



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**INDICADORES GEOQUÍMICOS APLICADOS NA
CARACTERIZAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO DURANTE
DEPOSIÇÃO DE FOLHELHOS NEGROS DO MEMBRO
ASSISTÊNCIA, FORMAÇÃO IRATI DA BACIA DO PARANÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por:

ELIZANGELA DE JESUS VASCONCELOS

Orientador: Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)

**BELÉM – PARÁ
2022**

**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)**

V331i Vasconcelos, Elizangela de Jesus.
Indicadores geoquímicos aplicados na caracterização de
oxirredução durante deposição de folhelhos negros do Membro
Assistência, Formação Irati da Bacia do Paraná / Elizangela de Jesus
Vasconcelos. — 2022.
xvi, 54 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Cândido Augusto Veloso Moura
Coorientador(a): Prof. Dr. Afonso César Rodrigues Nogueira
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia,
Belém, 2022.

1. Geoquímica. 2. Folhelhos Negros. 3. Formação Irati. 4.
Permiano. 5. Bacia do Paraná. I. Título.

CDD 551.9



**Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Faculdade de Geologia**

**INDICADORES GEOQUÍMICOS APLICADOS NA
CARACTERIZAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO DURANTE
DEPOSIÇÃO DE FOLHELHOS NEGROS DO MEMBRO
ASSISTÊNCIA, FORMAÇÃO IRATI DA BACIA DO PARANÁ**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por:
ELIZANGELA DE JESUS VASCONCELOS**

**Como requisito à obtenção do Grau de Bacharel em Geologia na Linha de Pesquisa em
Geoquímica.**

Data de Aprovação: 22/08/2022

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura
(Orientador – UFPA)**

**Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Membro interno – UFPA)**

**Prof. Dr. Ailton da Silva Brito
(Membro externo – UFES)**

*Ao meu amado e guerreiro pai, José
Maurício Vasconcelos, que lutou contra o
câncer até o fim, mas precisou descansar.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por minha vida e por ter me abençoado com a melhor família que eu poderia ter. E mesmo que pudesse escolher dentre milhares, ainda seriam eles.

Ao meu pai José Maurício, que sempre foi o maior incentivador para mim e minha irmã, priorizando sempre nossos estudos, mas teve que ser promovido a nosso anjo da guarda no céu. Agradeço a ele por ser meu principal alicerce, mesmo em espírito. À minha mãe Terezinha, o melhor ser humano, tendo vivenciado batalhas que poucos suportariam. Obrigada por ser meu refúgio, meu porto seguro. À minha irmã, que é Mecânica, Engenheira, Doutora, Empreendedora, Conselheira e Amiga: Angela, meu maior orgulho. Apenas Deus saberia entender o quanto sou grata por seu amor e proteção. Vocês são a razão para as minhas conquistas.

À família que estou construindo. Meu marido Camillo, por ser meu parceiro de vida, paciente e um apoiador em minhas decisões. Sou grata pela luta que estamos vivenciando, para amadurecermos e conquistarmos nosso lar. À minha gata Dori, companheira fiel que me ajudou com momentos de descontração em meio a crises de ansiedade durante o período de pandemia.

Aos amigos, em especial a Larissa, que sempre estive ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado ao longo de 11 anos de amizade. À minha turma *Geol6*, por sempre se apoiarem desde o primeiro semestre, levando a amizade para além dos limites da faculdade. Obrigada pelas aventuras que só a Geologia seria capaz de proporcionar.

Ao professor Dr. Cândido Moura, por toda a dedicação e paciência em me orientar durante o processo de construção deste trabalho, compreendendo até meus sumiços. E quando decidia retornar ao trabalho, estava sempre a disposição para me apoiar de onde quer que estivesse.

À Universidade Federal do Pará (UFPA), por apoiar a ciência e ser uma excepcional instituição de ensino pública e de qualidade. A todos da Faculdade de Geologia, incluindo professores como Ailton Brito, por dispor de seu tempo para me auxiliar e aconselhar ainda durante meu trabalho de Iniciação Científica.

Ao CNPq por promover a ciência para todos e por conceder minha bolsa de Iniciação Científica durante o curso. E a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na minha formação até conclusão deste trabalho. Obrigada.

