escalas em D = 40 cm e em E = 15cm. Siglas: Am = arenito maciço, As = arenito com estratificação cruzada sigmoidal, FAm = folhelho intercalado com arenitos maciços, Fpp = folhelho com laminação plano paralela.

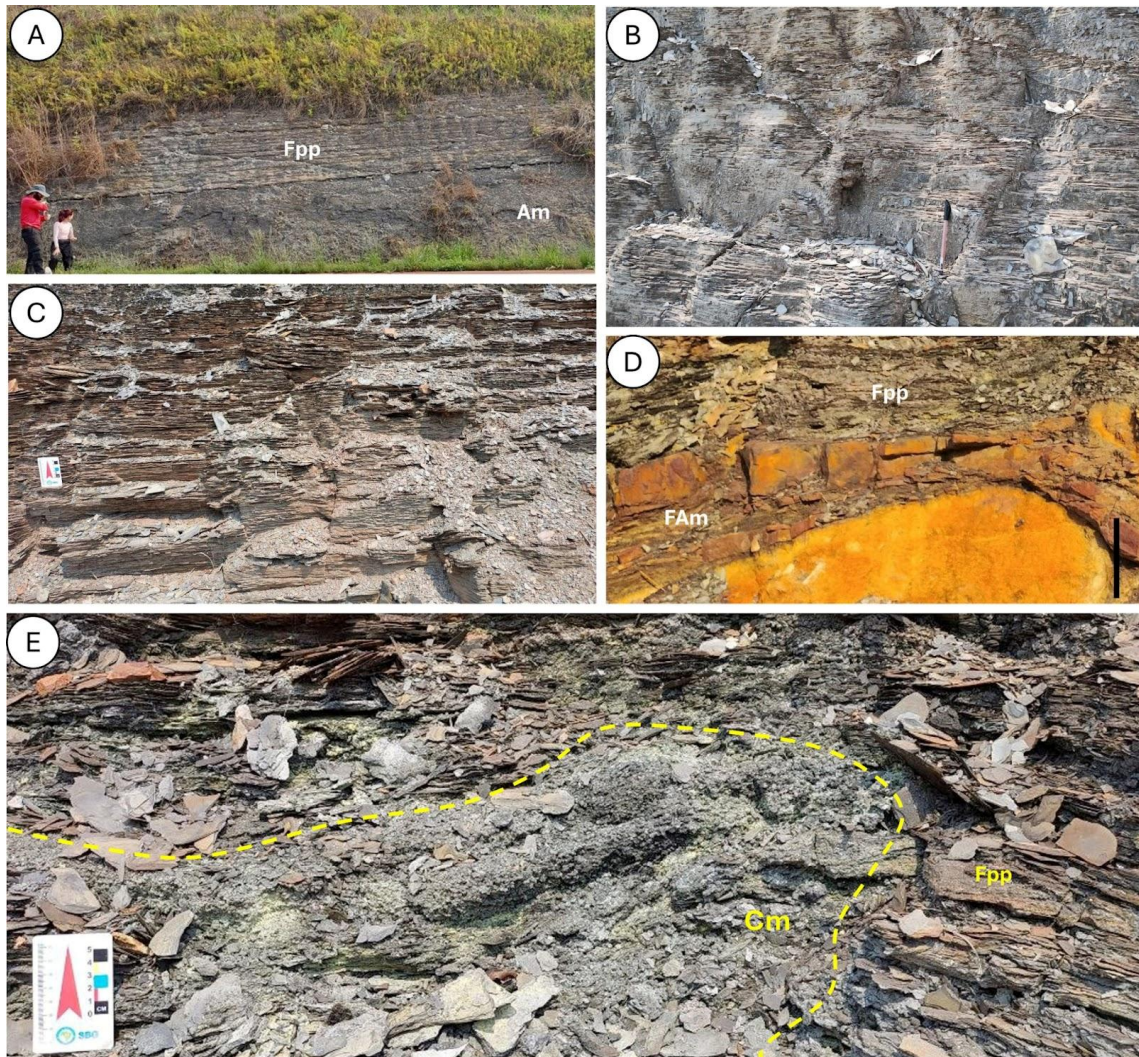


Figura 24- Fácies da Formação Barreirinha. A) Contato entre as fácies folhelho com laminação plano paralela (Fpp) e argilito maciço (Am); B-C) Detalhe dos folhelhos com laminação plano paralela; D) contato entre as fácies folhelho intercalado com arenitos maciços (FAm) e folhelho com laminação plano paralela (Fpp); E) Fácies de conglomerado maciço (Cm) em meio aos folhelhos de laminação plano paralela (Fpp).

A fácies Fpp é a mais comum nos depósitos estudados, sendo caracterizada por espessas camadas (5 a 10 metros) de folhelhos negros a cinzas com laminação plano paralela que se estendem lateralmente por centenas de metros. Apesar de macroscopicamente a fácies Fpp parecer monótona, sob microscopia observa-se uma heterogeneidade nestas rochas. Em lâminas delgadas todas as amostras investigadas desta fácies consistem em laminações de argilominerais e de silte fino que se intercalam, além de poros em fraturas, presença de tasmanites e fragmentos orgânicos piritizados (Figura 25). As laminações variam de frequência e espessura, mas são comumente planas, paralelas e contínuas (Figuras 25A-B). As laminações argilosas são mais escuras e observasse com frequência fragmentos orgânicos alongados piritizados, além de pirita framboidal disseminada, enquanto as laminações siltosas são mais claras, compostas de grãos quartzo tamanho silte fino a silte grosso e muscovita. Nas

laminações siltosas mais espessas é possível observar uma suave gradação normal e inversa (Figura 25B). Poros em fraturas são comuns nesta fácies e ocorrem cortando a laminação (figura 25C), ou mais comumente, seguindo os planos de laminação (Figura 25E). Em alguns casos, estas fraturas ocorrem seguindo zonas de fraqueza com padrões retangulares formados pelo fraturamento horizontal (seguindo a laminação) e vertical (corta as laminações), na qual as paredes das fraturas foram posteriormente impregnadas com precipitados de hematita.

Os *tasmanites* consistem no material vermelho-marrom translúcido, similar ao âmbar (Figuras 25D-E). Originalmente são discos comprimidos, circulares ou elípticos com diâmetros de 60 a 150 μm e uma parede espessa de aproximadamente 10 μm . Essas paredes espessas e os tecidos internos mostram fluorescência contrastante. Eles estão presentes em quase todas as lâminas, sendo mais comum na base da sucessão, exibindo formatos arredondados, dobrados, estirados, contornando poros e contornando aglomerações de sílica.

Nas porções em que as laminações argila-silte não são bem desenvolvidas observa-se grãos arredondados e esféricos indeterminados compostos por aglomerados de cristais cúbicos de pirita com porções internas preenchidas por sílica. A laminação ao redor destes grãos se encontra deformada pela rotação dos mesmos, formando inclusive sombras de pressão (Figura 25F). A fácies argilito maciço é caracterizada por uma camada de 1,5 m de espessura que ocorre entre as camadas de folhelho da fácies Fpp (Figura 24A).

A fácies folhelho intercalado com arenito maciço (FAm) é caracterizada pela presença de camadas tabulares e lentes de arenitos maciços, localmente deformados pelas intrusões ígneas, que se intercalam com os folhelhos laminados. Estes arenitos são constituídos por grãos tamanho areia fina a média, bem selecionados e subarredondados a subangulosos. As espessuras das camadas de arenito variam de 10 a 35 cm, sendo que onde as camadas de arenito são mais espessas as de folhelho são mais finas e variam de 5 a 10 cm. Nas porções onde as camadas de arenitos são mais finas chegando a formar lentes, as espessuras das camadas de folhelho geralmente são superiores a 30 cm. Sob microscópio os folhelhos exibem laminações granodecrescentes compostas por siltito grosso na base passando para argilitos no topo (Figura 26A-B). Pontualmente, são observadas feições de deformação por sobrecarga como estruturas em chama (Figura 26C).

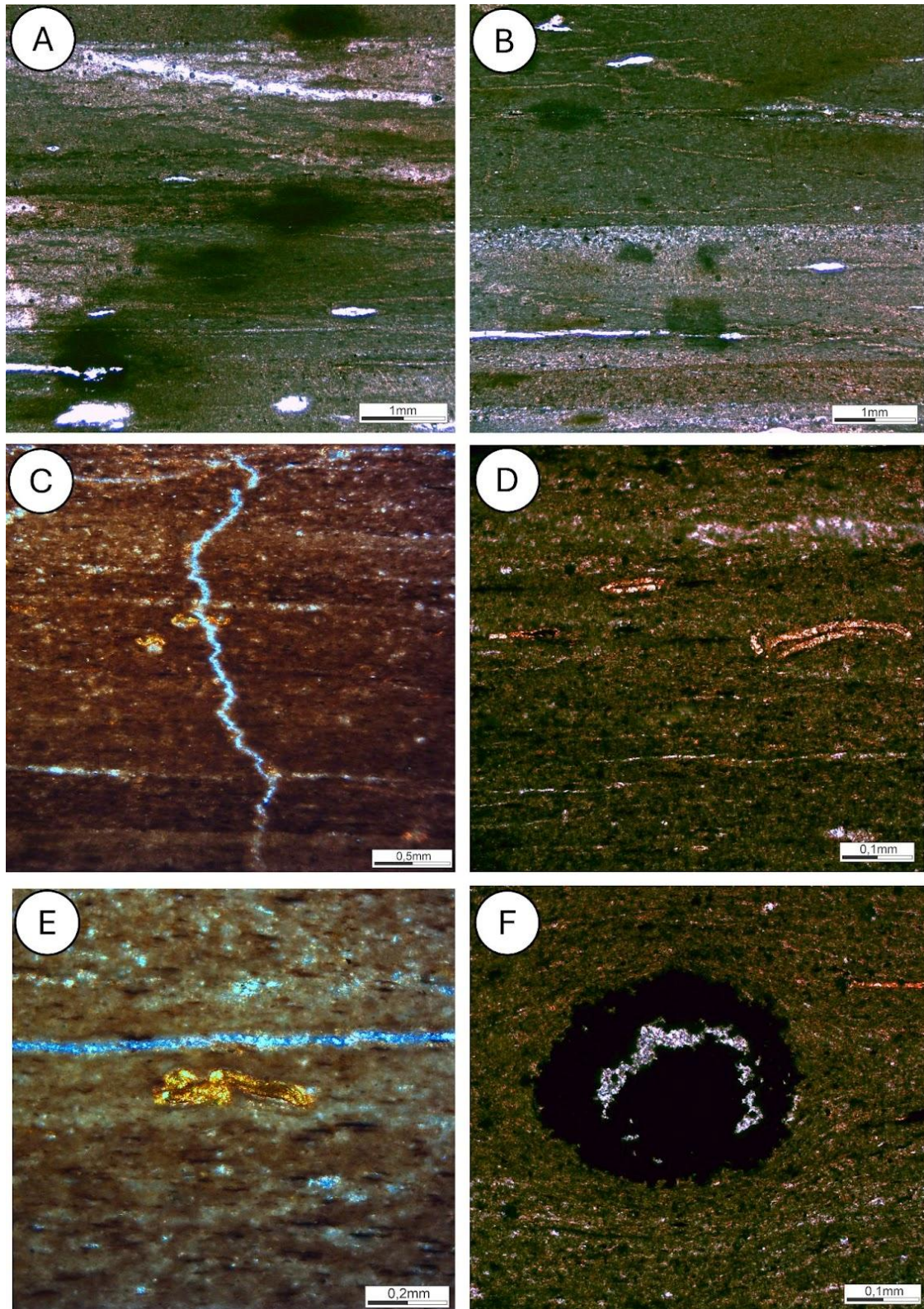


Figura 25- Fácies em lâmina delgada. A-B) laminações silte-argila que variam de frequência e espessura, mas são comumente planas, paralelas e contínuas; C) Poro em fratura vertical; D-E) tasmanites (material similar ao âmbar) em formatos de discos comprimidos e elípticos; F) grão arredondado e esférico indeterminado compostos por aglomerados de cristais cúbicos de pirita com porção interna preenchida por sílica, notar a laminação deformada ao redor do grão devido a rotação.

Associado a fácies FAm foi observado um nível bioturbado que por esta característica foi individualizado na fácies folhelho bioturbado (Fb). As bioturbações não são visíveis macroscopicamente e só podem ser descritas em lâminas delgadas. Estas bioturbações são caracterizadas em geral por tubos verticais e, mais raramente horizontais, retilíneos a suavemente curvados. Conforme as suas feições morfológicas foram individualizados três tipos de bioturbações. A bioturbação 1 (b1) é caracterizada por um tubo quadrangular horizontal observado em seção transversal, suavemente inclinado, endichnial e com preenchimento de grãos de silte fino a grosso, que difere da rocha ao redor que é constituída de argilitos finamente laminados (Figura 26C). Este tudo tem 1,2 mm de diâmetro e 0,8 mm de altura. A bioturbação 2 (b2) é caracterizada por tubos verticais, suavemente inclinados, endichniais, que interrompem a laminação plana da rocha e exibem preenchimento com spreiten protrusivo. Os spreiten são formados por finas lâminas côncavas de argila e silte que são mais evidentes na porção superior da bioturbação, sendo que a superfície onde inicia a b2 é marcada por uma pequena depressão erosiva, provavelmente associada ao começo da escavação (Figura 26D). Os tubos da b2 tem em média 1,4 mm de diâmetro e 2,2 mm de comprimento. A bioturbação 3 (b3) é um tubo vertical, suavemente inclinado, endichnial, que interrompe a laminação plana da rocha; o tubo exibe uma fina parede de argila no limite tubo-rocha hospedeira e preenchimento maciço de siltito fino a grosso, sendo que a porção mais inferior do tubo apresenta um maior conteúdo de argila. O preenchimento é da mesma composição dos sedimentos da laminação do topo da b3 o que indica que o tubo foi preenchido de forma passiva, após o abandono da toca pelo organismo bioturbador (Figura 26E). Este tubo tem 0,80 mm de diâmetro e 2mm de comprimento.

A fácies Cm é caracterizada por uma camada com acumulações locais de seixos quartzosos arredondados e mais raramente dispersos, com uma matriz argilosa maciça ou com laminações de silte e argila (Figura 24E). Sob microscópio os seixos dispersos rompem a laminação site-argila, causando deformações na laminação tanto na porção inferior como na superior, sendo que alguns estão levemente rotacionados (Figura 26F). Nas porções onde a maior concentração de grãos, estes são geralmente de tamanho areia fina a seixo, angulosos a subangulosos, mais raramente subarredondados, e moderadamente mal selecionados (Figura 26G). Os interstícios são preenchidos por uma matriz argilosa rica em matéria orgânica e cristais anedrais de pirita dispersos. Os grãos são em sua maioria de quartzo monocrystalino e policristalino, mas fragmentos de arenitos, argilitos e metamórficos também são observados.

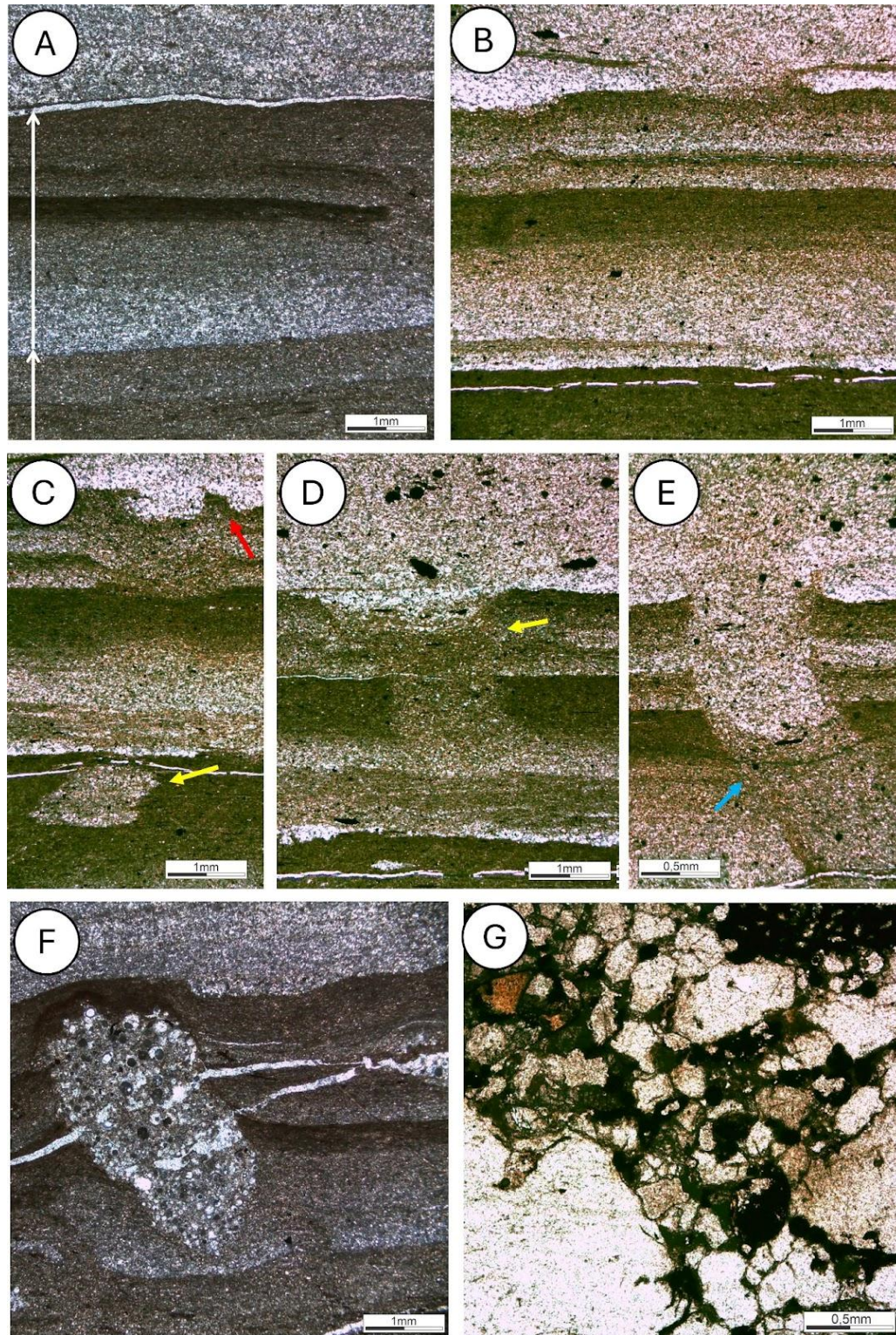


Figura 26- Fácies em lâmina delgada. A-B) laminações granodecrescentes de siltito grosso na base e argilitos no topo (setas brancas); C-E) bioturbações observadas na fácies Fb, notar em C estruturas em chama (seta vermelha), b1 (seta amarela em C), spreiten em b2 (seta amarela em D), parede argilosa em b3 (seta azul); F) seixo disperso, levemente rotacionado, que rompe a laminação silte-argila, causando deformação na laminação na porção inferior e superior; G) Grãos de quartzo de tamanho areia fina a seixo, angulosos a subangulosos e moderadamente mal selecionados da fácies Cm.

Tabela 07: Tabela de fácies deposicionais da Formação Barreirinha.

Fácies	Descrição	Processos
Argilito maciço (Am)	Camada tabular de argilito maciço com 1,5 m de espessura que ocorre entre as camadas da fácies Fpp.	Deposição por floculação e suspensão em águas marinhas profundas
Folhelho com laminação plano paralela (Fpp)	Camadas de 5 a 10 m de espessura de folhelhos negros a cinzas com laminação plano paralela. As laminações são formadas por intercalações de argila e silte. Apresentam <i>tasmanites</i> e fragmentos orgânicos piritizados.	Deposição em água profundas anóxicas por transporte lateral em carga de fundo ou suspensão densa, sob condições energéticas intermitentes. Esporádicos influxos continentais provenientes de águas de degelo.
Folhelho bioturbado (Fb)	Finas camadas de folhelhos com tubos verticais, raramente horizontais, endichniais, com preenchimento de silte que interrompem a laminação.	Pequenas bioturbações verticais, com baixa diversidade e abundância sugerem condições estressantes durante a deposição em ambientes marinhos abertos geralmente relacionadas a entrada de água doce continental
Folhelho intercalado com camadas de arenito maciço (Fam)	Folhelho com camadas e lentes de arenito maciço fino a médio. A laminações nos folhelhos são granodecrescentes (silte grosso a argila). Localmente, exhibe estruturas em chama.	Deposição em condições de variações de energia com períodos de maior influxo de areias continentais ou litorâneas. Localmente ocorre sobrecarga
Conglomerado maciço (Cm)	Camada com acumulações locais de seixos quartzosos arredondados e mais raramente dispersos, com uma matriz argilosa maciça ou com laminações de silte e argila. Os seixos comumente rompem e/ou deformam a laminação.	Deposição por processos de chuva de detritos liberados por icebergs (ice-rafted debris) durante o degelo

5.2 MINERALOGIA E GEOQUÍMICA

A composição das rochas estudadas foi avaliada a partir dos resultados da Fluorescência de Raios-X que são expressos em porcentagem total de óxidos, desta forma os dados podem ser utilizados tanto em óxidos quanto elementares. A plotagem em diagrama ternário utilizando as relações CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Spalletti *et al.*, 2014) permitiu classificar as rochas estudadas. As amostras analisadas se encontram no intervalo de folhelho, com pouca ou nenhuma influência carbonática e com teor de sílica maior que o teor de alumínio (figura 27).

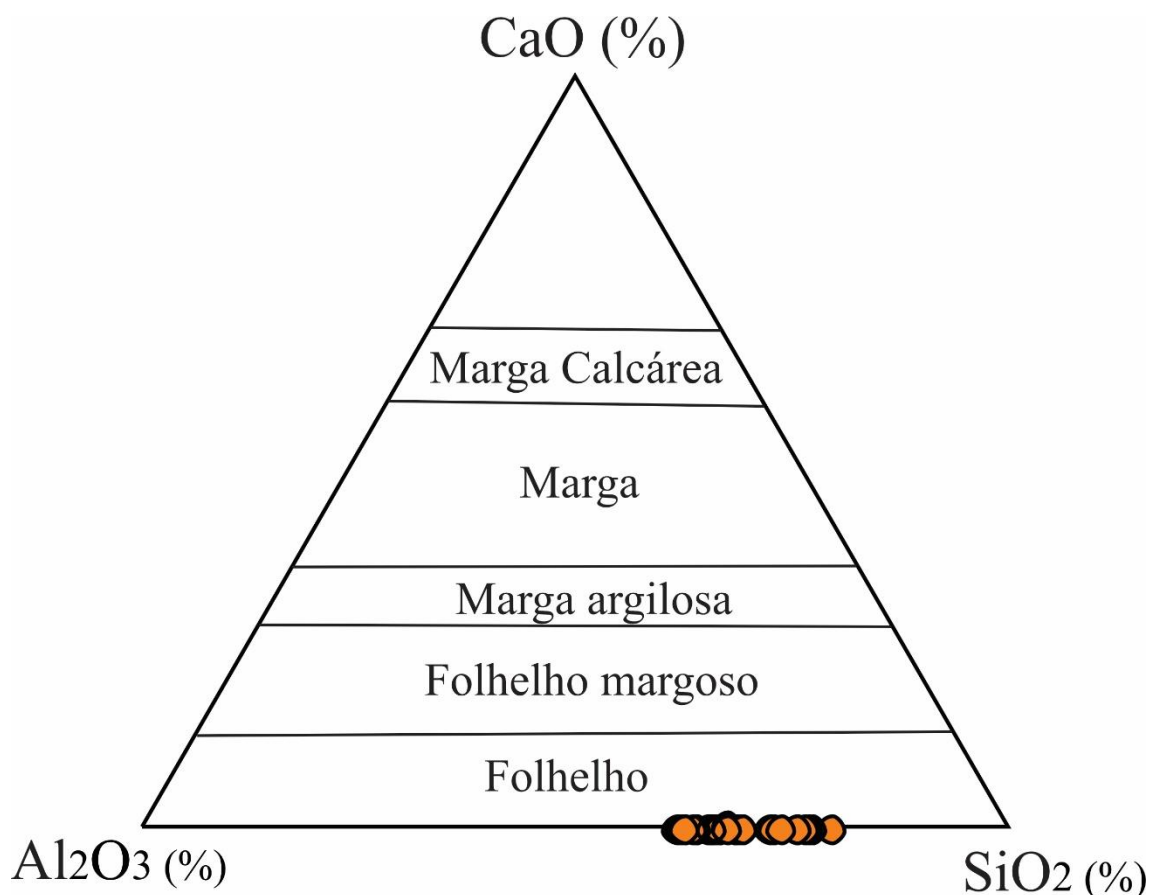


Figura 27- Diagrama ternário proposto por Spalletti *et al.* (2014) para classificação de rochas finas. As amostras estudadas foram posicionadas conforme os teores de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ no campo dos folhelhos ricos em silício.