“A felicidade pode ser encontrada mesmo nas horas mais difíceis, se você lembrar de acender a luz.”

Alvo Dumbledore

RESUMO

A Formação Irati, depositada em ambiente marinho restrito durante o Permiano, é constituída pelos membros Taquaral e Assistência que reúnem os sistemas deposicionais carbonáticos e siliciclásticos da unidade. Representa uma das maiores reservas de folhelhos betuminosos da Bacia do Paraná, os quais geram como produtos derivados o gás e o óleo combustível. Registros de anoxia têm sido cada vez mais observados em meio aos depósitos do Membro Assistência, levando a questionamentos sobre a variação lateral e extensão das condições de anoxia da bacia no Permiano. Folhelhos negros apresentam em seu conteúdo farta matéria orgânica e se depositaram em condições anaeróbicas, cabendo à estudos de indicadores geoquímicos classificá-los. O presente trabalho faz uso de parâmetros geoquímicos para investigar as condições de oxirredução da Formação Irati na região norte da bacia (Goiás). Essas informações geoquímicas são comparadas com as existentes para a região sul (Rio Grande do Sul), visando verificar possíveis variações das condições de anoxia/euxinia na bacia. São utilizados como parâmetros o Carbono Orgânico Total (COT), Grau de Piritização (DOP) e elementos sensíveis ao redox, como U, V, Mo, Cr, Co, Ni, Cu e Zn, e as razões Cu/Mo e Mo/COT. Em Perolândia (Goiás) ocorrem boas exposições do Membro Assistência. Folhelhos negros, que ocorrem intercalados a rochas carbonáticas, foram coletadas para estudos geoquímicos. Análises de elementos maiores e traço das amostras de folhelhos negros foram realizadas em laboratório comercial. Os valores do Fator de Enriquecimento (FE), em geral, mostram que os oligoelementos estão mais enriquecidos nos sedimentos do Membro Assistência, na porção norte, comparativamente aos da porção sul da bacia. Os valores de DOP e FeT/Al indicam que houve pulsos de deposição em condições subóxicas e em condições inóspitas (ambiente redutor) em ambas as regiões. O aumento do fluxo orgânico pode ser cogitado como fator condicionante para o ambiente redutor sugerido a partir da relação entre a concentração de Cu e a razão Cu/Mo. A concentração de Mo e a razão Mo/COT permitiram identificar condições sulfídicas restritas. As informações geoquímicas disponíveis para os folhelhos permianos do Membro Assistência, das porções norte e sul da Bacia do Paraná, mostram que eles são heterogêneos. No entanto, os folhelhos negros apresentam fortes indícios de anoxia durante sua deposição, assim como registros de condições subóxicas.

Palavras-chave: geoquímica; folhelhos negros; Formação Irati; Permiano; Bacia do Paraná.

ABSTRACT

The Irati Formation, deposited in a restricted marine environment during the Permian, is formed by the Taquaral and Assistncia members that constitute the carbonate and siliciclastic depositional systems of the unit. It represents one of the largest reserves of bituminous shales in the Paraná Basin, which generate gas and fuel oil as byproducts. Records of anoxia have been increasingly observed amidst the deposits of the Assistencia Member, leading to questions about the lateral variation and extent of anoxic conditions in the basin in the Permian. Black shales have abundant organic matter in their contents and their depositional conditions are anaerobic. They originate in both anoxic and euxinic environments, and geochemical indicators are used to recognize these conditions. The present work uses geochemical parameters to investigate the redox conditions of the Irati Formation in the north region of the basin (Goiás). This geochemical information is compared with those available for of the south region (Rio Grande do Sul), to verify possible variations of the anoxia/euxinia conditions in the basin extension. Total Organic Carbon (TOC), Degree of Pyritization (DOP), and elements sensitive to redox, such as U, V, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Cd, and Cu/Mo and Mo/COT ratios are used as parameters. In Perolândia (Goiás) deposits of the Member Assistance crop out. Black shales, which occur intercalated with carbonate rocks, were collected for geochemical studies. Trace and major element analyses of these mudstone were carried out in a commercial laboratory. The Enrichment Factor (EF), in general, shows that the sediments of the Assistencia Member in the northern part of the basin are more enriched in trace elements when compared with the deposits of the southern. The DOP and FeT/Al values indicate that there were pulses of deposition under suboxic conditions and, also in inhospitable conditions (reducing environment) in both regions. The increasing organic flux can be considered a conditioning factor for the reducing environment suggested by the Cu and Cu/Mo relation. Mo concentrations and the Mo/COT ratio allowed to identify sulfidic restricted conditions. The geochemical information available for the Permian shales of the Assistencia Member, from the northern and southern portions of the Paraná Basin, show that they are heterogeneous. However, the black shales show strong evidence of anoxia during their deposition, and records of suboxic conditions.