A caracterização mineralógica dos folhelhos da Formação Barreirinha na área de estudo foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva por espectroscopia de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX). Para estas análises foram utilizadas preferencialmente amostras de folhelho que são as mais representativas nos depósitos estudados.

Nas análises de EDS foi identificado que a composição mineralógica dos folhelhos é basicamente de caulinita, illita, quartzo e muscovita. Outros minerais muito frequentes são a pirita, monazita-Ce, zircão, copiapita e anatásio. Contudo, nas proximidades das intrusões ígneas, além da mineralogia citada, observa-se a presença de galena, magnetita, esfalerita, barita e covellita, além de enxofre nativo. Minerais raros nestas rochas e sem uma associação aparente são halita e xenotímio.

A caulinita forma agregados maciços e compactos, enquanto a illita consiste de agregados de cristais escamosos (*flaky crystals*), foliares e irregulares, com uma semelhança de um precursor de hábito em forma de caixa ou teia (Figura 28A-B). Muscovita ocorre na forma

de lamelas ou fragmentos placosos (Figura 28A-B). Os grãos de quartzo são tamanho silte fino a grosso, subangulosos a subarredondados, moderadamente selecionados (Figura 28A).

O anatásio, zircão, e monazita-Ce têm hábitos granulares e tamanhos entre silte fino e médio e areia muito fina, sendo mais comuns nas porções mais basais da sucessão estudada. O anatásio geralmente ocorre como grãos subangulosos, mas concentrações de pequenos cristais bipiramidais de aspecto octaédrico e arredondados ocorrem localmente (Figura 28C-D). O zircão ocorre como grãos arredondados a subarredondados, prismáticos e alguns exibindo zoneamentos (Figura 28D-E). A monazita-Ce é caracterizada por grãos subangulosos a prismáticos achatados, mas formas de grãos subarredondados também foram observadas (Figura 28F).

A pirita ocorre na forma de cristais cúbicos isolados (Figura 29A-B), agregados de cristais piritoedros (Figura 29C), cristais octaédricos geminados (Figura 29D), porém a forma mais comum é como agregados framboidais de cristais cúbicos, bem preservados (Figura 28B), que ocorrem disseminados ou formando pequenos aglomerados de piritas framboidais (Figura 29E-F).

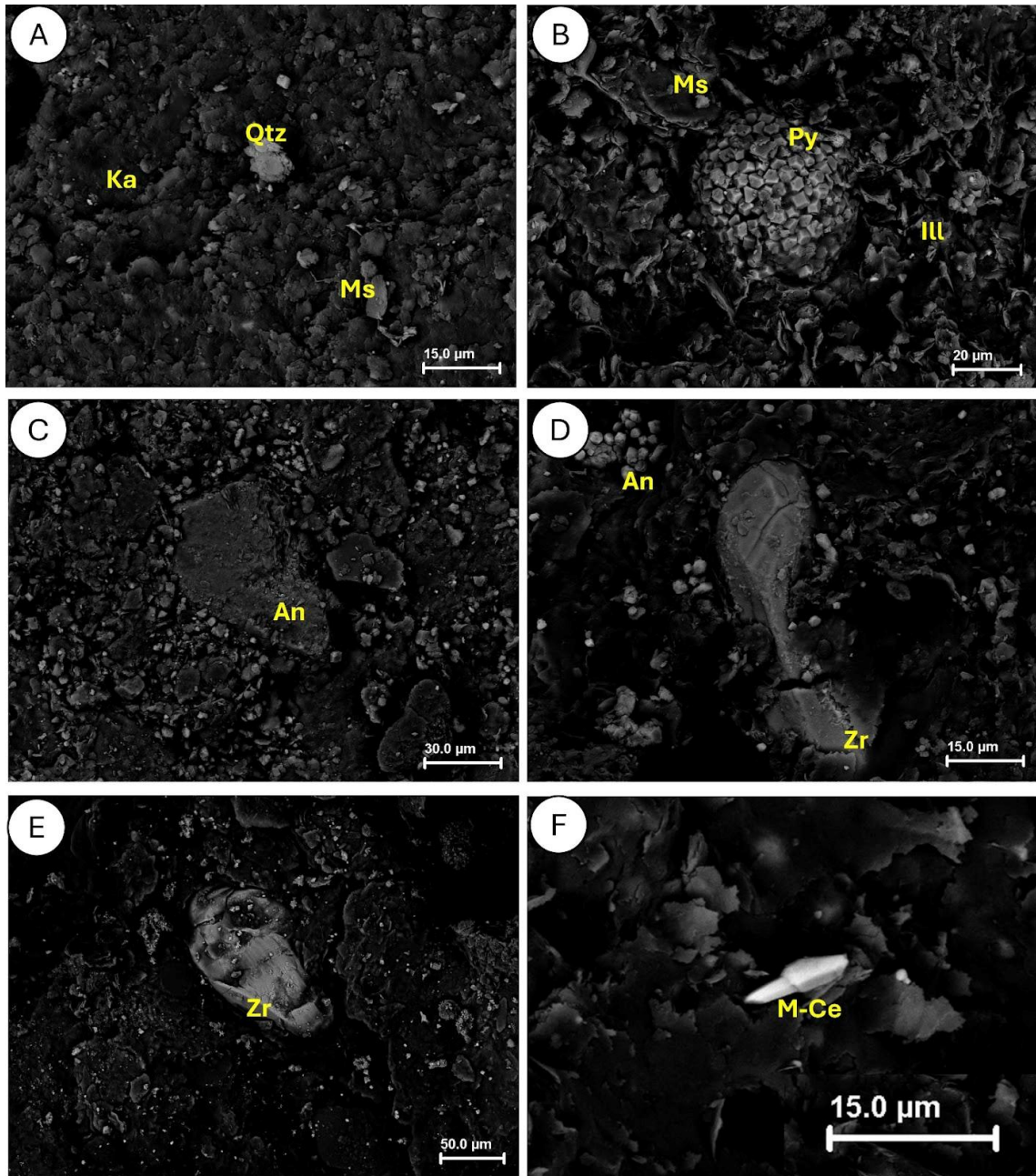


Figura 28- Mineralogia observada em MEV. A) Rocha constituída de caulinita (Ka) maciça e compacta com grãos de quartzo (Qtz) e muscovita (Ms) disseminados; B) Porção com matriz constituída de agregados de cristais escamosos (flaky crystals), foliares e irregulares de illita (Ill) com ocorrências de muscovita (Ms) e pirita framboidal (Py); C) Grãos subarredondado de anatásio (An); D) Grão arredondado de zircão (Zr), prismático e zonado, e pequenos cristais de anatásio bipiramidais arredondados (An); E) Grão de zircão desgastado e fraturado; F) Grãos prismático achatado de monazita-Ce (M-Ce).

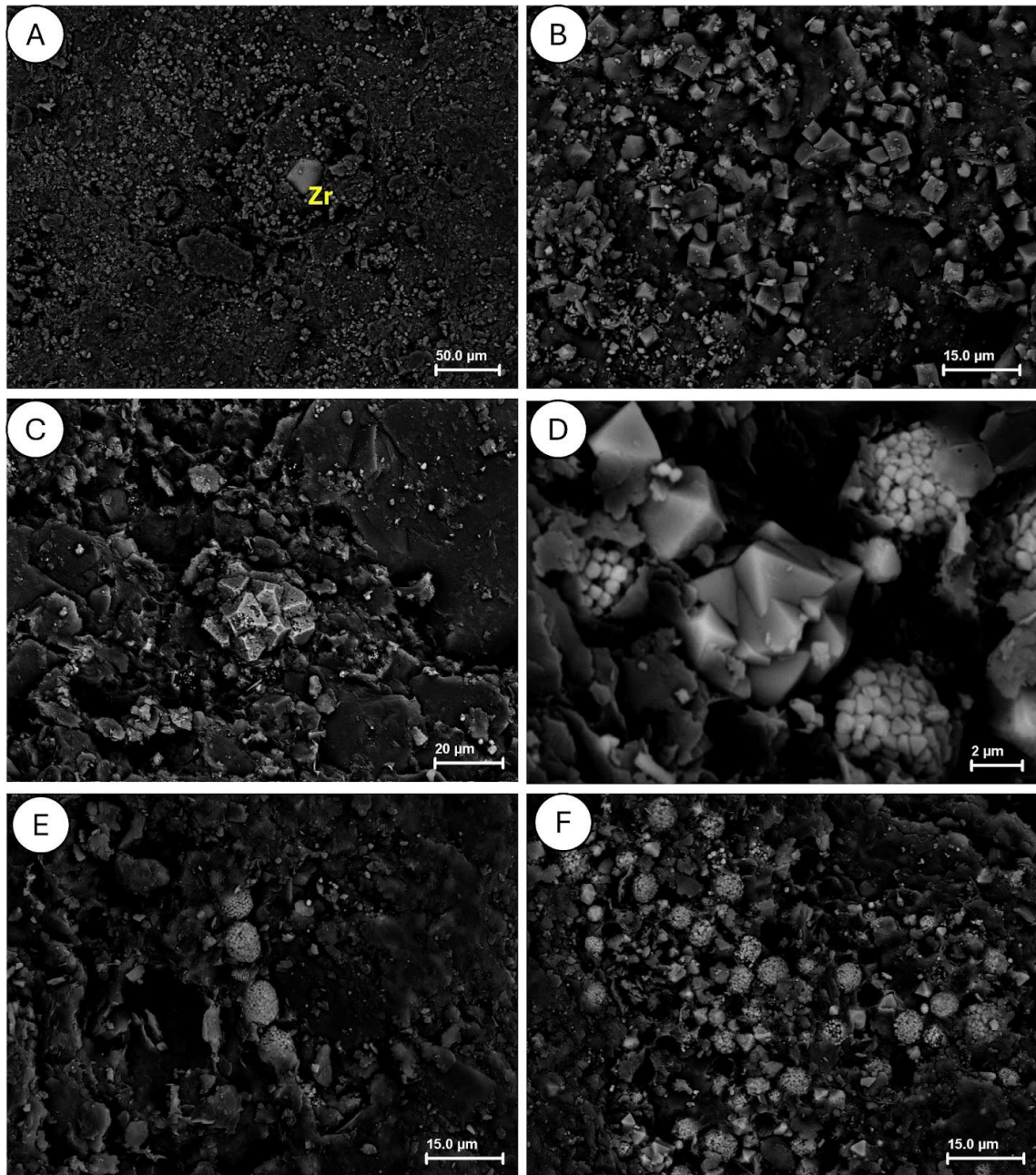


Figura 29- Tipos de pirita. A) Cristais cúbicos de pirita disseminados na matriz caulínica, notar grãos isolado de zircão (Zr); B) Detalhe dos cristais cúbicos de pirita; C) Agregado de cristais piritoedros; D) Cristais octaédricos geminados; E-F) Piritas framboidais.

Dentre os minerais que ocorrem nas proximidades das intrusões ígneas, os mais comuns são a magnetita, barita e o enxofre nativo, sendo que esfalerita, galena, barita e magnetita também ocorrem em rochas sem a influência direta das intrusões, porém foram observadas pontualmente. Outros mais raros são o xenotímio, halita e covellita. A magnetita ocorre como cristais octaédricos disseminados nos folhelhos (Figura 30A). O enxofre nativo ocorre como massas granulares (Figura 30B), terrosas e pulverulentas de cor amarela. A galena ocorre como cristais granulares (Figura 30A) e massas sem forma definida (Figura 30C). A barita ocorre como agregados de cristais tabulares em forma de rosetas (Figura 30D), nodular (Figura 30E)

ou podem formar massas de aspecto terroso com raros cristais tabulares visíveis (Figura 30F). A covellita ocorre pontualmente como agregados de cristais placoides a tabulares hexagonais em forma de rosetas (Figura 30G). A esfalerita foi observada como cristais de hábito tetraédrico a granular (Figura 30H).

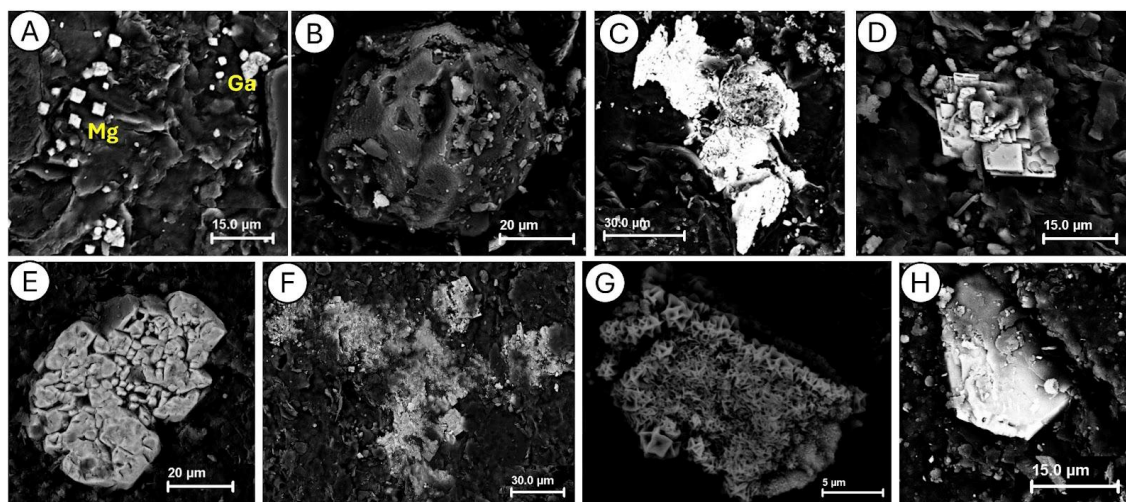


Figura 30- Outros minerais nos folhelhos. A) Cristais octaédricos de magnetita (Mg) e granulares de galena; B) Massa granular de enxofre nativo; C) Massa de galena sem forma definida; D) Agregado de cristais tabulares de barita em forma de rosetas; E) Nódulo de barita; F) Massa de aspecto terroso com raros cristais tabulares visíveis de barita; G) Agregado de cristais de covellita; H) Cristal de esfalerita tetraédrica.

Conforme as análises de Difração de raios-X (DRX) a composição mineralógica é representada de uma forma geral por: quartzo (SiO_2), caulinita $[\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$, muscovita $[\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{F})_2]$, illita $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]]$ e magnetita (Fe_3O_4). Outros minerais também encontrados foram pirita (FeS_2), copiapita ferrosa $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}]$, jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, anatásio (TiO_2) e clorita $[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6]$, além do Ferro nativo (Fe). Com base nas análises de DRX foi possível diferenciar quatro grupos mineralógicos que receberam o nome do mineral mais representativo (Figura 31): A) grupo com predominância de caulinita; B) grupo com predominância de quartzo; C) grupo com incidência muito intensa de Ferro nativo e D) grupo de sulfeto e sulfato de Ferro.

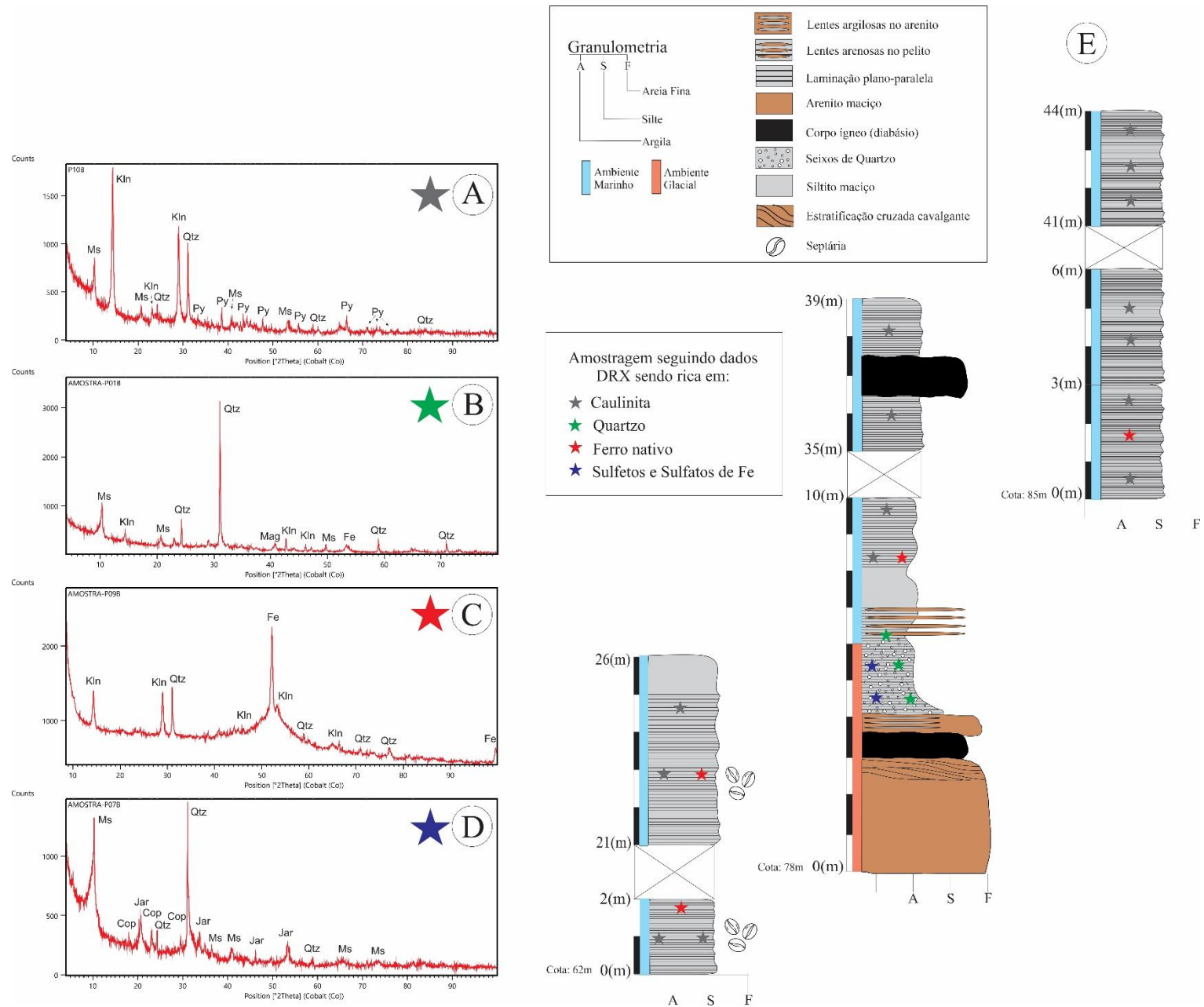


Figura 31- Difratomogramas em comparação aos perfis compostos, indicando amostragem, separadas por grupos mineralógicos de cores distintas conforme ilustrado na legenda.

O grupo no qual a caulinita é o mineral predominante, é o mais representativo na sucessão estudada sendo caracterizado pela quantidade elevada de caulinita (Kln) e incluem ainda muscovita (Ms)/Illita (Ill). Neste grupo a quantidade de caulinita também se encontra igual ou superior à de quartzo (Qtz). Nota-se que nas amostras mais do topo da sucessão há uma redução significativa no conteúdo de quartzo, padrão também observado nas análises de EDS/MEV, enquanto a quantidade de muscovita/illita tende a aumentar na base da sucessão (Figura 32A). Em algumas amostras incluídas nesse grupo, podemos observar a presença de Pirita (Py), principalmente nas amostras do topo (Figura 32B).

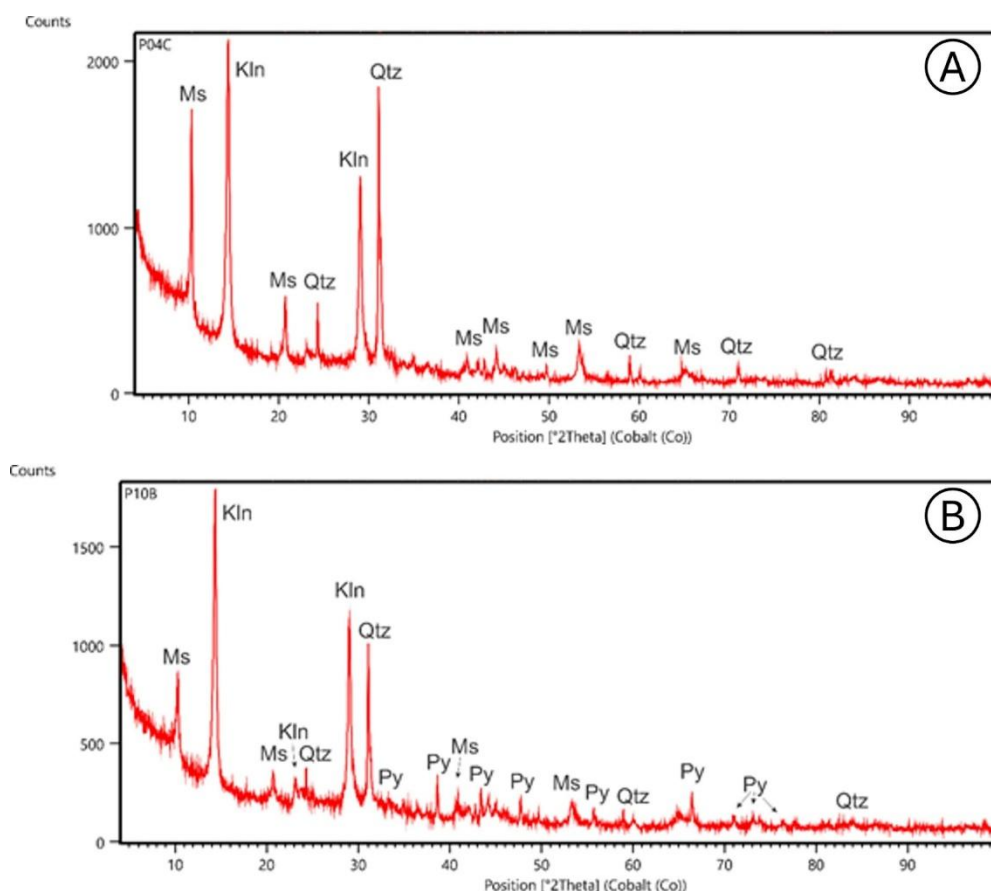


Figura 32- Difractogramas do grupo com predomínio de caulinita. A) Exemplo da amostra P04C da base da sucessão; B) Exemplo da amostra P10B do topo da sucessão.

No grupo onde o quartzo é predominante, os picos de quartzo (Qtz) se encontram em proporções mais elevadas, porém há presença de minerais como caulinita (Kln) e muscovita (Ms) ou Illita (Ill) em proporções menores, além de raros picos de magnetita (Mag), que foram detectados em amostras próximas ao contato da intrusão ígnea (Figura 33). Este grupo é restrito às porções basais da sucessão, onde também há predomínio de uma sedimentação mais grossa caracterizada por siltitos e folhelhos intercalados com arenitos.

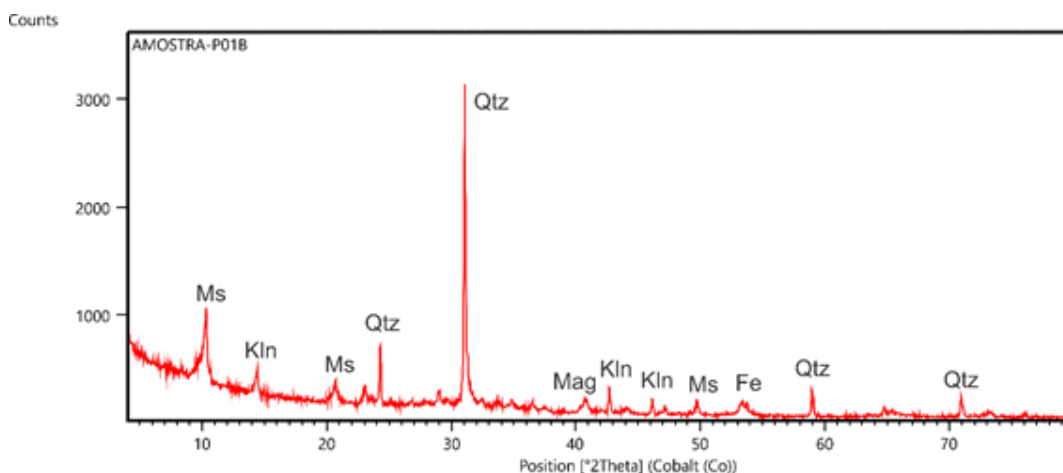


Figura 33- Difratoograma padrão para amostras do grupo do quartzo (Qtz), exemplo da amostra P01B.

Nas amostras onde o Ferro Nativo é predominante, ocorre o enriquecimento do pico de Fe, mas também são observados picos de quartzo e caulinita (Figura 34). Este grupo não apresenta uma distribuição muito regular na sucessão, sendo destacada a sua presença próxima as ocorrências de septárias na porção basal da sucessão e depois só reaparecendo nas porções mais superiores.

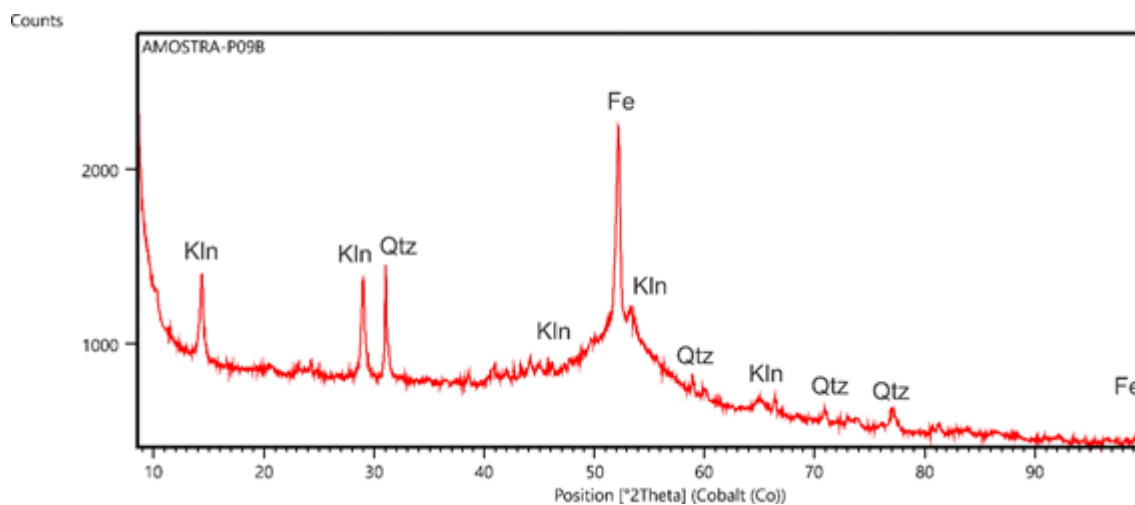


Figura 34- Difratoograma padrão para as amostras do grupo do Ferro Nativo como exemplo a amostra P09B.

No grupo de sulfeto e sulfato de Ferro, é notável a presença de jarosita (Jar), um mineral formado a partir da oxidação de sulfetos de ferro (Figura 35A). Este grupo ainda apresenta quantidades consideráveis de quartzo e muscovita, provavelmente devido a sua relação de proximidade com o grupo dominando por quartzo, além de magnetita. Ferro nativo também foi observado em uma amostra (Figura 35A). Nas porções mais basais onde o grupo ocorre, podemos notar a presença, além da jarosita (Jar), de outro mineral sulfato de ferro hidratado, denominado copiapita ferrosa (Cop) (Figura 35B), que lateralmente começa a ficar mais

comum, enquanto a jarosita desaparece (Figura 35C). Nas amostras desse grupo que ocorrem próximas às intrusões ígneas começam a aparecer minerais como clorita (Chl), illita (Ill), magnetita (Mag) e pirita (Py) (Figura 35D).

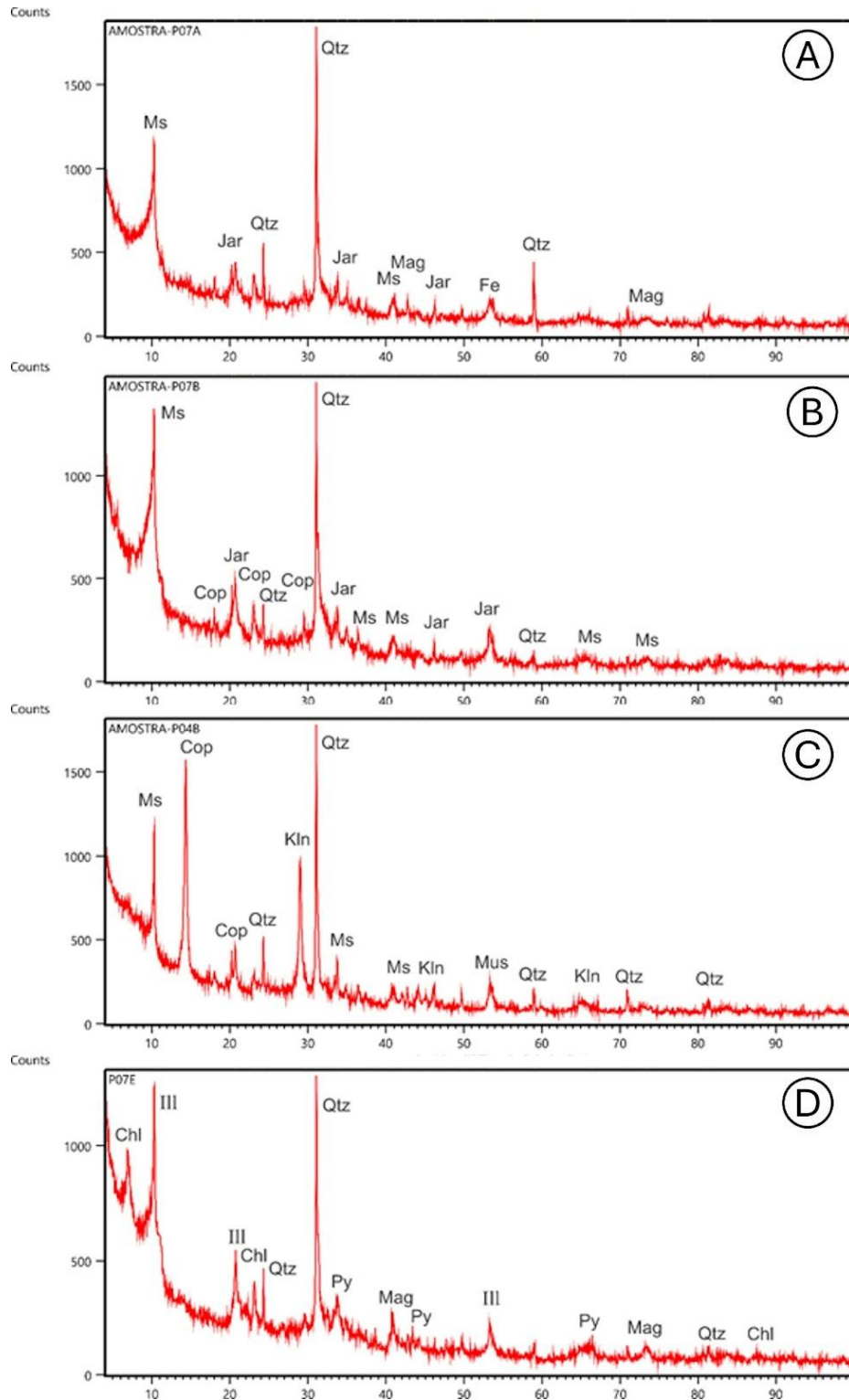


Figura 35- Difratograma das amostras do grupo com sulfetos e sulfatos de Ferro.

O agrupamento de Cluster foi realizado a partir da análise dos difratogramas das trinta e quatro amostras coletadas que resultaram nos quatro grandes grupos descritos acima, de acordo com as afinidades de picos e mineralogia. No gráfico da figura 36 os grupos estão representados por cores: Grupo da Caulinita na cor cinza; Grupo do Quartzo na cor verde; Grupo do Ferro Nativo na cor vermelho, e Grupo do Sulfeto e Sulfato de Ferro na cor azul. Os critérios propostos para o Agrupamento de Cluster dividir desta maneira, foram: 1) a composição mineralógica da rochas, nas quais ora algumas rochas possuíam mais Quartzo, ora possuíam mais Caulinita, todavia, ambos minerais coexistindo em todas, somente em quantidade variantes; 2) o grupo do Ferro Nativo levou em consideração uma intensa elevação na quantidade de Fe nas amostras, resultando em um pico anômalo; 3) o grupo do sulfeto e sulfato de Ferro, foram agrupados devido ao aparecimento de minerais como jarosita, copiapita e clorita nas amostras, minerais incomuns no restante a sucessão. Desta forma, podemos verificar na figura 36 a seguir a distribuição sugerida.

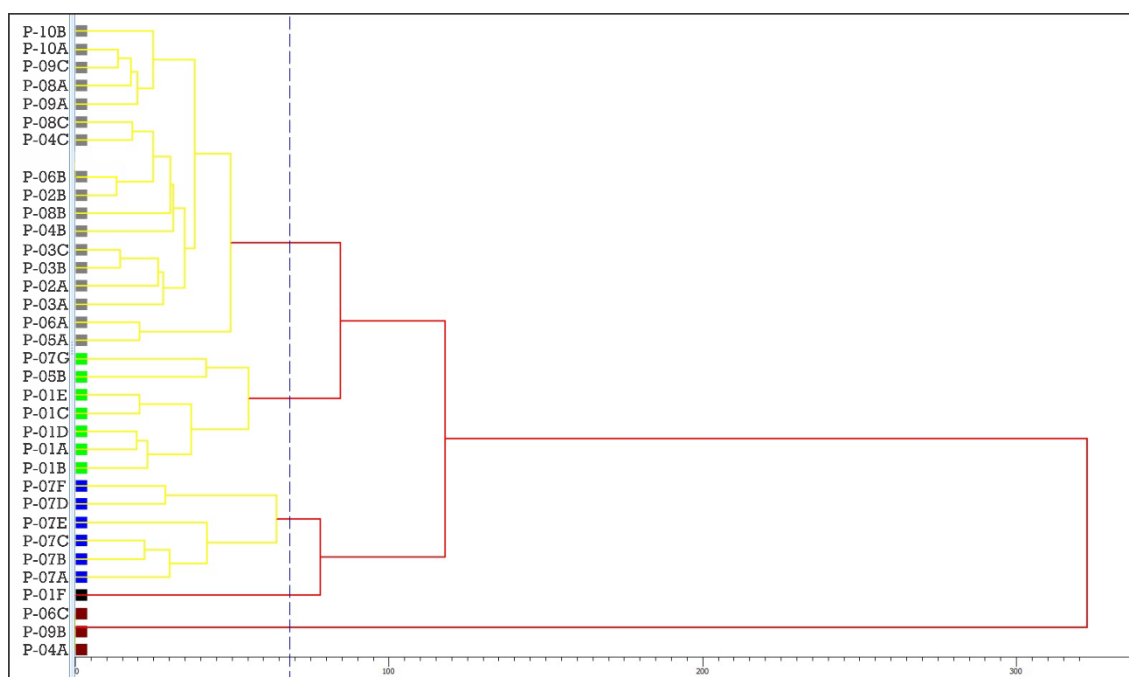


Figura 36- Análise de Agrupamento Cluster para as amostras analisadas, dividindo-as em quatro grupos distintos: Grupo da Caulinita na cor cinza, Grupo do Quartzo na cor verde, Grupo do Sulfeto e Sulfato de Ferro na cor azul e Grupo do Ferro na cor vermelha.

5.3 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

5.3.1 Grau de piritização e determinação das condições de oxigenação

Processos diagenéticos em lamas marinhas começam imediatamente após a deposição envolvendo atividade microbiana. A eodiagênese é controlada principalmente pela água intersticial do sedimento e pela quantidade de matéria orgânica (MO) presente no sedimento. A MO é fonte de energia às bactérias para manter seu metabolismo.

Muitas das alterações ocorridas durante a diagênese recente dos sedimentos são mediadas por reação do tipo oxirredução. A pirita é formada abaixo da interface água-sedimento, sob condições oxidantes normais da água. Em ambiente restrito a formação da pirita é relativamente mais elevada, sendo reforçada pelo conteúdo orgânico, cuja redução produzida é responsável por altos teores de Grau de Piritização (Degree of Piritization - DOP). Em ambiente redutor, bactérias são capazes de reduzir o sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto de hidrogênio (H_2S). Com a oxidação da matéria orgânica, a formação de pirita tende a ser inibida, assim como o sulfeto de hidrogênio livre (Werner *et al.* 2003).

Em ambiente óxico não há formação de pirita, uma vez que o oxigênio age gerando óxidos de ferro, assim como pela atividade biológica a partir de intensa bioturbação, resultando em baixos valores de DOP (Raiswell *et al.* 1988). O Grau de Piritização (DOP) estabelece a percentagem de ferro reativo e pirítico incorporado à pirita, sendo proposto como um indicador paleoambiental de água de fundo. A forma básica de se calcular o DOP se dá por:

$$DOP = \frac{Fe_{py}}{Fe_T}$$

Onde, DOP – Grau de Piritização; Fe_{py} – ferro da pirita (Py); Fe_T – ferro total.

O ferro total (Fe_T) é proveniente da soma do ferro da pirita (Fe_{py}) e o ferro solúvel (Fe_{sol}) em HCl derivado de argilas e óxidos detríticos. O ferro da pirita (Fe_{py}), por sua vez, é obtido por meio de estequiometria (Bein *et al.* 1990), onde:

$$Fe_{py} = S_{py} \times \frac{\text{peso atom. Fe}}{2 \times \text{peso atom. S}}$$

O enxofre contido na pirita (S_{py}) é calculado com auxílio dos valores de enxofre total (S_T) e enxofre orgânico (S_{org}):

$$S_{py} = S_T - S_{org}$$

Desta forma, sabendo a relação COT para determinar o S_{org} , tem-se que:

$$S_{py} = S_T - (0,2 \times COT)$$

Após calcular estes parâmetros pode-se utilizar o Grau de Piritização em função da altitude em metros, conforme ilustrado na figura 37.

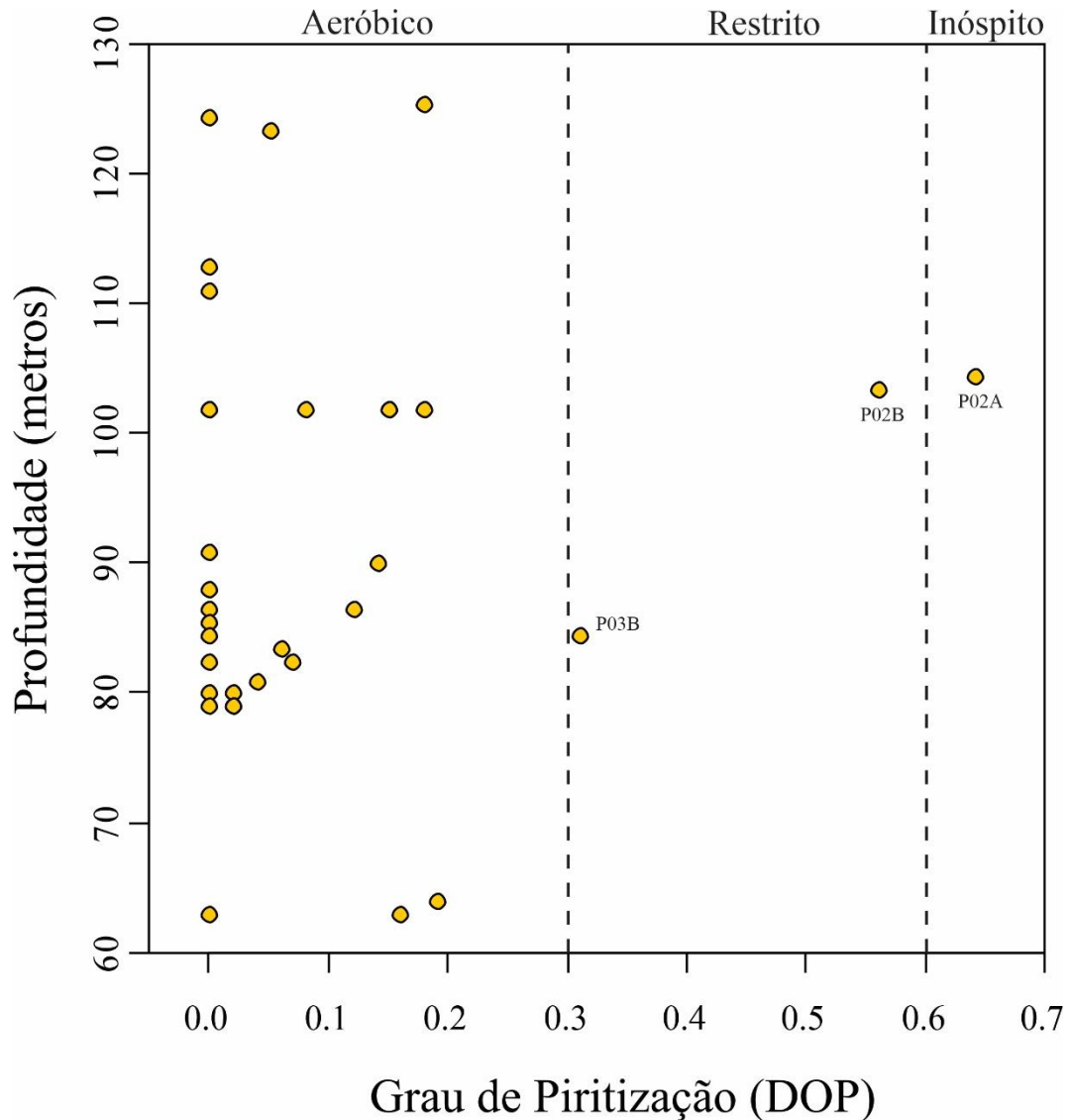


Figura 37- Gráfico da relação altitude (metros) x Grau de Piritização (DOP), aplicado aos limites de amostragem das amostras utilizadas. Fonte: (Algeo & Maynard 2008).

O ambiente aeróbico, seja óxico ou subóxico, apresenta valores de DOP abaixo de 0,3, conforme observado na maioria das amostras (Figura 37). A amostra P02A é compatível a condições euxínicas, onde o DOP assume valores superiores a 0,6. Um ambiente intermediário, cujo valores de DOP estão entre 0,3 e 0,6, refere-se a condições restritas, podendo sua origem ser relacionada a condições redutoras na água de fundo, ou deposição em áreas com taxa de sedimentação alta, possível euxínia (Algeo & Maynard 2008, Lyons & Severmann 2006). Desta

forma, com base no DOP intermediário, as amostras P03B e P02B são relacionadas a ambiente restrito.

Podemos ainda utilizar a relação entre DOP e COT (Figura 38). Esses parâmetros são capazes de discriminar paleoambientes de forma complementar do que quando analisado teores avulsos. Baixos teores de ambos indicam condições aeróbicas, assim como maiores valores implicam em restrição no ambiente de deposição (Raiswell *et al.* 1988, Raiswell & Berner 1985). Há uma correlação positiva entre DOP e COT para as amostras estudadas, que indica que quanto maior o conteúdo de COT, maior é o DOP.

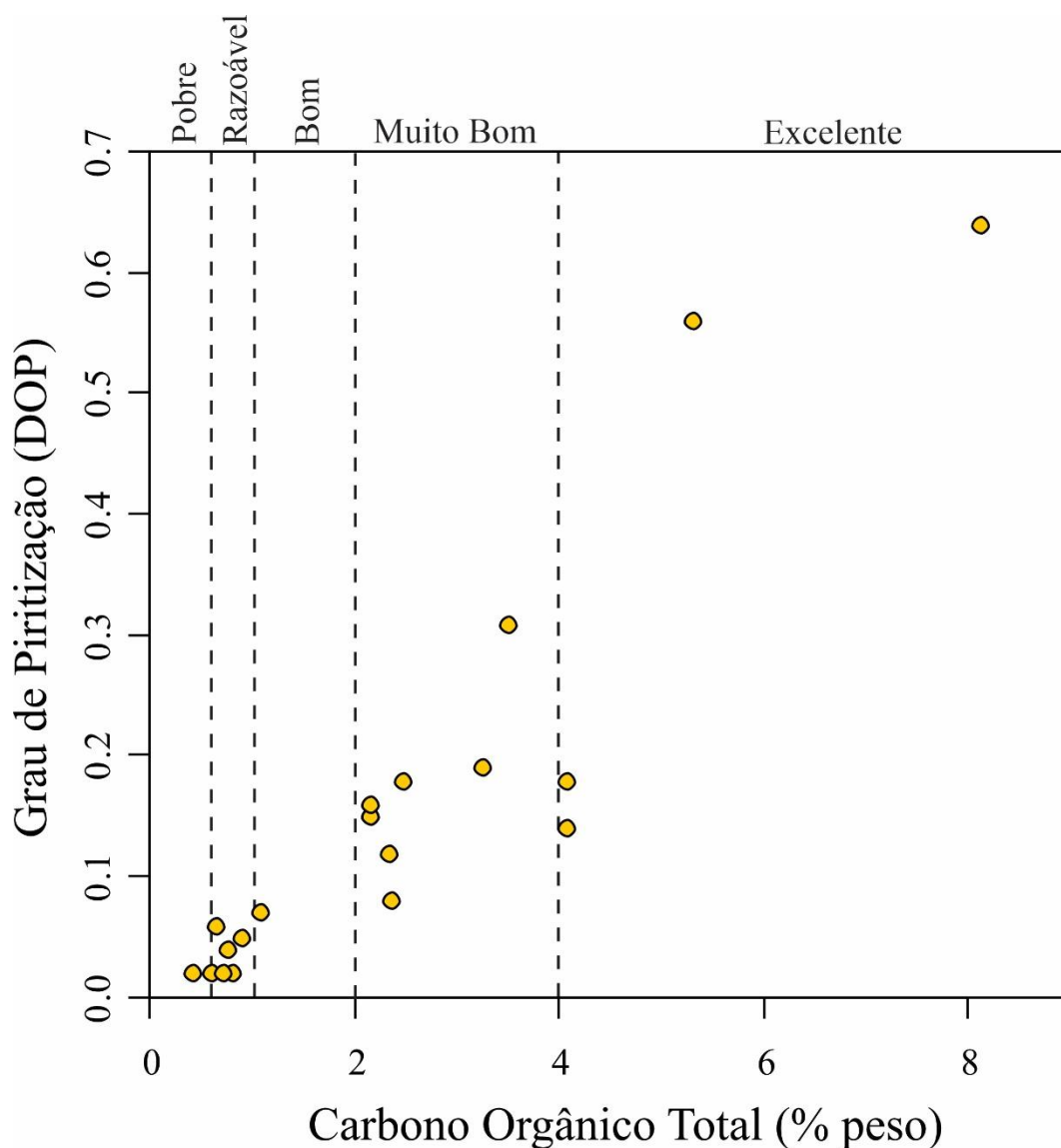


Figura 38- Relação entre Grau de Piritização (DOP) e Carbono Orgânico Total (COT) para as amostras estudadas. Fonte: Com base em (Raiswell *et al.* 1988), acima, a classificação de potencial gerador e seus limites de acordo com (Peters & Cassa 1994).

As reservas de ferro disponíveis para formar a pirita devem ser inferiores à concentração de ferro total contidas no sedimento, uma vez que há fases não reativas com o sulfeto de hidrogênio (Berner 1970). A formação da pirita pode ser afetada também pela disponibilidade de ferro reativo nos sedimentos. Com isso, as condições limitantes do ferro podem ser reconhecidas pelo DOP, que mede o grau de piritização do ferro reativo (Raiswell *et al.* 1988, Huerta-Díaz & Morse 1992). O aumento no fluxo de enxofre, em ambiente profundo anóxico, resulta na retirada de ferro da água do mar, originando um ambiente com limitação de ferro (Berner 1970, Raiswell & Berner 1985, Bein *et al.* 1990).

Além disso, podemos utilizar a relação entre Fe_2O_3 -COT-S para determinação de paleoxigenação (Figura 39), o enxofre é identificado como fator limitante para a formação da pirita.