Keywords: geochemistry; black shales; Irati Formation; Permian; Paraná Basin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – A) Localização geográfica da Bacia do Paraná na plataforma Sul-Americana; B) Localização espacial da Bacia do Paraná no território brasileiro, com destaque para a Supersequência Gondwana I. Fonte: Contribuição de Ailton Brito, modificado de Milani (1997 *apud* Teixeira 2014). 1
- Figura 2 – Relação entre o aumento da profundidade e as reações químicas que facilitam a decomposição da matéria orgânica. Fonte: Modificado de Calvert & Pedersen (2007).4
- Figura 3 – Bacia do Paraná e sua compartimentação em supersequências proposta por Milani (1997) com ênfase no território brasileiro (Milani *et al.* 2006). 10
- Figura 4 – Coluna Cronoestratigráfica da Bacia do Paraná com suas respectivas compartimentações. Fonte: Adaptada de Milani *et al.* (2007a, 2007). 12
- Figura 5 – Configuração paleogeográfica do mar restrito de Irati-Whitehill (Neopermiano). Fonte: Lavina (1991 *apud* Milani *et al.* 2006). 16
- Figura 6 – Domínios deposicionais relacionados a fase final do TSMA da Sequência Irati 1 (SI1). Fonte: Araújo (2001 *apud* Souza 2012). 18
- Figura 7 – Domínios deposicionais relacionados à fase intermediária dos tratos de sistemas transgressivo (TST) e de mar alto (TSMA) da SI2. Fonte: Araújo (2001 *apud* Souza 2012). 19
- Figura 8 – Domínios deposicionais relacionados a fase intermediária e final dos tratos de sistemas transgressivos (TST) e mar alto (TSMA) da Sequência Irati 3 (SI3). Fonte: Araújo (2001 *apud* Souza 2012). 19
- Figura 9 – Mapa de localização da Bacia do Paraná na América do Sul com destaque para os pontos de coleta de dados geoquímicos do Membro Assistência nas regiões norte (Goiás) e sul (Rio Grande do Sul). Fonte: Elaborado pelo autor. 20
- Figura 10 – Perfil aflorante da pedreira onde foi realizada a amostragem dos níveis de folhelhos negros na região de Perolândia, Goiás. Fonte: Cedido por Suzana Chaves. 21
- Figura 11 – Fator de Enriquecimento (FE) nos diferentes níveis de folhelhos para elementos sensíveis as condições de oxirredução do ambiente de deposição. 24