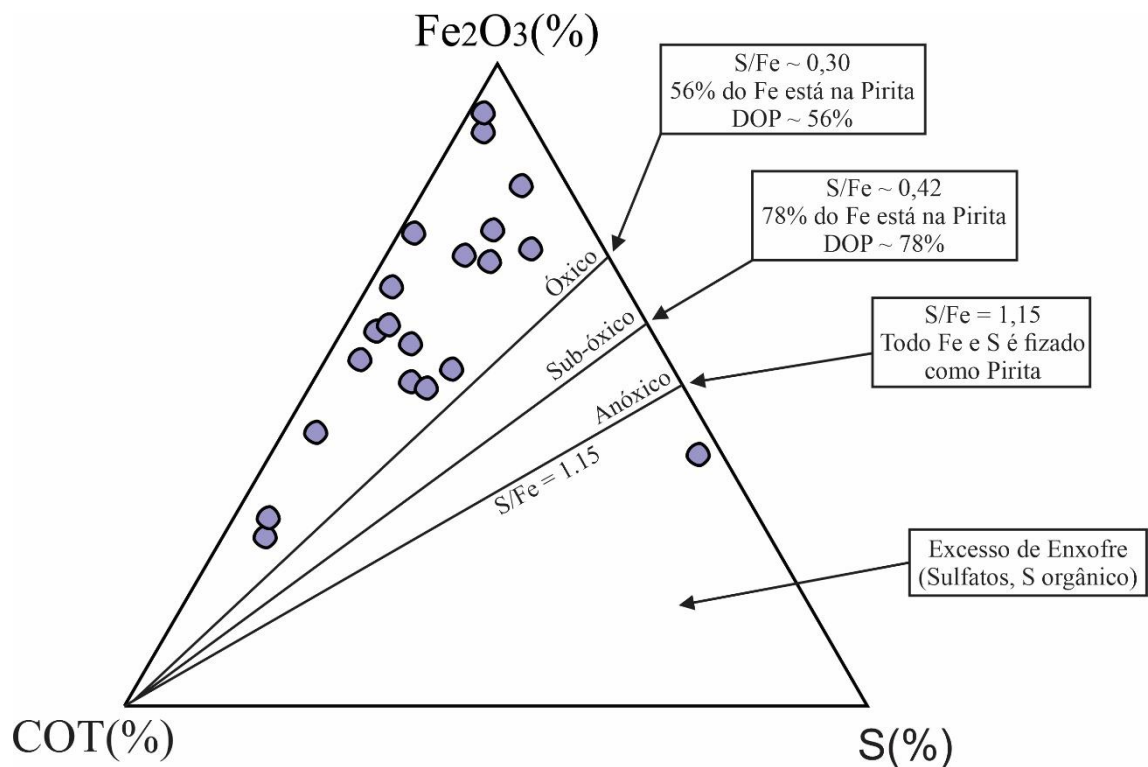


Figura 39- Diagrama ternário adaptado de Dean e Arthur (1989), sendo DOP a porcentagem de ferro reativo incorporado a pirita. Fonte: (Berner 1970).

No diagrama ternário (Figura 39) as amostras estudadas estão plotadas no campo de deposição em condições óxicas. No ambiente sedimentar óxico, o oxigênio é o aceptor de elétrons preferencial. À medida que o oxigênio vai sendo exaurido, outros aceptores secundários vão sendo utilizados pelos microrganismos para a mineralização da M.O. resultando numa diminuição da produção de energia por mol de carbono orgânico oxidado,

esses receptores secundários são nitrato > manganês > ferro > sulfato (Chester 1990). A pirita é considerada o produto da diagênese do enxofre, e como o composto inorgânico de enxofre mais abundante e mais estável em sedimentos marinhos (Berner 1970).

A razão FeT/Al é utilizada como parâmetro na identificação das condições de paleoredox do ambiente, onde o FeT não depende dos valores de DOP. Valores inferiores a 0,5 são interpretados como indicativo de ambiente de condições óxicas, enquanto valores superiores a 0,5 são fortes indicativos de condições anóxicas inóspitas (Algeo & Maynard 2008, Lyons & Severmann 2006). Para as amostras estudadas, a grande maioria se encontra na área de ambiente óxico, com exceção de três amostras do ponto 07 (Figura 40).

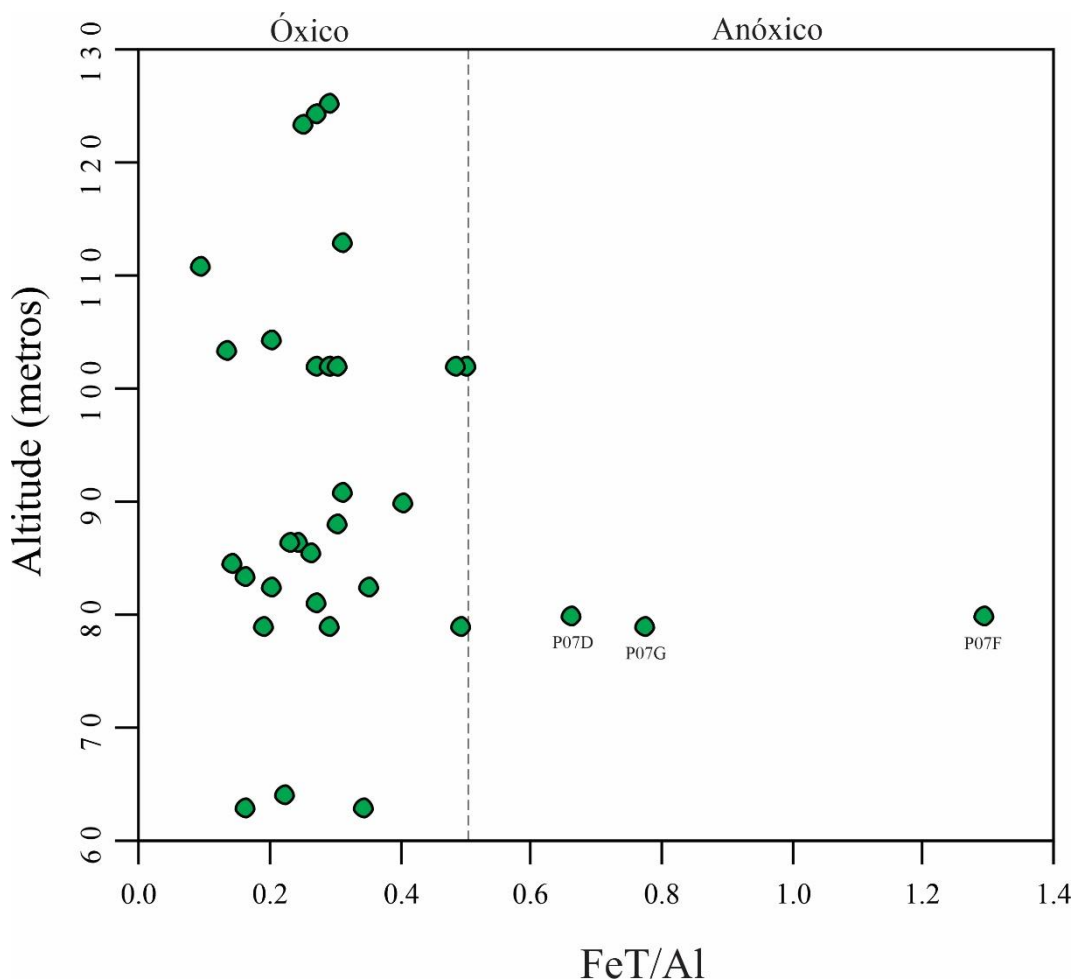


Figura 40- Razão FeT/Al para distinguir graus variados de oxigenação durante a deposição dos folhelhos.

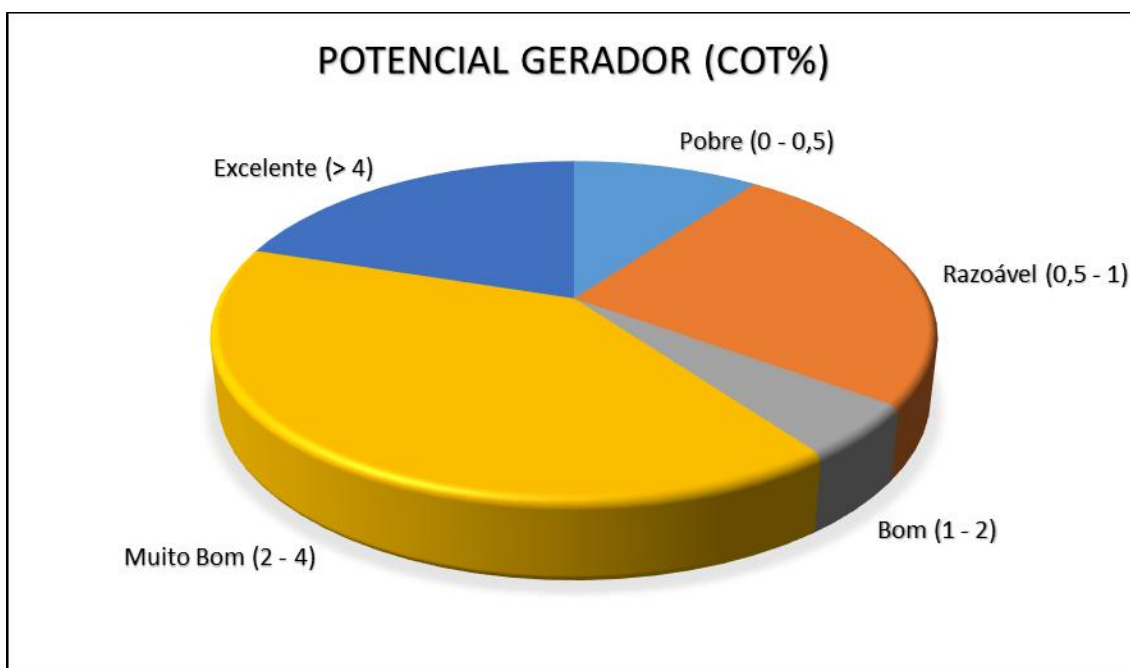
5.3.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre Total (ST)

Os teores de Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre Total (ST) para as 20 amostras analisadas foram de 0,4-8,1% e 0,1-13%, respectivamente. Esses valores de COT classificam os folhelhos estudados, em termos de abundância de matéria orgânica, como predominantemente muito bom (Tabela 07 e Figura 41).

Tabela 08: Qualidade de rochas geradoras avaliadas pelos valores de COT das rochas analisadas.

Potencial Gerador	COT%	Quantidade de amostras
Pobre	0 – 0,5	2
Razoável	0,5 – 1,0	5
Bom	1,0 – 2,0	1
Muito bom	2,0 – 4,0	8
Excelente	> 4,0	4

Fonte: Adaptado de (Peters & Cassa 1994).



Figura

41- Gráfico ilustrando a distribuição das amostras analisadas em Potencial Gerador.

A partir de relações comparativas dos resultados de ST e COT podemos observar que indicam condições transicionais entre marinho normal e água doce para os folhelhos investigados (Figura 42).

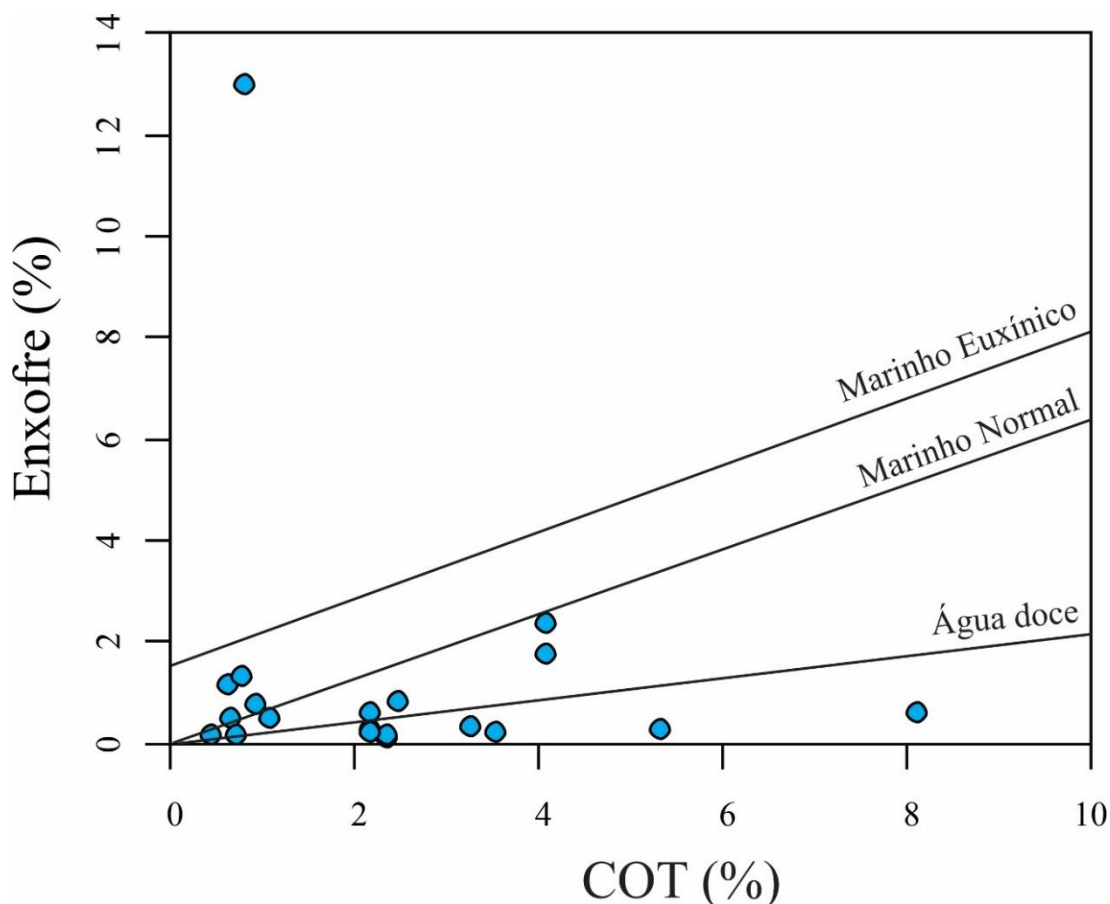


Figura 42- Diagrama ST vs COT proposto por (Kelley *et al.* 1994), nota-se que a maioria das amostras indicam influências de água doce a marinho normal.

5.3.3 Pirólise de *Rock-Eval*

Nesta etapa também foram utilizadas as mesmas vinte (20) amostras utilizadas no COT. Os parâmetros analisados foram: SI (hidrocarbonetos livres), S2 (potencial de geração de hidrocarbonetos), S3 (CO₂ liberado pelo craqueamento) e Temperatura Máxima de pirólise (Tmax). Tais parâmetros permitiram calcular o Índice de Hidrogênio (IH) e Índice de Oxigênio (IO). Os índices de hidrogênio (IH) variam de 5,6 a 291,5 mg HC/g COT, enquanto os índices de oxigênio (IO) variam de 6,1 a 213,6 mg HC/g COT, resultando em um potencial gerador para gás e gás condensado e com querogênio tipo II e III, que indica predominância de M.O. proveniente de contribuição marinho, mista e terrestre (figura 43).

A temperatura máxima de pirólise (Tmax) varia de 296°C a 593°C, indicando que os folhelhos estão, preferencialmente, no intervalo de maturidade ideal, porém estando algumas amostras no intervalo imatura ou senil (Figura 44), segundo critérios propostos por Espitalié *et al.* (1997).

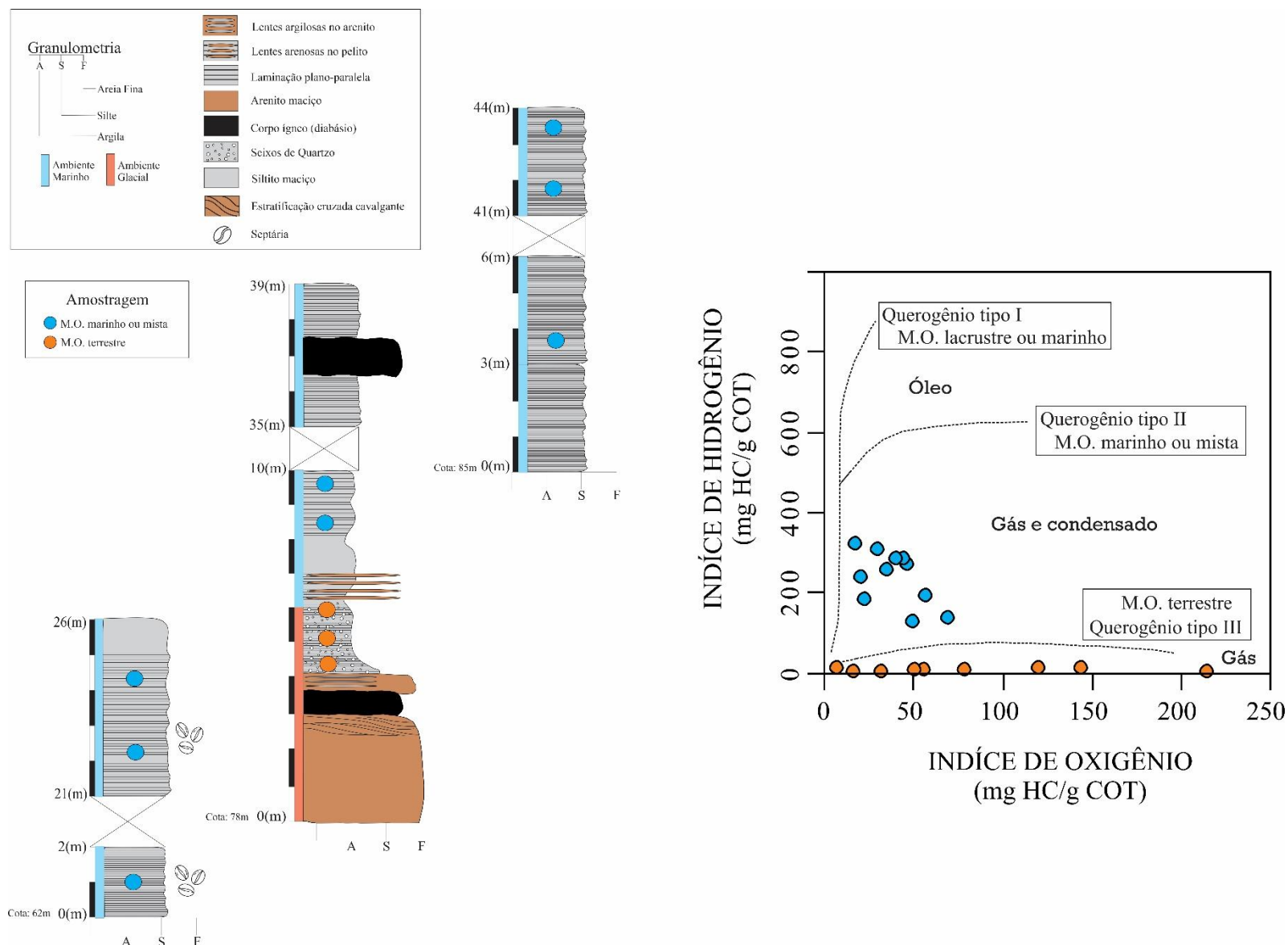


Figura 43- Diagrama tipo Van Krevelen. Fonte: Adaptado de (Espitalié *et al.* 1985) onde pode-se observar a distribuição da amostragem no perfil em comparação aos dois tipos distintos de matéria orgânica - em azul: M.O. de origem marinho ou mista e em laranja: M.O. de origem terrestre.

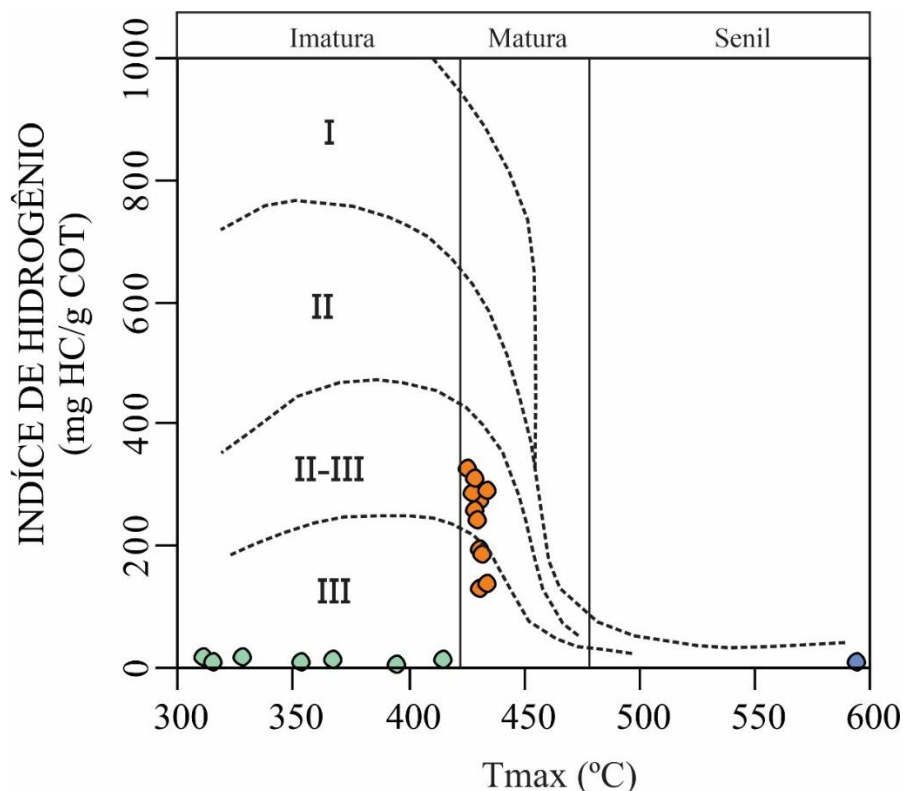


Figura 44- Diagrama tipo Van Krevelen para Tmax. Fonte: Adaptado de (Ahmad *et al.* 2014 *apud* Espitalié *et al.* 1985). As cores dos círculos são as mesmas da legenda da figura 43.

5.3.4 Biomarcadores

Para a análise dos biomarcadores, foram submetidas quinze (15) amostras, de acordo com posições estratigráficas estratégicas, deste modo, os resultados estão a seguir:

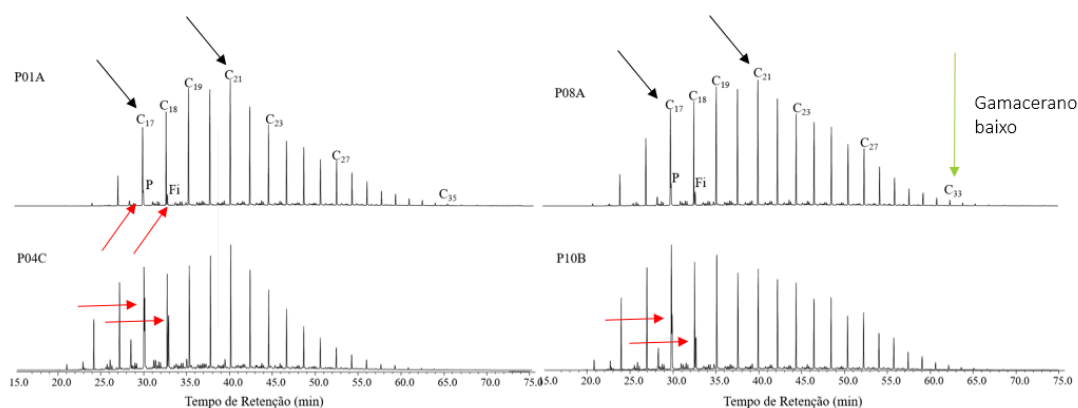


Figura 45- Cromatograma de Íons Reconstituído m/z 85 para as amostras estudadas, onde: setas pretas indicam C17 e C21, setas vermelhas indicam Pristano e Fitano e seta verde indica Gamacerano.

5.3.4.1 Biomarcadores relacionados à contribuição da matéria orgânica (MO) terrestre

A distribuição de *n*-alcanos, comumente usada como indicador inicial de contribuição relativa da matéria orgânica terrestre ou marinha, é mostrada na figura 45. A distribuição não é significativamente diferente entre as amostras, principalmente pela fonte de MO, variando entre

$n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{36}$. As amostras apresentam uma distribuição unimodal, com diferentes máximos entre si, com exceção da amostra P09C, com distribuição bimodal, com máximos em $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{25}$.

Os sinais $n\text{-C}_{21}+$ mostram uma leve predominância para homólogos de átomos de carbono ímpares, especificamente $n\text{-C}_{25}$. Essas características, aliadas aos valores de $\text{CPI}(1) > 1$ e valores de $\text{TAR} < 1$ (Tabela 08), sugerem um paleoambiente deposicional marinho com alguma contribuição de MO terrestre. Porém, como a MO de origem terrestre tem maior quantidade de n -alcanos do que a aquática e com isso, mesmo uma menor contribuição pode afetar a distribuição de n -alcanos, e outros indicadores devem apoiar as contribuições terrestres.

Tabela 09- Parâmetros calculados para as amostras em estudo.

AMOSTRAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P01A	3,15	0,39	0,11	1,27	0,34	0,68	6,55	3,99	1,00	0,92	7,76	0,63	0,29
P02A	2,85	2,43	0,97	1,42	0,09	0,88	43,30	0,58	0,53	0,58	18,04	0,38	0,33
P03A	2,49	1,78	0,72	1,35	0,17	0,81	13,02	0,48	0,21	0,79	32,89	0,43	0,23
P04A	1,60	1,69	1,26	1,36	0,13	0,83	16,84	0,48	0,85	0,31	20,82	0,27	0,29
P04B	2,09	1,04	0,63	1,32	0,18	0,80	13,98	1,07	0,54	1,01	7,69	0,42	0,29
P04C	1,70	1,42	0,97	1,41	0,12	0,85	23,34	0,43	0,53	0,76	3,27	0,15	0,36
P08A	2,07	0,45	0,23	1,27	0,35	0,68	6,71	4,32	0,81	0,70	9,06	0,71	0,17
P08C	0,39	0,20	0,29	1,34	0,77	0,35	2,12	0,00	0,27	0,97	241,59	0,00	0,00
P09A	2,66	1,70	0,76	1,22	0,75	0,47	2,88	1,70	0,33	1,08	9,68	0,84	0,10
P09C	3,45	1,17	0,41	1,23	0,48	0,60	4,77	1,14	0,57	0,85	10,94	0,78	0,08
P10A	3,87	0,82	0,26	1,28	0,27	0,75	9,07	1,67	0,68	0,81	8,45	0,25	0,24
P10B	2,20	0,83	0,50	1,28	0,26	0,75	10,00	1,83	0,74	0,85	7,30	0,34	0,23

Referências utilizadas: P/Fi, Pristano/Fitano no m/z 85 (Peters et al., 2005); **2** – P/ $n\text{-C}_{17}$, Pristano/ $n\text{-C}_{17}$ no m/z 85 (Peters et al., 2005); **3** – Fi/ $n\text{-C}_{18}$, Fitano/ $n\text{-C}_{18}$ no m/z 85 (Peters et al., 2005); **4** – CPI (1), $0,5 \times (\Sigma \text{parC}_{24}\text{-C}_{33}/\Sigma \text{ímparC}_{24}\text{-C}_{33} + \Sigma \text{parC}_{25}\text{-C}_{34}/\Sigma \text{ímparC}_{25}\text{-C}_{34})$ no m/z 85 (Bray e Evans, 1961); **5** - TAR, $\Sigma \text{parC}_{27}\text{-C}_{31}/\Sigma \text{parC}_{15}\text{-C}_{19}$ no m/z 85 (Bourbonniere e Meyers, 1996); **6** – $n\text{-C}_{17}/(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{27})$, $n\text{-alcano } C_{17}/\Sigma n\text{-alcano } C_{17} + n\text{-alcano } C_{27}$ no m/z 85; **7** – $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{31}$, $n\text{-alcano } C_{17}/n\text{-alcano } C_{31}$ no m/z 85; **8** - Hopano/Esterano, $C_{30} 17\alpha(\text{H})/21\beta(\text{H})\text{-hopano}$ no m/z 191/ $\Sigma C_{27} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})\text{-colestano}$ (20R + 20S) no m/z 217. Baixo <4; médio 4-7; alto > 7 (Mello et al., 1988); **9** - Ts/(Ts + Tm), $18\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-}22,29, 30\text{-trisorneohopano}/\Sigma 18\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-}22,29, 30\text{-trisorneohopano} + C_{30} 17\alpha(\text{H})/21\beta(\text{H})\text{-hopane}$ em m/z 191 (Peters et al., 2005); **10** - $\text{H}_{29}/\text{H}_{30}$, $C_{29} 17\alpha(\text{H})/21\beta(\text{H})\text{-}30\text{-norhopane}/C_{30} 17\alpha(\text{H})/21\beta(\text{H})\text{-hopane}$ em m/z 191 (Peters et al., 2005); **11** - Gam/Hop, $100 \times [\text{Gamacerano}/C_{30} 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopano}]$ em m/z 191. Baixo <50; médio 50-60; alto > 60 (Mello et al., 1988b); **12** - $C_{29} 20\text{S}/(20\text{S} + 20\text{R})$, $C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})\text{-colestano}$ (20S)/ $\Sigma C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})\text{-colestanos}$ (20S + 20R) em m/z 217 (Peters et al., 2005); **13** - $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, $C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})\text{-colestanos}$ (20S + 20R) em m/z 218/ $\Sigma C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})\text{-colestanos}$ (20S + 20R) em m/z 218 + $C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})\text{-colestanos}$ (20S + 20R) em m/z 217 (Peters et al., 2005).

5.3.4.2 Biomarcadores relacionados à evolução térmica

As razões P/n-C17 e Fi/n-C18 são usadas para avaliar a evolução térmica de amostras de rocha e óleo. Das amostras trabalhadas, sete destas apresentaram valores de P/n-C17 > 1 e Fi/n-C18 < 1 (Tabela 2), sugerindo baixa evolução térmica. A distribuição típica de terpanos pentacíclicos para as amostras é apresentada na figura 46 e a distribuição típica para a maioria das amostras é apresentada na figura 47.

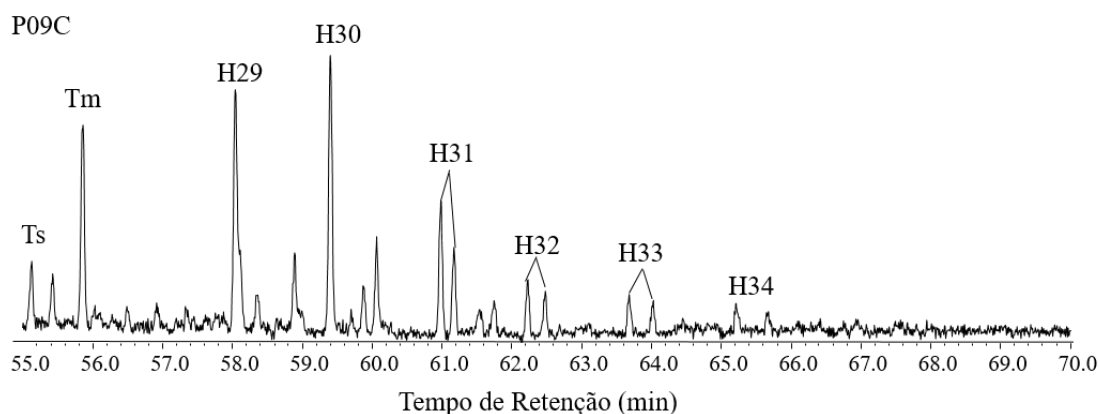


Figura 46- Distribuição típica de terpanos pentacíclicos para algumas amostras estudadas.

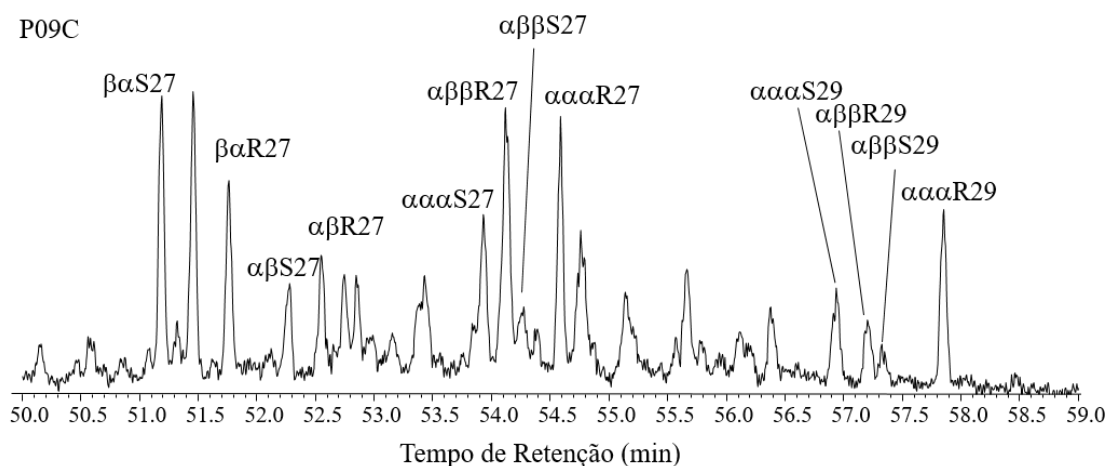


Figura 47- Distribuição típica de esteranos (m/z 2017) para algumas das amostras estudadas.

A razão Ts/(Ts + Tm) para todas as amostras permaneceram < 1 (Tabela 2), indicando uma evolução térmica similar para as amostras. A razão C29 ααα 20S/(20S + 20R) e C29 αββ/(αββ + ααα)-esterano exibem valores de 0,15 a 0,84 e 0,08 a 0,36, respectivamente (Tabela 09), indicando baixo nível de evolução térmica para todas as amostras também, com exceção da amostra P08C, que exibiu valores iguais a 0. Apesar desses valores, fatores como litologia,

alta salinidade durante a sedimentação e maior teor de enxofre na rocha fonte podem afetar essas razões (Peters *et al.* 2005).

5.3.4.3 Biomarcadores relacionados à origem da MO

A razão Hopano/Esterano, calculada a partir da abundância de hopano C30 17 α (H),21 β (H) e colestanos 5 α (H),14 α (H),17 α (H) (20S + 20R), é comumente usada como um indicador qualitativo de contribuições relativas de MO de origem eucariótica e bacteriana (Peters *et al.* 2005). Para as amostras, os baixos valores para esse parâmetro indicam uma MO depositada em um paleoambiente deposicional marinho (Tabela 09). No entanto, as amostras exibiram baixas concentrações de biomarcadores (hopanos e esteranos), o que afeta diretamente nos parâmetros calculados.

5.3.4.4 Biomarcadores de redox e ambiente deposicional

Pristano (P), fitano (Fi), gamacerano e β -carotano são comumente usados para avaliar o potencial redox, salinidade e estratificação da coluna de água. Valores altos (>3,0) para a razão P/Fi indicam uma contribuição de MO terrestre depositada sob condições mais óxicas, enquanto valores baixos (<0,8) indicam condições anóxicas, frequentemente relacionadas a ambientes hipersalinos ou carbonáticos (Peters *et al.* 2005). As amostras P01A, P09C e P10A apresentaram valores >3, sugerindo ambientes óxicos, enquanto as demais amostras exibiram valores < 3, variando de subóxicos a anóxicos, estando de acordo com o esperado para uma amostra depositada em um ambiente marinho.

Na amostra P08C a razão Gam/Hop (Tabela 09) foi de 241,59, indicando um ambiente deposicional de coluna de água estratificada (Sinninghe Damste *et al.* 1995), talvez devido à alta salinidade de um ambiente marinho provavelmente restrito. Para as demais amostras os valores foram baixos (<60), sugerindo um ambiente com influência de água doce não estratificado.

O β -caroteno é outro biomarcador comumente associado à salinidade em ambiente deposicional, frequentemente co-ocorrendo com o gamacerano, tanto em amostras de óleo (Sousa *et al.* 2013) quanto em sedimentos (Sousa *et al.*, 2019). Embora amplamente distribuída, sua presença, em alta abundância, está associada tanto a ambientes lacustres altamente anóxicos quanto a ambientes deposicionais marinhos restritos (Peters *et al.* 2005). Estudos mais recentes relatam altas quantidades de β -carotano associadas a ambientes evaporados, redutores, de águas rasas e ricos em carbonato (Ding *et al.* 2020). Porém, nas amostras estudadas, há baixa abundância relativa ou ausência deste composto.

6 DISCUSSÕES

6.1 MODELO PALEODEPOSICIONAL

Os depósitos estudados são predominantemente folhelhos cinzas a negros com variações faciológicas relacionadas a influxos de grãos terrígenos mais grossos e bioturbação. As camadas de folhelhos são lateralmente contínuas por centenas de metros, geralmente planas e suavemente inclinadas para W-NW o que indica que a deposição ocorreu em um paleoambiente marinho profundo, sem influência de sedimentação carbonática. As características faciológicas destes folhelhos sugerem que estas rochas sejam posicionadas no Membro Abacaxis. O Membro Abacaxis é constituído predominantemente por folhelhos negros, bem laminados e físeis com níveis subordinados de siltitos e arenitos finos (Cunha *et al.* 2007), assim como observado nos depósitos estudados.

Nas análises de agrupamento de Cluster fica evidente que o folhelho desta região coletada tem predominância de caulinita. Esta informação é corroborada com o mapa da Figura 48 da distribuição de argilas proposto por Carozzi (1973), onde a área de estudo corresponde a região que recebe aporte de caulinita (fácies Caolinita), perto da transição para a fácies Caolinita-Illita. A quantidade de caulinita só é suprimida pelo elevado teor de quartzo, sulfatos e sulfetos de ferro quando se trata de amostras mais próximas a base da sucessão, onde pode ter ocorrido um aporte mais intenso de material siliciclástico de granulometria grossa.

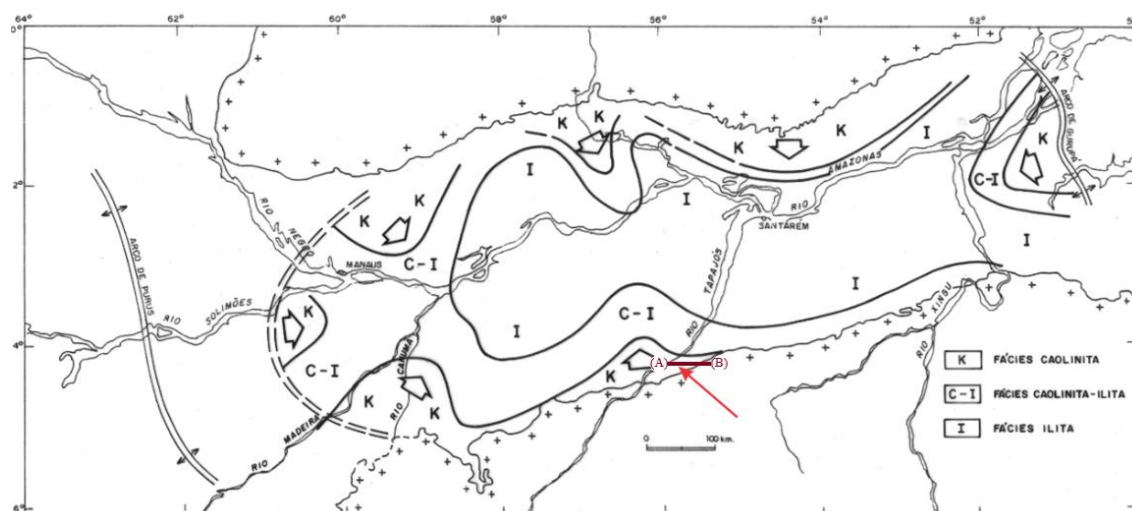


Figura 48- Distribuição dos minerais de argila na Bacia do Amazonas, onde a seta vermelha indica a localização da área de estudo e a seção utilizada desta pesquisa. Fonte: (Carozzi 1973) modificado por (Wanderley Filho 1991).

Contudo, na área de estudo a primeira manifestação sedimentar foi a deposição de areias finas provavelmente em um paleoambiente deltaico, devido a presença de arenitos finos maciços e com estratificação cruzada sigmoidal. Estes arenitos são interpretados neste trabalho

como provavelmente pertencentes a Formação Ereré, do Grupo Urupadi que é a unidade que ocorre no contato inferior do Membro Abacaxis. Cunha *et al.* (2007), descrevem a porção superior da Formação Ereré como composto por arenitos de fácies deltaicas a plataformais na borda sul da Bacia do Amazonas. Corroboram com esta interpretação o fato do Membro Abacaxis não apresentar expressivas camadas de arenitos, somente níveis subordinados de siltitos e arenitos finos (Cunha *et al.* 2007). Dessa forma, a sucessão estudada corresponde à superfície de inundação máxima da Sequência Devono-Tournaisiana, definida por Cunha (2000).

A sedimentação da Formação Barreirinha ocorreu em um contexto de ampla transgressão marinha que ocasionou a instalação de extenso mar epicontinental na América do Sul durante o Frasniano-Fameniano (Almeida & Carneiro 2004, Cunha *et al.* 2007, Vaz *et al.* 2007, Torsvik & Cocks 2013). Folhelhos negros deste período são encontrados em várias bacias intracratônicas do Brasil (Cunha *et al.* 2007, Vaz *et al.* 2007). Na área de estudo a sedimentação de material fino inicia com a deposição de folhelhos negros com laminação plano paralela que lateralmente passam para folhelhos intercalados com camadas tabulares de arenitos maciços. Este padrão de sedimentação indica o começo do avanço do mar com influxos frequentes de areias em águas relativamente rasas (figura 49).

A presença de pequenas bioturbações verticais, com baixa diversidade e abundância sugerem condições estressantes durante este período. Em ambientes marinhos abertos condições estressantes para a fauna bentônica são geralmente relacionadas a entrada de água doce proveniente do continente (Gingras *et al.* 2011) ou condições de anoxia do fundo marinho (Savrda & Bottjer 1989, Savrda 2007). A presença frequente de restos vegetais piritizados associada a ocorrência restrita das bioturbações também sugerem condições anóxicas e variações na salinidade (Raiswell & Berner 1986, Algeo & Maynard 2008, Sturdivant *et al.* 2012), sendo a piritização provavelmente produto da interação entre a matéria orgânica e bactérias redutoras de sulfato (Berner 1984).

No caso dos folhelhos bioturbados e adjacentes, o fato da presença abundante de grãos terrígenos grossos como quartzo, e de minerais pesados detríticos como muscovita, zircão, anatásio e monazita, indicam importantes influxos continentais (Blatt & Totten 1981, Totten & Hanan 2007) e conseqüentemente uma maior contribuição de água doce. Segundo Totten & Hanan (2007), folhelhos intercalados com arenitos geralmente apresentam uma maior quantidade de minerais pesados, que teriam sua origem relacionada a não esfericidade das micas

(ricas em Fe) e pelo transporte de grãos de minerais pesados sobre ou dentro de flocculantes de argilominerais.

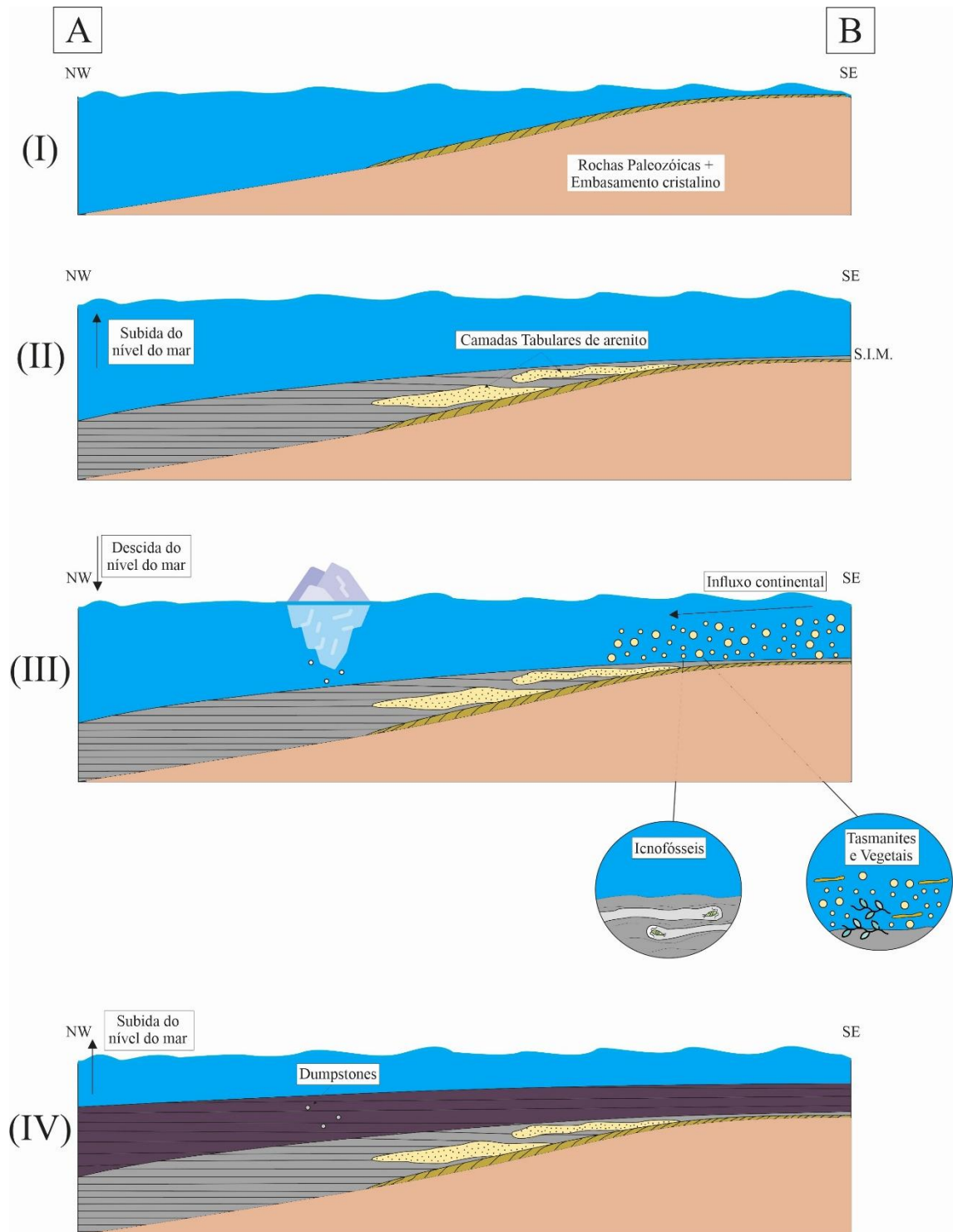


Figura 49- Perfis de evolução da área estudada.

As pesquisas mais recentes indicam que folhelhos negros com laminação paralela são produtos da acumulação descontínua de sedimentos por transporte lateral em carga de fundo ou suspensão densa, sob condições energéticas intermitentes (Schieber *et al.* 2007, Schieber &

Southard 2009, Schieber 2011, Lazar *et al.* 2015). Experimentos de laboratório sugerem que muitos folhelhos laminados foram depositados por correntes por meio da floculação dos sedimentos finos, onde os flóculos são transportados em carga de fundo, ao invés de serem resultado de sedimentação em ambientes de águas calmas ou paradas (Schieber 2011).

Apesar de serem observados em quase todas as fácies, nota-se que há uma maior frequência de *tasmanites* e fragmentos vegetais nos folhelhos da porção inferior da sucessão indicam também uma maior proximidade das regiões continentais. *Tasmanite* é um plâncton unicelular (algas verdes) que habitava águas costeiras frias com flutuações de salinidade (Guy-Ohlson 1996) e a deposição de seus restos orgânicos levou a formação de folhelhos ricos em óleo (Revill *et al.* 1994). Especificamente, o termo refere-se aos microfósseis da alga encontrados nos folhelhos betuminosos da Tasmânia, Austrália (Tappan 1980). Zhang *et al.* (2024), interpretam *tasmanites* como indicadores de águas de degelo, com baixa salinidade e condições subóxicas.

O conglomerado maciço caracterizado por acumulações locais de abundantes seixos de quartzo e fragmentos de arenitos, argilitos e metamórficos que são observados na porção basal da sucessão foram provavelmente depositados por processos de chuva de detritos liberados por icebergs (*ice-rafted debris*) durante o degelo (Hoffman & Schrag 2002). Estes tipos de depósitos glaciais são geralmente denominados de *dumpstones*, pois são depósitos de despejo (*dumping*) de detritos (Thomas & Connell 1985, Dowdeswell & Murray 1990, Pisarska-Jamrozy *et al.* 2018).

Dessa forma, a presença de abundantes grãos grossos (silte a areia fina), minerais pesados detríticos, *tasmanites*, detritos provavelmente liberados por icebergs, fragmentos vegetais piritizados e fácies pobremente bioturbadas indicam que a porção mais basal da sucessão da Formação Barreirinha registra um ambiente deposicional com influência considerável de aporte sedimentar continental, variações na salinidade e nas taxas de oxidação do fundo marinho provavelmente relacionados ao término de uma glaciação. Contudo, ainda se faz necessário estudos mais detalhados para confirmar ou não está influência glacial.

Em direção ao topo da sucessão a predominância de folhelhos cinzas a negros laminados e maciços indica a presença de matéria orgânica misturada as argilas que foram depositadas em condições de baixa energia e anoxia do fundo. Corroboram com está interpretação a expressiva diminuição da quantidade de grãos grossos de quartzo, muscovita e minerais pesados detríticos, a ausência de bioturbação com consequente preservação das estruturas deposicionais e a raridade das ocorrências de *tasmanites* e fragmentos vegetais. Estas características indicam

mudanças nas condições deposicionais com aprofundamento da lâmina d'água, diminuição ou até mesmo término da contribuição continental e a instalação de condições de anoxia associadas a máxima transgressão marinha na Bacia do Amazonas durante o Frasniano.

6.2 EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA E EFEITOS TERMAIS

A diagênese de rochas siliciclásticas finas como os folhelhos é geralmente determinada por parâmetros geoquímicos, devido à pouca variação textural, onde processos como cimentação e compactação não são tão evidentes. Nos folhelhos da Formação Barreirinha os principais processos diagenéticos são a compactação mecânica, piritização, fraturamento, precipitação/substituição e oxidação. As evidências de compactação se resumem a deformação de grãos de tasmanites.

A piritização é um dos processos mais importantes nos folhelhos, com os cristais de pirita exibindo formas diversas, sendo as formas mais comuns as framboidais. A forma mais reativa da pirita é a framboidal, devido a sua área de superfície extensa e sua boa porosidade (Caruccio *et al.* 1977). Diversos estudos indicam que a oxidação da pirita é controlada pelas reações superficiais (Singer & Stumm 1970, Moses *et al.* 1987). As extensas áreas superficiais da pirita framboidal expostas à degradação ambiental e microbiana, proporcionam taxas mais rápidas de reação quando comparadas com as chamadas piritas maciças.

De acordo com o ambiente em que a pirita é gerada, esta pode mudar significativamente a morfologia e tamanho do grão. Nos sedimentos marinhos, onde a disponibilidade de carvão orgânico é limitada, tem-se uma baixa taxa de redução de sulfato, a formação de pirita nesses ambientes é considerada lenta, originando a formação da pirita framboidal (Goldhaber & Kalan 1974, Berner 1984, Giblin 1988). Têm-se casos de formação de pirita em questão de horas ou dias, via precipitação do Fe com polisulfetos. Estas precipitações normalmente geram crescimento de pirita na forma de pequenos cristais (Giblin 1988).

As propostas para a formação de frambóides de pirita variam desde modelos biogênicos no qual os frambóides seriam colônias de arqueias metanotróficas e bactérias redutoras de sulfato (devido à sua semelhança morfológica) até modelos inorgânicos com a ocorrência de substituição de estrutura esférica orgânica, neste caso a camada externa seria de microcristais de goethita e hematita e a porção interna composta de microcristais de óxidos hidróxidos de ferro e traços de minerais dissulfídicos, grãos piríticos, associados a matéria carbonácea (Wilkin & Barnes 1997). Outra hipótese é que as piritas framboidais seriam agregados primários de

microcristais de magnesioferrita (MgFe_2O_4) um mineral ferromagnético que pode resultar na atração magnética e consequente agregação (Wilkin & Barnes 1997).

Todavia, a possibilidade mais provável para a formação da pirita framboidal nos depósitos estudados pode ser resultado de uma sequência bem definida de processos, segundo Wilkin & Barnes (1997): 1) nucleação e crescimento de microcristais iniciais de monossulfeto de ferro; 2) reação dos microcristais para formar greigita (Fe_3S_4); 3) agregação de microcristais de greigita de tamanho uniforme, ou seja, crescimento dos frambóides e 4) Substituição dos frambóides de greigita por pirita.

A presença de enxofre nativo, além da abundância de cristais de diversas formas de pirita sugerem que houve como precursor o mineral greigita (Wilkin & Barnes 1997). Em sedimentos marinhos, onde os poros da água contêm altas concentrações de enxofre total, a greigita normalmente desaparece precocemente durante a diagênese, sendo transformada em pirita (Schoonen & Barnes 1991, Wilkin & Barnes 1997). A greigita é termodinamicamente instável em relação à pirita. Algumas características a serem observadas nos frambóides: 1) uniformidade do tamanho e forma dos microcristais, sugerindo um processo de crescimento ordenado; 2) associação com matéria orgânica, indicando possível influência microbiana; 3) estruturas agregadas variando de frouxamente empacotadas a densamente organizadas, o que pode ser controlado por processos de compactação e 4) presença de poliframboides, indicando que agregações secundárias podem ocorrer após a formação inicial dos frambóides.

Fraturamento foi observado localmente e foram geradas tanto durante o soterramento (fraturas preenchidas por sílica) como podem ser processos relacionados à exposição atual (poros em fraturas).

A composição mineralógica das rochas estudadas é dominada por caulinita e quartzo, mas alguns minerais presentes pontualmente ou associados as intrusões ígneas indicam processos de oxidação, substituição e metassomatismo. A barita ocorre na forma de agregados de cristais em forma de roseta ou como massas de aspecto terroso que sugere precipitação e substituição durante o soterramento. Algumas baritas são produtos da substituição de tasmanites ou fósseis indiferenciados. Estas precipitações e substituições por barita podem ainda ser produto de metassomatismo quando próximas das intrusões.

A oxidação também foi um processo recorrente como evidenciado pela presença de covellita, copiapita e jarosita, que influenciou no agrupamento de sulfetos e sulfatos de Ferro observado na porção basal da sucessão. A covellita é um mineral secundário produzido pela alteração de minerais sulfetados, enquanto copiapita e jarosita formam-se em ambientes de

oxidação de minerais de sulfetos de ferro, como a pirita que é um mineral abundante nos folhelhos da Formação Barreirinha. As condições de oxidação também são confirmadas pelos dados de geoquímica relacionados à razão FeT/Al, grau de piritização e a relação entre Fe₂O₃-COT-S. Amostras que possuem o Ferro Nativo com picos anômalos estão relacionadas às septárias, contornando-as, e podem ser produto deste processo de oxidação.

Góes *et al.* (2022) a partir dos dados de geoquímica orgânica também identificaram condições ambientais variando entre anóxicas e óxicas, porém sem definir uma relação estratigráfica para estas variações. O enxofre observado também pode ser produto de reações de redução de sulfatos e oxidação parcial de sulfetos, como a pirita.

Minerais como esfalerita e galena podem ser formadas durante a diagênese em depósitos ricos em matéria orgânica, por hidrotermalismo ou metamorfismo de contato. Os minerais magnetita e clorita podem ser formados por alteração hidrotermal e metamorfismo de contato, as cloritas, em especial, são geralmente produtos da recristalização de argilominerais por metassomatismo. Goés *et al.* (2021), que analisaram os efeitos termais nos folhelhos da Formação Barreirinha, identificaram a influência do aquecimento causado pelas intrusões ígneas em componentes orgânicos e nos dados de geoquímica orgânica em amostras próximas às intrusões. Dessa forma, a presença de minerais que indicam metassomatismo nas amostras analisadas podem ser explicadas pela colocação de rochas encaixantes do magmatismo Penatecaua (Jurássico-Triássico), gerando remobilização de fluidos e formação desses minerais.

As intrusões ígneas também exerceram um papel importante nas alterações dos folhelhos em especial na maturação da matéria orgânica. A pirólise de Rock-Eval indicou que os folhelhos estão, preferencialmente, no intervalo de maturidade ideal, porém estando algumas amostras no intervalo imatura ou senil. De forma que, as amostras que estão com boa maturação estão associadas a maturação atípica, ocasionada pela intrusão ígnea. Os biomarcadores apresentaram valores de P-Fi que sugerem baixa evolução térmica, corroborando com resultados da pirólise.

Segundo Wanderley Filho *et al.* (2006), a colocação de diabásio nas bacias sedimentares paleozoicas do norte do Brasil, exerceram um importante papel na geração de óleo e gás, assim como no craqueamento de óleo, gerando o calor necessário para a transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos. Análise de biomarcadores, COT e pirolise em outras regiões de ocorrência da Formação Barreirinha também destacam a importância da colocação de intrusões ígneas na maturação de hidrocarbonetos. Góes *et al.* (2019, 2022), mostram potenciais para

geração de hidrocarbonetos variando de baixa a excelente conforme se aproximam das soleiras de diabásio. Souza *et al.* (2021) apontam que tanto os folhelhos da borda norte como da borda sul da Bacia do Amazonas foram influenciados pelas intrusões, sendo os da borda sul posicionados no início da janela de geração do óleo. Em amostras distantes das intrusões Silva *et al.* (2022) encontraram folhelhos com baixa evolução termal com considerável quantidade de MO imatura.

Corroboram com estas variações ambientais os valores de pirólise de *Rock-Eval* que, além de indicarem que os depósitos apresentam potencial gerador para gás e gás condensado, com querogênio tipo III e II, a MO seria proveniente de contribuição marinha ou mista, mas também terrestre.

6.3 RELAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA E CONDIÇÕES DEPOSICIONAIS

Os dados faciológicos e estratigráficos dos folhelhos da Formação Barreirinha neste estudo, indicam uma importante contribuição continental no início da sedimentação transgressiva que são confirmados pelos dados de geoquímica inorgânica e orgânica. Os valores de DOP abaixo de 0.3 observado na maioria das amostras mostram a dominância de ambiente aeróbico, que pode ser óxico ou subóxico. O diagrama ternário da relação Fe_2O_3 -COT-S e a razão FeT/Al indicam condições predominantemente óxicas durante quase todo o período de deposição. Contudo dados de biomarcadores indicam que a maior parte da sucessão foi depositada em ambientes variando de subóxicos a anóxicos. A presença de pequenas bioturbações, espaçadas e com baixa diversidade na porção basal sugerem no mínimo condições subóxicas ou com baixas taxas de oxigenação (Savrda & Bottjer 1989, Savrda 2007), enquanto a ausência de bioturbação no restante da sucessão de folhelhos geralmente sugere condições anóxicas (Gingras *et al.* 2011), porém a ocupação do substrato pode ter outras causas.

Nas porções mais basais as variações na salinidade devem ser as principais causas para a baixa ocupação ou total ausência de animais bentônicos. O diagrama da relação entre as porcentagens de enxofre e COT (Kelley *et al.* 1994), mostra que os sedimentos da porção mais basal tinham uma importante contribuição de água doce, provavelmente provenientes das áreas continentais próximas como comprovado pela presença de grãos terrígenos grossos, fragmentos vegetais e do querogênio tipo III (MO terrestre) nestes depósitos. Os biomarcadores também indicam uma influência de água doce da base para a porção intermediária da sucessão. O influxo de águas continentais em ambientes marinhos causa um estresse na fauna bentônica que se reflete na redução da bioturbação e baixa diversidade, pois somente organismos especializados

conseguem sobreviver em condições com variações frequentes de salinidade (Gingras *et al.* 1999, MacEachern & Gingras 2007, Gingras *et al.* 2011). Soma-se a estas variações de salinidade o fato de o mar Barreirinha ser um mar de águas frias, como indicado pela presença de *tasmanites* e prováveis depósitos de *dumpstones*.

Em direção ao topo começa a se estabelecer condições marinhas normais a euxínicas como uma coluna d'água estratificada e alta salinidade devido ao avanço da transgressão marinha e maior distanciamento das áreas continentais como indicado pela razão Gam/Hop, pelos biomarcadores e pela predominância de espessos e lateralmente contínuos folhelhos laminados. Estes fatores podem ter contribuído para a ausência da bioturbação e preservação da matéria orgânica contida nos folhelhos, que indicaria que não foram somente as condições de oxigenação que influenciaram na preservação da matéria orgânica no fundo marinho, mas também variações na taxa de sedimentação e na salinidade. A formação da greigita ocorre sob condições fracamente redutoras, o que vincula espacialmente a formação das piritas framboidais a interfaces redox.

Corroboram com estas variações ambientais os valores de pirólise de *Rock-Eval* que, indicam a presença de querogênio tipo III e II, na qual a MO seria proveniente de contribuição marinha ou mista, mas também terrestre. Souza *et al.* (2021) também sugerem condições marinhas variando de subóxicas a óxicas, com alguma contribuição continental nos folhelhos da borda sul da bacia. Silva *et al.* (2022) também encontram valores de COT, pirólise e biomarcadores que indicam ambientes deposicionais com baixa salinidade e variando de óxidos, subóxicos a anóxico.

7 CONCLUSÕES

A região de Rurópolis é conhecida por expor os melhores afloramentos da formação Barreirinha, sendo estes conhecidos por apresentar significativa matéria orgânica contida, sendo este principal objetivo de estudos anteriores. Todavia, utilizando técnicas combinadas foi possível obter informações novas a respeito destas rochas.

A sucessão sedimentar estudada é dominada por folhelhos cinza a negros, com variações faciológicas relacionadas a influxos terrígenos grossos e bioturbação, indicativos de um ambiente marinho profundo, anóxico e distal, com ausência de sedimentação carbonática. Essas características inserem os depósitos no Membro Abacaxis da Formação Barreirinha. Análises mineralógicas (cluster) revelam predominância de caulinita, compatível com a fácies Caolinita da classificação de Carozzi (1973), com substituição parcial por quartzo, sulfatos e sulfetos nas porções inferiores. A base da sucessão apresenta arenitos finos maciços com estratificação cruzada, interpretados como pertencentes à Formação Ereré, de origem deltaica a plataformar. A transição para folhelhos laminados com intercalações de arenitos e siltitos marca o início da transgressão devoniana (Frasniano), com aporte significativo de sedimentos continentais, evidenciado por minerais pesados (muscovita, zircão, anatásio, monazita), *tasmanites* e restos vegetais piritizados. A presença de *dumpstones* sugere influência glacial e deposição por *ice-rafted debris*. No topo da sucessão, os folhelhos tornam-se mais homogêneos, ricos em matéria orgânica, com ausência de bioturbação e minerais detríticos, indicando máxima profundidade e anoxia durante a culminância transgressiva na Bacia do Amazonas.

A diagênese dos folhelhos da Formação Barreirinha é dominada por processos geoquímicos, dada a baixa variação textural típica de rochas siliciclásticas finas. Os principais processos identificados incluem compactação mecânica (com deformação de grãos de *Tasmanites*), fraturamento, precipitação/substituição mineral, piritização e oxidação. A piritização é proeminente, com predominância de pirita framboidal, cuja alta reatividade se deve à elevada área superficial, sendo sua formação relacionada à transformação diagenética de greigita em ambientes marinhos anóxicos. Fraturas preenchidas por sílica indicam eventos durante o soterramento, enquanto poros em fraturas podem refletir exposição subaérea recente.

A mineralogia é dominada por caulinita e quartzo, com presença local de minerais como barita, esfalerita, galena, magnetita e clorita, sugerindo processos de substituição, oxidação e metassomatismo, frequentemente associados à influência de intrusões ígneas. Sulfetos e sulfatos como covellita, copiapita e jarosita evidenciam condições oxidadas na base da sucessão. A presença de enxofre nativo e minerais indicativos de hidrotermalismo sugere

influência de magmatismo jurássico-triássico (Penatecaua), que contribuiu para o aumento da maturação térmica da matéria orgânica.

Análises de pirólise (*Rock-Eval*) e biomarcadores apontam para um intervalo de maturação variável — de imaturo a pós-maturo — condicionado pela proximidade das intrusões, com querogênio tipo II-III e potencial gerador para gás e gás condensado. Esses dados sustentam a importância das intrusões ígneas tanto na maturação térmica quanto no craqueamento de óleo, com implicações diretas na geração de hidrocarbonetos na Bacia do Amazonas.

Os dados faciológicos, estratigráficos, geoquímicos e de biomarcadores dos folhelhos da Formação Barreirinha indicam início de sedimentação transgressiva com significativa influência continental, refletida na presença de grãos terrígenos, fragmentos vegetais e querogênio tipo III. A porção basal foi depositada sob condições predominantemente óxicas a subóxicas, com presença de bioturbação esparsa e baixa diversidade, associadas a variações de salinidade causadas por influxos de água doce. O estresse ambiental gerado por essas variações limitou a fauna bentônica.

Ao longo da sucessão, há transição para condições marinhas mais estáveis e salinas, com coluna d'água estratificada e ambiente predominantemente anóxico a euxínico no topo, como indicado pela ausência de bioturbação, presença de folhelhos laminados e biomarcadores (razão Gam/Hop). Essas condições favoreceram a preservação da matéria orgânica e a formação de pirita framboidal associada a interfaces redox. A pirólise *Rock-Eval* confirma a presença de querogênios tipo II e III, sugerindo contribuição orgânica mista (continental e marinha). Outros estudos na bacia corroboram ambientes deposicionais com variações de salinidade e oxigenação, refletindo um sistema transgressivo com controle ambiental dinâmico.

REFERÊNCIAS

- Algeo T. J. & Maynard J. B. 2008. Trace-metal covariation as a guide to water-mass conditions in ancient anoxic marine environments. *Geosphere*, **4** (5): 872–887.
- Almeida F. F. M. & Carneiro C. D. R. 2004. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados *In*: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C. D. R., Brito Neves B.B (org.). *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Beca*, p. 43-58.
- Almeida F. F. M. de. 1967. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozoico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. **16** (4): 325-349.
- Almeida, F. F. M. de. 1969. Diferenciação tectônica da Plataforma Brasileira. *In: Congresso Brasileiro de Geologia 23, Anais*. Salvador. Sociedade Brasileira de Geologia: 29-46.
- Alves D. B. & Rodrigues R. 1985. Influência das intrusões ígneas nos folhelhos devonianos da Bacia do Baixo Amazonas. *Revista Brasileira de Geociências*, **15** (2):110-115.
- Asfora V. K. 2010. *Florescência de Raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco*. Recife. MS Dissertation. Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas Nucleares. 104 p.
- Assine M. L. 2001. O ciclo Devoniano na Bacia do Paraná e correlação com outras Bacias Gondwânicas. *In*: J.H.G. Melo & G.J.S. Terra (eds.). *Correlações de Sequências Paleozóicas Sul-Americanas. Ciência Técnica Petróleo*. Seção Exploração de Petróleo. 20:55.
- Bein A. Almogi-Labin A. Sass A. E. 1990. Sulfur sinks and organic carbon relationships in cretaceous organic-rich carbonates: implications for evaluation of oxygen-poor depositional environments. *American Journal of Science*. **290**: 882-911.
- Berner R. A. 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*. **268**: 1-23.
- Berner R. A. 1984. Sedimentary pyrite formation: *Geochimica etc cosmochimica Acta*. **48**: 605-615.

- Blatt H. & Totten, M. W. 1981. Detrital quartz as an indicator of distance from shore in marine mudrocks. *Journal of Sedimentary Petrology*. **51**: 1259–1266
- Bohacs, K. M. 1998. Contrasting expressions of depositional sequences in mudrocks from marine to nonmarine environs. *In*: Schieber, J., Zimmerle, W., Sethi, P. (eds.). Shales and Mudstones, *Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägele u. Obermüller*, **I**: 33–78.
- Bohacs, K. M. Lazar O. R. Demko T. M. 2014. Parasequence types in shelfal mudstone strata: quantitative observations, lithofacies stacking patterns, and a conceptual link to modern depositional regimes. *Geology*. **42**: 131–134.
- Bourbonniere, R.A. & Meyers P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of lakes ontario and erie. *Limnol. Oceanogr.* **41** (2): 352–359.
- Brassell S. C. *et al.* 1986. Isoprenoid thiophenes: novel products of sediment diagenesis? *Nature*. **320** (6058): 160-162.
- Bray E. E. & Evans, E. D. 1961. Distribution of N-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochem. Cosmochim Acta.* **22** (1): 2–15.
- Calderón S. M. 2017. *Geoquímica orgânica da Formação Barreirinha, Devoniano Superior da Bacia do Amazonas, município de Rurópolis, PA: implicações paleoambientais e avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos*. MS Dissertation, Universidade Federal do Pará, Belém, 90p.
- Caputo M.V. 2014. Bacia do Amazonas: estratigrafia, tectônica e magmatismo. p. 1-52.
- Caputo M. V. 1984. Late Devonian glaciation in South America. Special issue. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology* (in press).
- Carozzi A. V. Pamplona H. R. P. de Castro J. C. Contreiras C. J. A. 1973, Ambientes deposicionais e evolução tecto-sedimentar da seção clastica Paleozóica da Bacia do Médio Amazonas: *An. do XXVII Congr. Bras. Geologia*, Aracaju. p. 279-314.
- Caruccio F. T. Ferm J. C. Horne J. Geidel G. Baganz B. 1977. Paleoenvironment of coal and its relation to drainage quality. *Final report*, 1 August 1973-31 July 1975.

Cordani U. G. Neves B. B. B. Fuck R. A. Porto R. Thomaz-Filho A. Cunha F. M. B. 1984. Estudo preliminar de integração do pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Petrobras. Série Ciência Técnica Petróleo*. Seção: Exploração de Petróleo. Rio de Janeiro. **15**:67-70.

Cunha P. R. C. Gonzaga F. G. Coutinho L. F. C. Feijó F. J. 1994. Bacia do Amazonas, *Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro. **8** (1): 47 – 55.

Cunha P. R. C. Melo J. H. G. Silva O. B. 2007. Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro. **15** (2): 227-251.

Cunha P. R. C. *Análise estratigráfica dos sedimentos eo-mesodevonianos da porção ocidental da Bacia do Amazonas sob a ótica da estratigrafia de sequências no interior cratônico*. 2000. MS Dissertation. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 263p.

Dedavid B. Gomes C. Machado G. 2007. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras, *ediPUCRA*.

Ding W. Hou D. Jiang L. Jiang Y. Wu P. 2020. High abundance of carotanes in the brackish-saline lacustrine sediments: a possible cyanobacteria source? *Int. J. Coal Geol.*

Dowdeswell J. A. & Murray T. 1990. Modelling rates of sedimentation from icebergs. *In: Glacimarine Environments: Processes and Sediments*, edited by J. A. Dowdeswell and J. D. Scourse, Geol. Soc. Spec. Publ., **53**: 121-137.

Eiras J. F. Becker C.R. Souza E.M. Gonzaga F.G. Silva J.G.F. Daniel L.M.F. Matsuda N.S. Feijó F.J. 1994. Bacia do Solimões. *Boletim de Geociências da Petrobras*. **8** (1):17-46.

Espitalié J. Laporte J. L. Madec M. Marquis F. Leplat P. Paulet J. Boutefeu A. 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Francais du Pétrole*. **32** (1): 23-42.

Eugene, W. D. 1995. "Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania, Australia" *apud* Revill V,. Volkman V, O'Leary V, Summons R E, Boreham C. J., Banks V, Denwer V, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 2393-2395, ISSN 0016-7037.

Garcia P. H. 2014. *Geoquímica orgânica das Formações Ererê, Barreirinha e Curirí (meso e neo devoniano) em dois poços na porção oeste da Bacia do Amazonas*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, Faculdade de Geologia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 130p.

Giblin A. E. 1988. Pyrite formation in marshes during early diagenesis. *Geomicrobiology Journal*, **6** (2):77-97.

Gingras M. K. , MacEachern J. A., Dashtgard S. E. 2011. Process ichnology and the elucidation of physico-chemical stress. *Sedimentary Geology*, **237** (3–4):115-134, ISSN 0037-0738.

Gobbo A. 2009. *Aplicação da difração de raios X e método Rietveld no estudo de cimento Portland*. PhD Theses, em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 251 p.

Góes V. C. M., Costa A. B., Andrade C. L. N.de, Cerqueira J. R., Silva A. S.da, Garcia K. S., Queiroz A. F., Ribeiro H. J. P. S., Dino R. 2022. Hydrocarbon source potential and paleodepositional environment of the (Devonian) Barreirinha formation on the south edge of the Amazonas basin border, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. **115**: 1-14.

Góes V. C. M., Costa A. B., Cerqueira J. R., Abreu N. C., Silva A. S. da, Miranda F. L. e C., Queiroz A. F. de S., Ribeiro H. J. P. S. 2021. Potencial gerador e maturidade térmica dos folhelhos da Formação Barreirinha, borda sul da Bacia do Amazonas, Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, **21**(3): 3-17.

Goldhaber M. B. & Kaplan I. R. 1974. The sulfur cycle. In: Goldberg E. D. (ed.) *The Sea*, New York, Wiley, v.5, p.569-655.

Gonzaga F. G. Gonçalves F. T. T. Coutinho L. F. C. 2000. Petroleum geology of the Amazonas Basin, Brazil: modeling of hydrocarbon generation and migration. In: M.R. Mello & B. J. Katz (eds.). *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. AAPG Memoir 73, p. 159–178.

Guy-Ohlson D. 1996. Green and Blue-Green algae. 7B-Prasinophycean algae. (Principles and Applications. Applications. J.Jansonius and D.C.McGregor, editors.) *American Association of Stratigraphic Palynologists:Principles and Applications*. Applications (J.Jansonius and D.C.McGregor, Editors). **1**: 181- 189.

Hoffman P. & Schrag D. 2002. The Snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. *Terra Nova*. **14**: 129-155.

Huerta-Diaz M. A. & Morse J. W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** (7): 2681–2702.

Jenkins R. Snyder R. L. 1996. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. *Chemical Analysis*. New York. **138**: 403

Kahn H. 2000. *Difração de Raios X*, 18 p.

Kaplan I. 1978. Física Nuclear. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 727 p.

Killops S. D. Killops V. J. 1994. Introduction to Organic Geochemistry. *Longman, Scientific & Technical*. New York. 265p.

Kelley P. A. Mertani, B. & Williams H. H. 1994. Brown shale formation: Paleogene lacustrine source rocks of central Sumatra. In: KATZ, B. (ed.). *Petroleum Source Rocks*. Berlin, Springer-Verlag, p. 283-308.

Lazar O. R. & Schieber, J. 2006. Stratigraphic insights into Late Devonian black shales of the Illinois and Appalachian basins: outcrop to subsurface example. *American Association of Petroleum Geologists*, Annual Meeting, Houston, **Abstract Volume**: 38

Lazar, O. R. Bohacs K. M. MacQuaker, J. H. S. Schieber J. Demko T. M. 2015. Capturing key attributes of fine-grained sedimentary rocks in outcrops, cores, and thin sections: nomenclature and description guidelines. *Journal of Sedimentary Research*. **85**: 230-246.

Lima A. M. Melo J. L. S. Melo H. N. S. Carvalho F.G. 2010. Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*ricinus communis L*) utilizando efluente sintético contendo chumbo. *Holos*. Ano 26. 1:51-61.

Loboziak S. Melo J. H. Matsuda N. S. Quadros L. P. 1997. Miospore biostratigraphy of the type Barreirinha Formation (Curua Group, Upper Devonian) In: the Tapajos River area, Amazon Basin, North Brazil. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration Production Elf Aquitaine*. **21**(1):187–205.

Ludwing G. 1964. Nova divisão estratigráfica e correlação faciológica por meio de pequenas estruturas internas dos sedimentos silurianos e devonianos da Bacia do Médio Amazonas. *Ciência-Técnica-Petróleo*, Rio de Janeiro, **1**: 1-72.

Lyons T. W. & Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **70** (23): 5698–5722.

MacQuaker J. H. S. & Gawthorpe R. L. 1993. Mudstone lithofacies in the Kimmeridge Clay Formation, Wessex Basin, Southern England: implications for the origin and controls of the distribution of mudstones: *Journal of Sedimentary Petrology*. **63**: 1129–1143.

MacQuaker J. H. S. & Howell J. K. 1999. Small-scale (, 5.0 m) vertical heterogeneity in mudstones: implications for high-resolution stratigraphy in siliciclastic mudstone successions. *Journal Geological Society of London*, **156**: 105–112.

MacQuaker J.H.S. & Taylor K.G. 1996. A sequence-stratigraphic interpretation of a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, *Journal Geological Society of London*, U.K. **153**: 759–770.

MacQuaker J. H. S., Taylor K. G., Gawthorpe R. L. 2007. High-resolution facies analyses of mudstones: implications for paleoenvironmental and sequence-stratigraphic interpretations of offshore ancient mud-dominated successions. *Journal of Sedimentary Research*, **77**: 324–339.

MacQuaker J. H. S., Taylor K. G., Keller M. A., Polya D. 2014. Compositional controls on early diagenetic pathways in fine-grained sedimentary rocks: implications for predicting unconventional reservoir attributes of mudstones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **98**: 587–603.

Marzoli, A. Callegaro S. Dal Corso J. Davies J. H. F. L. Chiaradia M. Youbi, N. Bertrand, H. Reisberg L. Merle R. Jourdan F. 2017. The Central Atlantic Magmatic Province (CAMP): A Review. *The Late Triassic World*, p. 91-125.

Marzoli A. Renne P. R. Picirillo, E. M., Ernesto M. Bellieni, G. Min A. 1999. Extensive 200-Million-year-old continental flood basalts the Central Atlantic Magmatic Province. *Science*. **284**: 616-618.

- Matsuda N. S. Dino R. Wanderley-Filho. 2004. Revisão litoestratigráfica do Grupo Tapajós, Carbonífero Médio - Permiano da Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da Petrobras*. Rio de Janeiro. **12** (2): 435-441.
- Matsuda N. S. Winter W. R. Wanderley-Filho J. R. Cacela A. S. M. 2010. O Paleozoico da borda sul da Bacia do Amazonas, Rio Tapajós - Estado do Pará. *Boletim de Geociências da Petrobras*. Rio de Janeiro. **18**(1): 123-152.
- Mello M. R. Gaglianone P. C. Brassell S. C. Maxwell J. R. 1988a. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Mar. Petrol. Geol.* **5** (3): 205–223.
- Melo J. H. G. & Loboziak S. 2003. Devonian – Early Carboniferous miospore biostratigraphy of the Amazon Basin, Northern Brazil. *Palaeobotany and Palynology*. (124): 131 – 202.
- Milani E. J. & Thomaz-Filho A. 2000. Sedimentary basins of South America. *In*: Cordani U. G. Milani E.J. Thomaz-Filho A. Campos D. A. (eds.). *Tectonic evolution of South America*. Rio de Janeiro, 31 st International Geological Congress, p. 389-449.
- Milani E. J. Zalán P. V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of Paleozoic interior basins of South America. *Episodes* (S.I.). **22** (3): 199-205.
- Moreira G. 2019. *Paleomagnetismo da Formação Penatecaua da Província Magmática do Atlântico Central na Bacia Amazônica, Brasil*. MS Dissertation. Programa de Pós-graduação em Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade Federal de São Paulo. 71p.
- Moreira G. C. 2020. *Análise de agrupamento aplicada à definição de domínios de estimativa para a modelagem de recursos minerais*. MS Dissertation. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre. 101 p.
- Moses C. O. Nordstrom D. K. Herman. J. S. Mills A. L. 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **51** (6): 1561-1571.
- Moutinho L. P. 2006. Assinaturas tafonômicas dos invertebrados da Formação Itaituba – Aplicação como ferramenta de análise estratigráfica e paleoecológica na seção Pensilvaniana

aflorante na porção sul da Bacia do Amazonas. PhD Theses. Instituto de Geociências – UFRGS. Porto Alegre.

Ortiz J. E. García M. J. Rodriguez J. L. 2003. Biomarcadores y su utilidad en la evaluación de la biodegradación del petróleo. *Industria y Minería*, 351: 41–45. *Paleozoic interior basins of South America*. Episodes, **22**(3):199-205.

Parra C. J. O. 2012. *Caracterização geoquímica através de biomarcadores de amostras de afloramentos da Formação Pimenteiras (devoniano) da borda oeste da Bacia do Parnaíba*. MS Dissertation. Curso de Engenharia de Reservatório e Exploração de Petróleo, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, 178p.

Peters K. E. Walters C.C. Moldowan J. M. 2005a. *The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the environment and human history*. Cambridge. **1**(2). New York.

Peters K. E. & Cassa M. R. 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L. B. & Dow W. G. (eds.). *The Petroleum System – from Source to Trap. Memoirs-American Association of Petroleum Geologists*, p. 93-120.

Peters K. E. Walters C. C., Michael M., J. 2005. *The Biomarker Guide 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, second ed. Cambridge University Press, Cambridge.

Pisarska-Jamroży M. & Woronko, B. 2020. Sedimentological distinction in glaciogenic sediments between load casts induced by periglacial processes from those induced by seismic shocks. *Geological Quarterly*. **64**: 626-640.

Raiswell R. & Berner R. A. 1985. Pyrite Formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*. **285**: 710-724.

Raiswell R. Buckley F. Berner R. A. Anderson T. F. 1988. Degree of Pyritization of Iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Petrology*. **58** (5): 812-819.

Reis N. J. Almeida M. E. Riker S. Ferreira A. L. 2006. *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas*. Serviço Geológico do Brasil - CPGM. Manaus.

Revoll A. T. Volkman J. K. O'Leary T. Summons R. E Boreham C. J. Banks M. R. Denwer K. 1994. Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Australia. **58**(18): 3803-3822.

Rodrigues B. S. O. 2019. *Caracterização petrofísica de amostras de folhelho do Membro Tauá da Formação Candeias da Bacia do Recôncavo*. MS Dissertation. Pós-Graduação em Geofísica. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia. Salvador, 116 p.

Sampaio R. P. C. 2005. *Geoquímica orgânica e estratigrafia química de detalhe da Formação Irati na parte sul da Bacia do Paraná*. Rio de Janeiro, 59p. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Savrda C. E. 2007. Trace Fossils and Marine Benthic Oxygenation, *Trace Fossils*, Elsevier. Chapter 9, Pages 149-158, SBN 978044452949.

Savrda C. E. Bottjer D. J. 1989. Trace-fossil model for reconstruction oxygenation Histories of Ancient Marine Bottom Waters: Application to Upper cretaceous Niobrara Formation, Colorado. Department of Geological Sciences, University of Southern California, Los Angeles, California.

Schieber J. 1989. Facies, and origin of shales from the Mid-Proterozoic Newland Formation, Belt basin, Montana, U.S.A. *Sedimentology*, **36**: 203–219.

Schieber J. Southard J. B. Schimmelmann A. 2010. Lenticular shale fabrics resulting from intermittent erosion of water-rich muds: interpreting the rock record in the light of recent flume experiments. *Journal of Sedimentary Research*, **80**: 119–128.

Silva A. L. 2013. *Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia*. MS Dissertation. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. 100p

Silva C. G. A. 2007. *Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradores de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. MS Dissertation. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. 238p

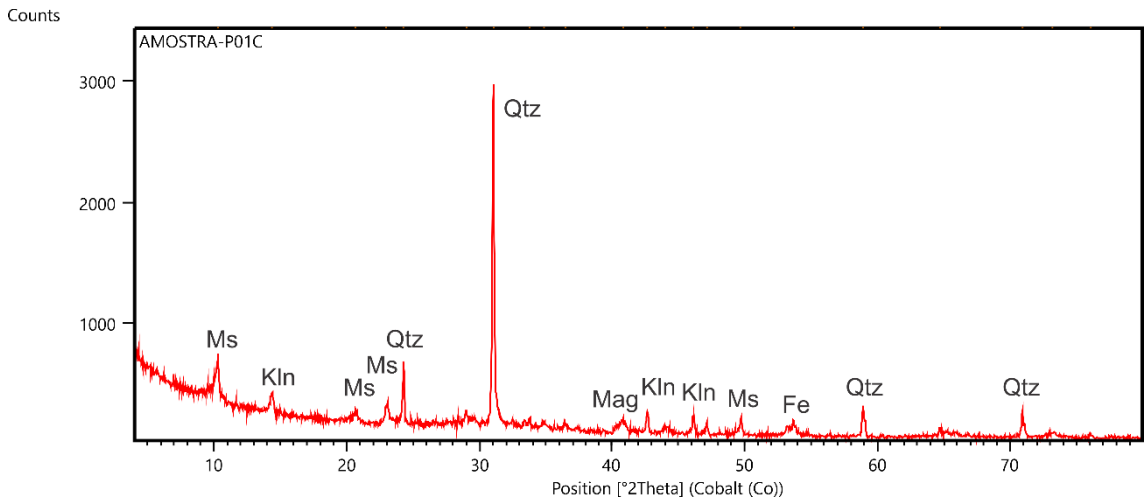
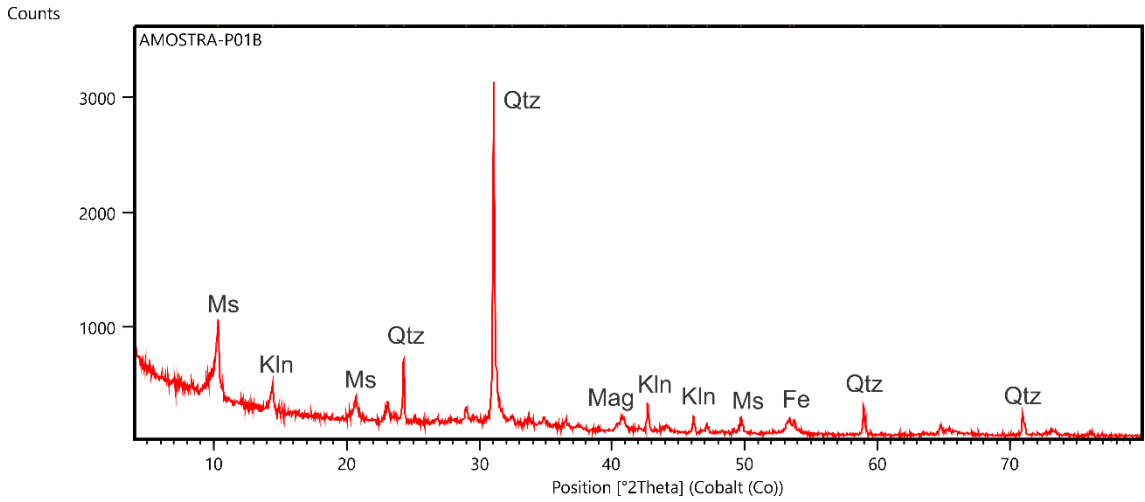
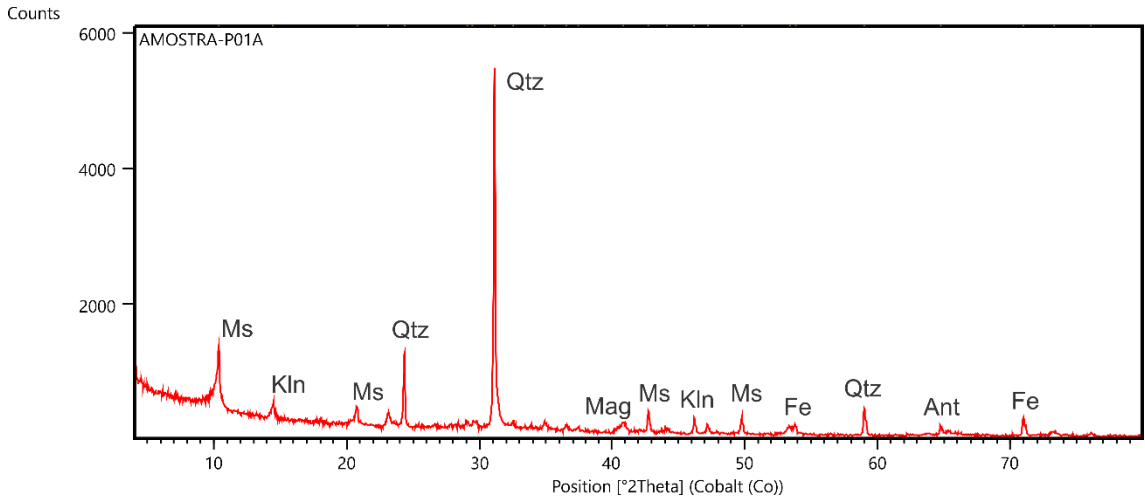
Singer, P. C. & Stumm, W. 1970. Acid Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science*, 167, ISSN 1121-1123.

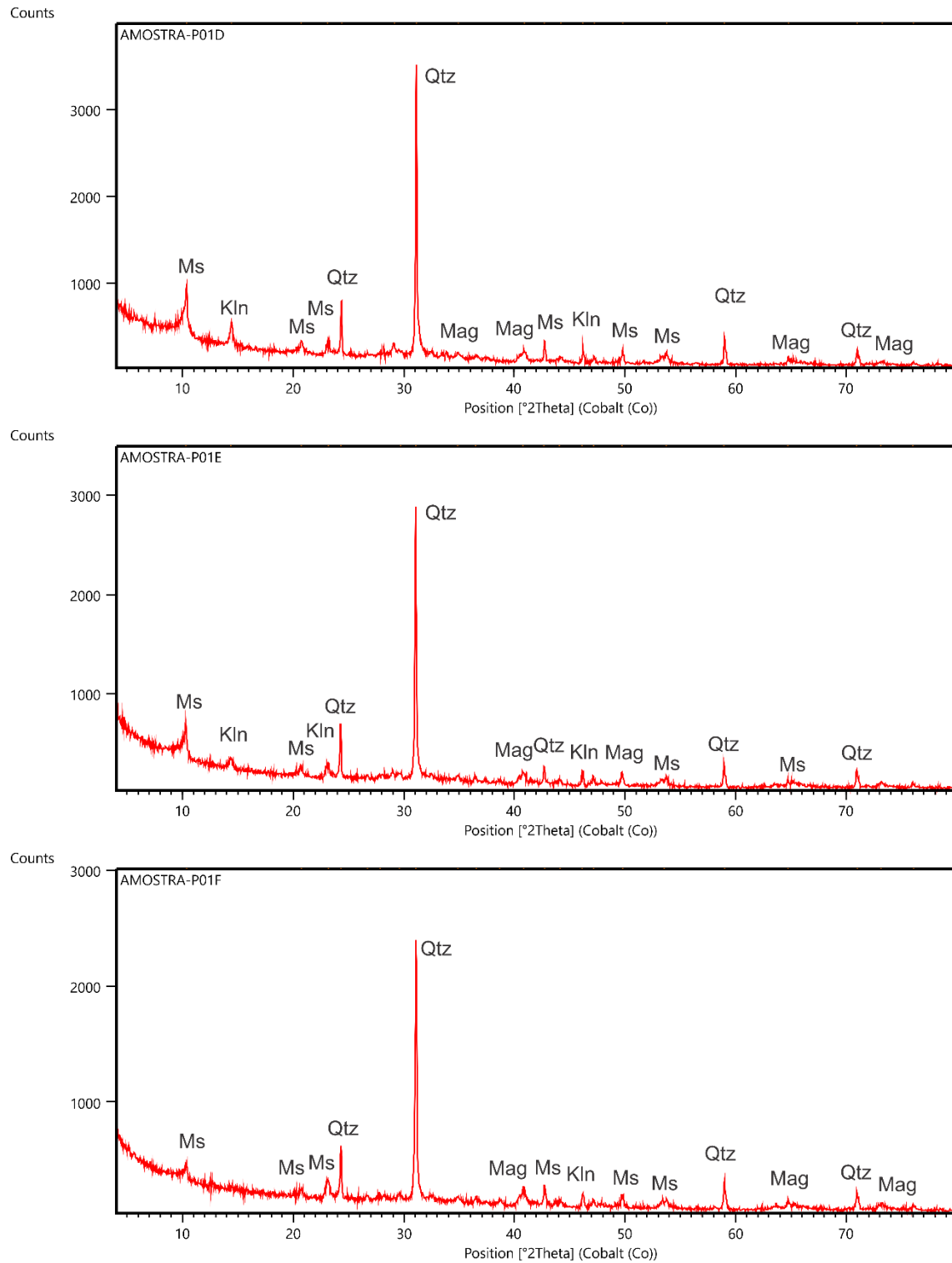
- Sinninghe D. J. S. & Leeuw, J. W. De. 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry*, **16** (n. 4–6): 1077-1101.
- Sousa, E. S. *et al.*, 2019. Biomarkers in cretaceous sedimentary rocks from the codó formation - parnaíba basin: paleoenvironmental assessment. *J. S. Am. Earth Sci.* **92**: 265–281.
- Sousa Júnior G. R. *et al.* 2013. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, sergipe-alagoas basin, northeastern Brazil. *Org. Geochem.* **63**: 94–104.
- Souza I. M. S. Cerqueira J. R, Garcia K. S. Ribeiro H. J. P. S. De Oliveira O. M. C. Queiroz A. F. S. Teixeira L. S. G. 2021. *In*: Geochemical characterization and origin of kerogens from source-rock of Devonian in the Amazonas Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. **111**: 13
- Spalletti L. A. Poiré D. G. Schwarz E. Veiga G. D. 2001. Sedimentologic and sequence stratigraphic model of a Neocomian marine carbonate–siliciclastic ramp: Neuquén Basin, Argentina, *Journal of South American Earth Sciences*, **14** (6): 609-624
- Sturdivant S. K. Díaz R. J. Cutter G. R. 2012. Bioturbation in a Declining Oxygen Environment, in situ Observations from Wormcam. *PLoS ONE*. **7**(4): 34539.
- Tagliari C. V. 2013. Ambientes de sedimentação mista (siliciclástica e carbonática), cicloestratigrafia e halocinese durante o albiano, Plataforma de Regência, Bacia do Espírito Santo. PhD Theses. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo. 207p.
- Tan P. Michael S. Kumar V. 2006. Introduction to data mining. *Pearson Education*. New York: [S.l.]
- Tappan H. 1980. The paleobiology of plant protists. *W.H. Freeman*. San Francisco:
- Taylor K. G. & MacQuaker J. H. S. 2014. Diagenetic alterations in a silt- and clay-rich mudstone succession: an example from the Upper Cretaceous Mancos Shale of Utah, USA. *Clay Minerals*. **49**: 245–259.

- Thomas G. S. P. & Connell R. J. 1985. Iceberg drop, dump and grounding structures from Pleistocene glaciolacustrine sediments, Scotland. *Journal of Sedimentary Research*. **55**(2):243-249.
- Thomaz-Filho A. Mizusaki A. M. P. Antonioli L. 2008a. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. *Marine and Petroleum Geology*. **25**(2):143-151.
- Thomaz-Filho A. Mizusaki A. M. P. Antonioli L. 2008b. Magmatismo nas bacias sedimentares brasileiras e sua influência na geologia do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*. **30**(1):017–019.
- Thomaz-Filho A. Mizusaki A. M. P. Milani E. J. Cesero P. 2000. Rifting and magmatism associated with the South América and Africa break up. *Revista Brasileira de Geociências*. **30**(1):017–019.
- Tissot B. Welte D. H. 1984. Petroleum Formation and Ocurrence. *Heidelberg*: Springer Verlag, 2 ed. 699p.
- Torsvik T. H. & Cocks L. R. M. 2016. Earth History and Palaeogeography. Cambridge: Cambridge University Press.
- Totten M. & Hanan M. 2007. Chapter 12 Heavy Minerals in Shales. *Developments in Sedimentology*. **58** (10):1016
- Vaz P. T. Rezende N. G. A. M. Wanderley Filho J. R. Travassos W. A. 2007. Bacia do Parnaíba. In: Milani E. J. Rangel H. D. Bueno G.V. Stica J.M Winter. W. R. Caixeta J. M. Pessoa Neto O.C (eds.) Bacias sedimentares brasileiras – cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências da Petrobras*. **15**:253-263.
- Wanderley-Filho J. R. 1991. Evolução estrutural da Bacia do Amazonas e sua relação com o embasamento. MS Dissertation in Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 125p
- Wanderley-Filho J. R. Travassos W. A. S., Alves D. B. 2006. “O diabásio nas bacias paleozoicas amazônicas – herói ou vilão?”. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. **14**(1): 177 – 184.

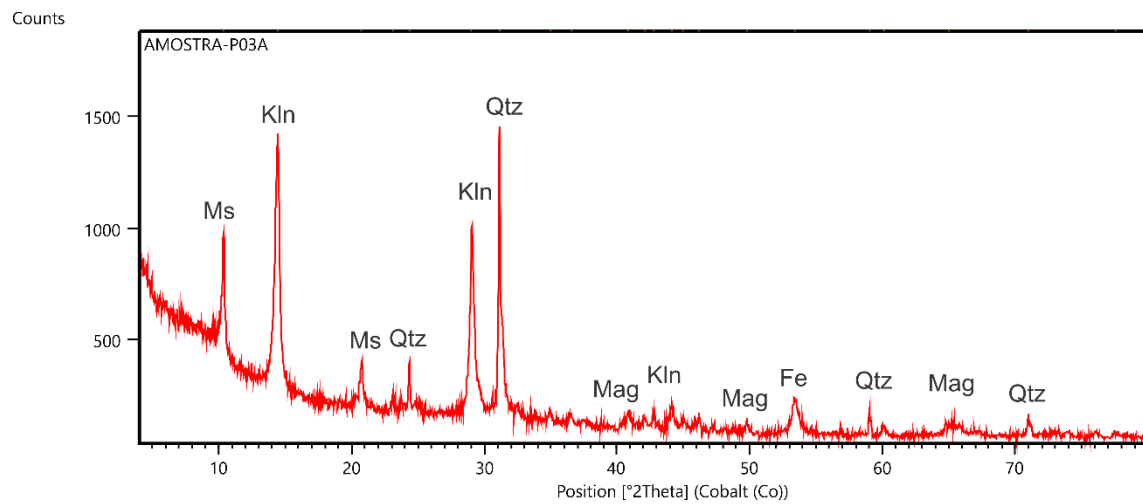
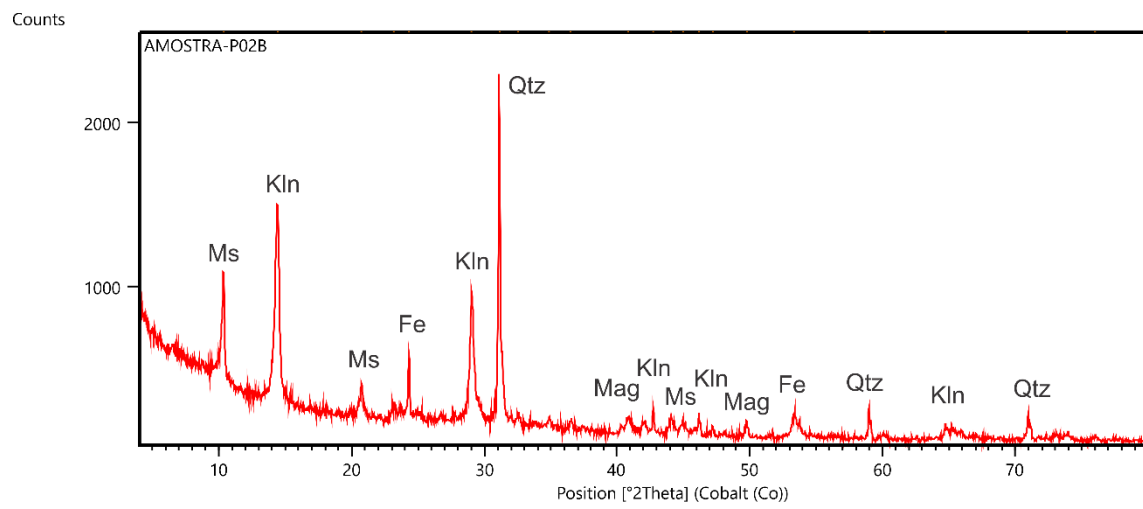
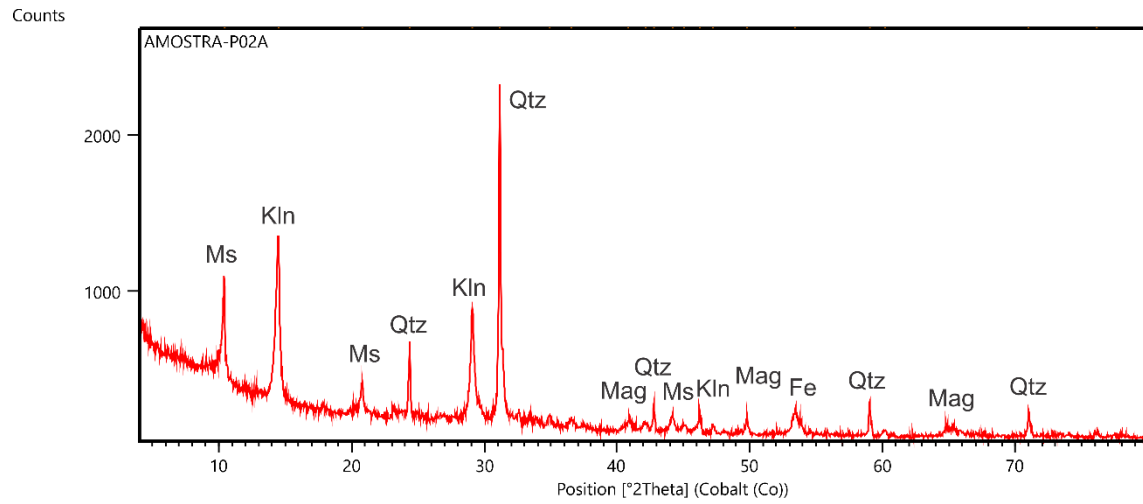
- Werner T. Motyka V. Laucou V. Smets R. Van Onckelen H. Schmülling T. 2003. Cytokinin-deficient transgenic *Arabidopsis* plants show multiple developmental alterations indicating opposite functions of cytokinins in the regulation of shoot and root meristem activity. *Plant Cell*. **15**(11): 2532-50.
- Wilkin R. T. & Barnes H. L.; 1997. Formation processes of framboidal pyrite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (2): 323-339.
- Zalán P. V. 2004. Evolução Fanerozoica das Bacias Sedimentares Brasileiras. In: Mantesso-Neto V. Bartorelli A. Carneiro C. D. R. Brito-Neves B. B. (eds.). *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio de Almeida*. [S.l.], Editora Beca, p. 595-612.
- Zhang R. Cao J. Hu W. Bian L. Wang Y. Zhang B. Xia L. Yao S. Tang Y. 2024. First report of Early Permian Tasmanite oil shales in northern Pangea with global implications. *Organic Geochemistry*, **188**: 104736.

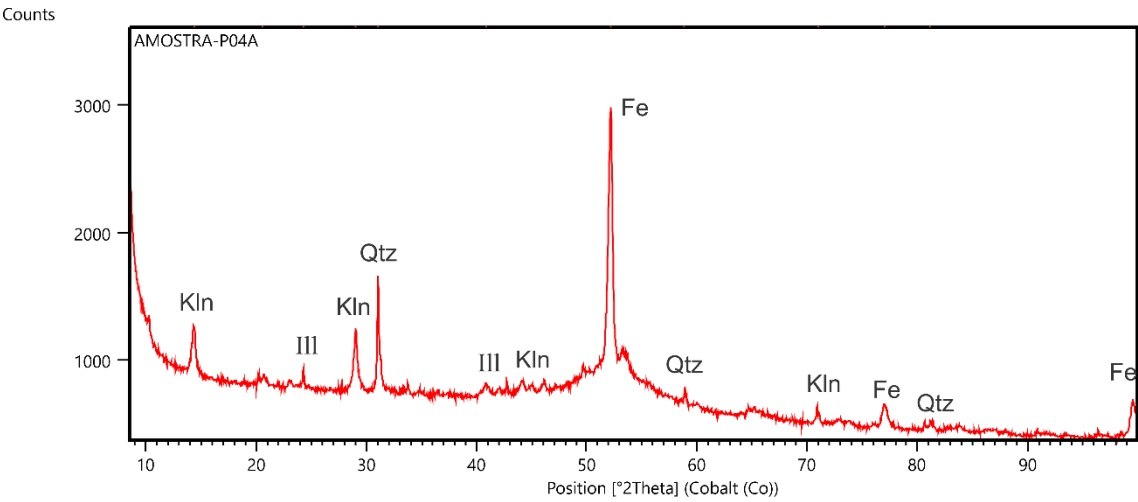
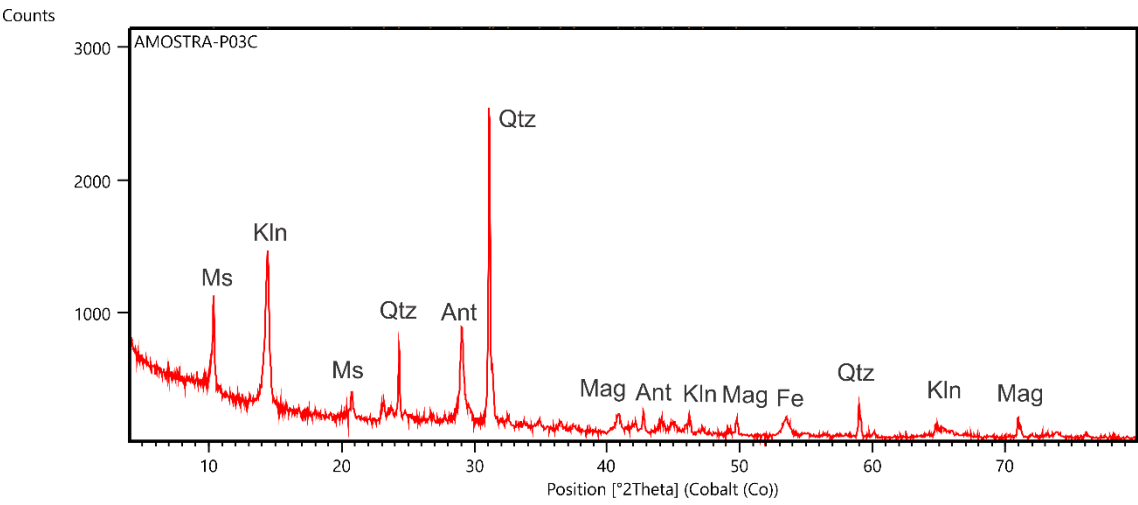
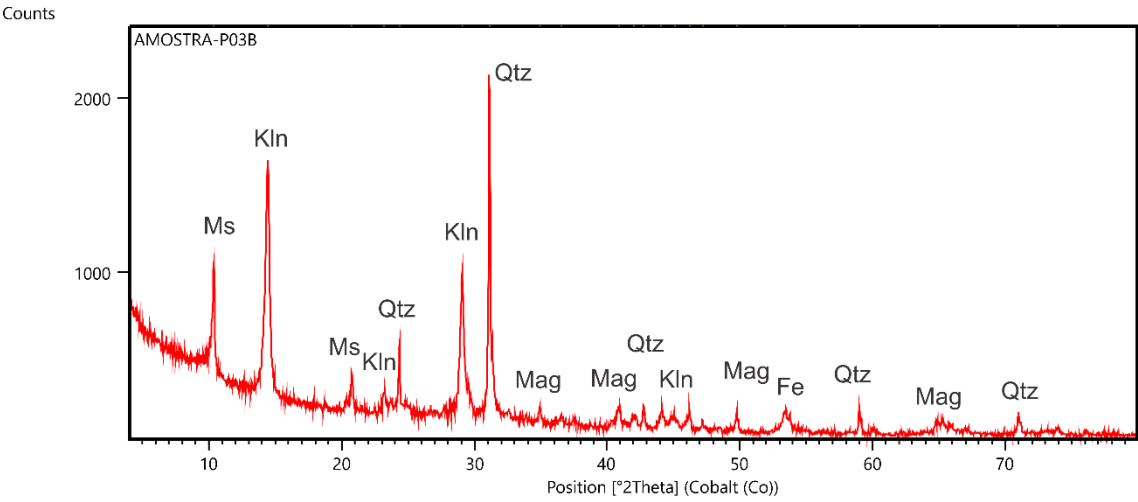
APÊNDICE A- DIFRATOGRAMAS

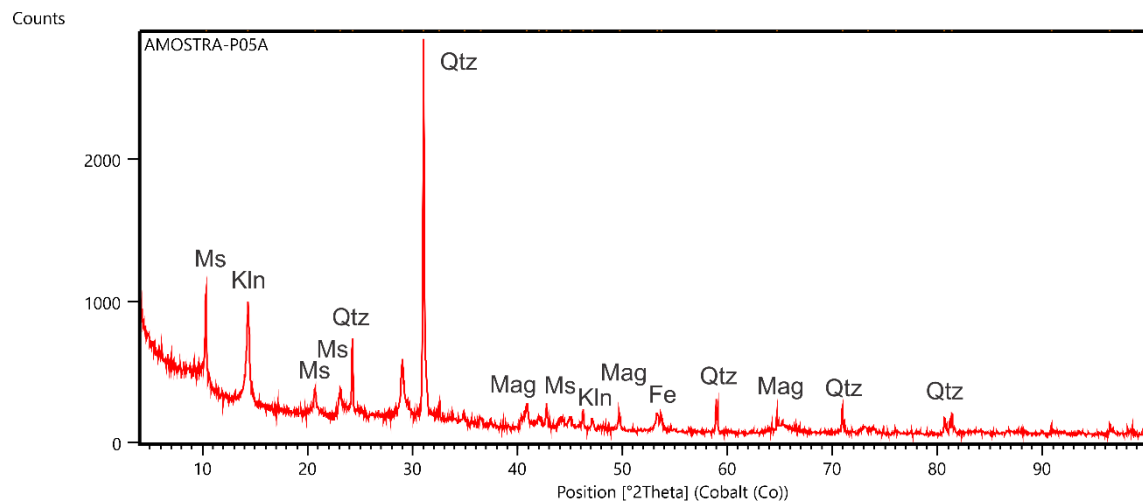
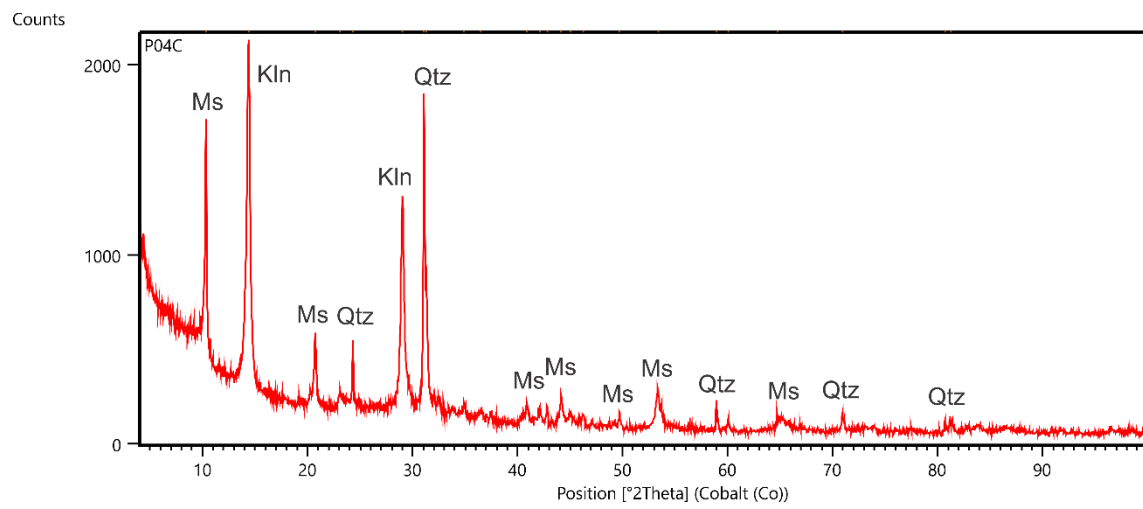
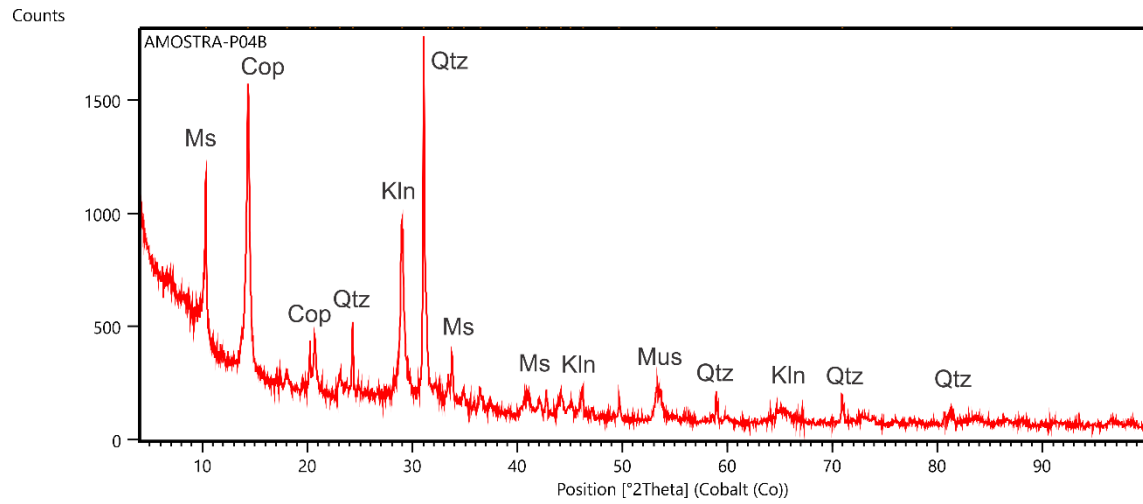


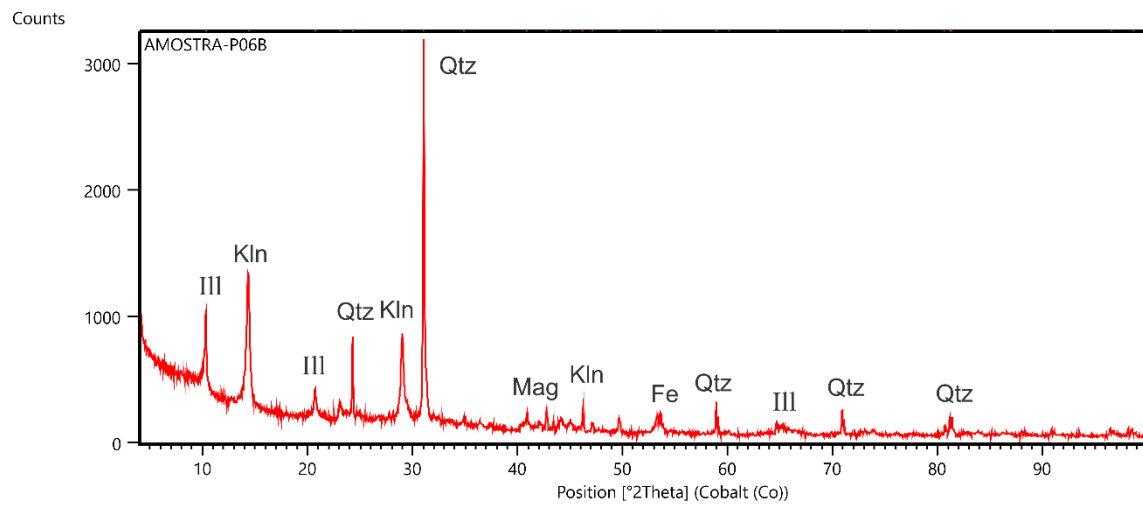
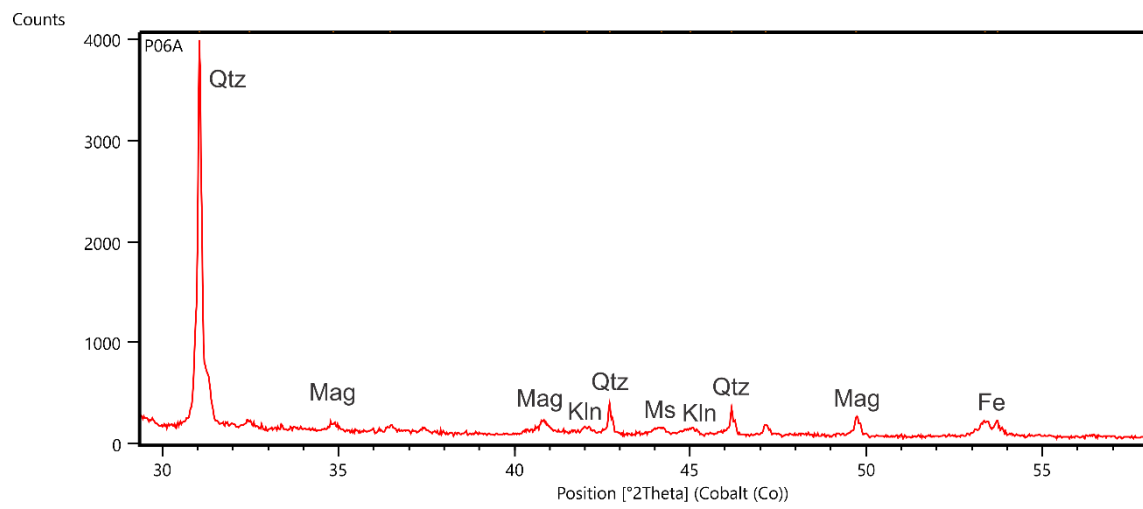
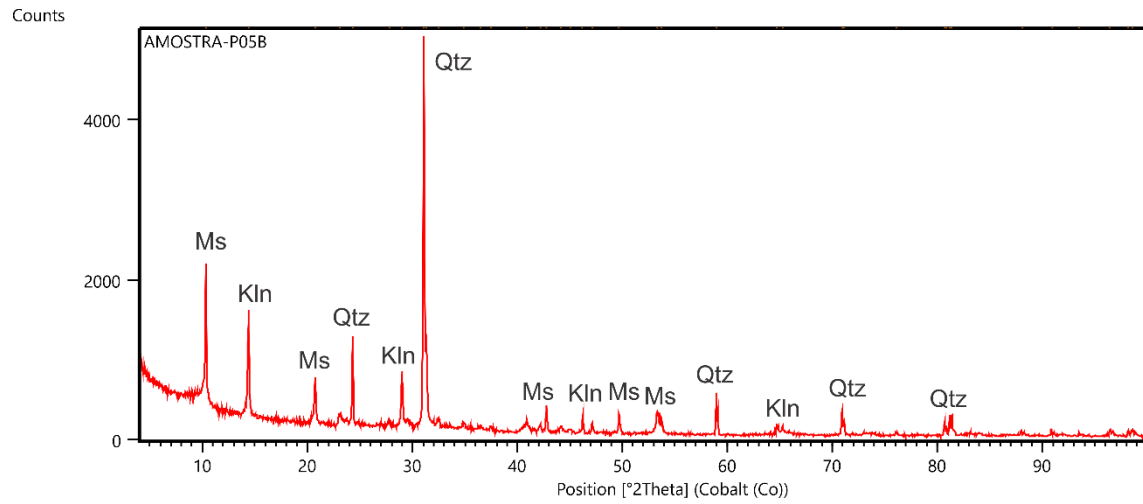


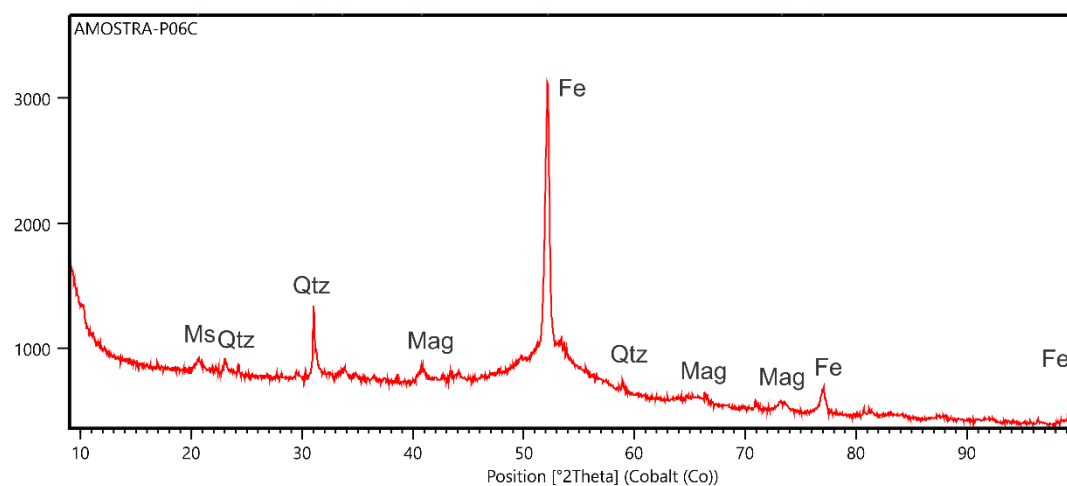
Observação: sendo o ponto P01 referente ao ponto de controle, corresponde ao ponto P07.



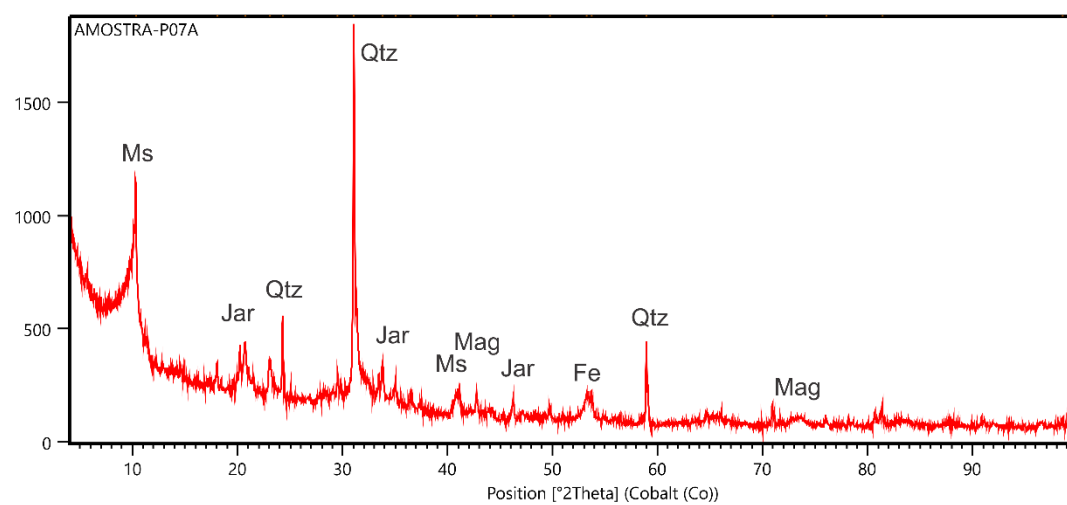








Counts



Counts