Figura 12 – Relação entre Mo (ppm) e Carbono Orgânico Total – COT (% peso) para as amostras estudadas na Formação Irati. A linha representa a função obtida a partir da relação crescente entre as amostras.	26
Figura 13 – Razões Mo/COT para cada nível amostrado e analisado.....	27
Figura 14 – Relação gráfica entre concentração de Cu e razão Cu/Mo para os níveis de folhelhos estudados.....	28
Figura 15 – Grau de Piritização (DOP) aplicado a limites entre ambientes das amostras analisadas, segundo Algeo & Maynard (2008).....	30
Figura 16 – Relação entre Grau de Piritização (DOP) e Carbono Orgânico Total (COT) para as amostras estudadas.....	30
Figura 17 – Diagrama S-Fe aplicado aos dados de cada nível de folhelho, contendo como referência a Linha da Pirita proposta a partir de Dean & Arthur (1989).	31
Figura 18 – Razão Fe_T/Al para distinguir graus variados de oxigenação durante deposição dos folhelhos negros do Membro Assistência.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados geoquímicos em % peso dos elementos maiores de cada nível, obtidos a partir das análises laboratoriais das amostras.....	9
Tabela 2 – Concentrações em ppm dos elementos utilizados na padronização em folhelhos. Fonte: Adaptado de Wedepohl (1971).....	22
Tabela 3 – Fator de Enriquecimento (FE) dos elementos estudados contidos em cada nível de folhelho analisado.....	23
Tabela 4 – Qualidade de rochas geradoras avaliadas com base nos valores de COT da rocha. Fonte: Adaptado de Peters & Cassa (1994).....	25
Tabela 5 – Valores da razão Mo/COT relacionados as condições de restrição. Fonte: Adaptado de Algeo & Lyons (2006).	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT – Carbono Orgânico Total

DOP – *Degree of Pyritization*

FE – Fator de Enriquecimento

SI1 – Sequência Irati 1

SI2 – Sequência Irati 2

SI3 – Sequência Irati 3

TOC – *Total Organic Carbon*

TSMA – Tratos de Sistemas de Mar Alto

TSMB – Tratos de Sistemas de Mar Baixo

TST – Tratos de Sistemas Transgressivos

LISTA DE SÍMBOLOS

% peso – porcentagem peso

Al – alumínio

C – carbono

Cd – cádmio

Co – cobalto

Cr – cromo

Cu – cobre

Cu⁺ – íon cuproso

Cu²⁺ – íon cúprico

CuCl – cloreto cuproso

CuS – monossulfeto de cobre

CuS₂ – dissulfeto de cobre

Fe_{py} – ferro da pirita

Fe_{sol} – ferro solúvel

Fe_T – ferro total

H₂O – monóxido de di-hidrogênio (água)

H₂S – sulfeto de hidrogênio

HCl – cloreto de hidrogênio

L – litro

mL – mililitro

Mo – molibdenio

Ni – níquel

O₂ – dióxigênio (oxigênio)

ppm – partes por milhão

Py – pirita

SO₄²⁻ – sulfato

S_{org} – enxofre orgânico

S_{py} – enxofre da pirita

S_T – enxofre total

U – urânio

V – vanádio

Zn – zinco

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO	1
1.2 JUSTIFICATIVA	5
1.3 OBJETIVOS	6
1.3.1 Objetivo Geral	6
1.3.2 Objetivos Específicos	6
2 MATERIAL E MÉTODOS	7
2.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	7
2.2 COMPILAÇÃO DOS DADOS	7
2.3 ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS	8
3 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL	10
3.1 BACIA DO PARANÁ	10
3.2 SUPERSEQUÊNCIA GONDWANA I	13
3.2.1 Grupo Passa Dois	13
3.2.1.1 Formação Irati	13
4 A GEOLOGIA DO MEMBRO ASSISTÊNCIA	15
5 GEOQUÍMICA DO MEMBRO ASSISTÊNCIA	20

5.1	RESULTADOS ANALÍTICOS DA REGIÃO SETENTRIONAL DA BACIA	21
6	CORRELAÇÃO PALEOAMBIENTAL ENTRE REGIÕES SETENTRIONAL E MERIDIONAL DA BACIA DO PARANÁ.....	33
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
	REFERÊNCIAS.....	37
	APÊNDICE A – Dados geoquímicos obtidos a partir das análises laboratoriais dos folhelhos negros em % peso de elementos maiores e seus concentrados, contendo Enxofre Total (S_T), Carbono Orgânico Total (COT), Grau de Piritização (DOP) e razão Fe_T/Al	42
	APÊNDICE B – Elementos traço (ppm) acompanhados do Fator de Enriquecimento (FE) dos principais elementos sensíveis ao redox assumidos neste trabalho, e as razões Cu/Mo e Mo/COT.....	43
	ANEXO A – Dados da relação Mo e COT analisados para ambientes modernos de bacias anóxicas, onde a regressão do conjunto de dados de cada é representada por linhas tracejadas. Fonte: Algeo & Lyon (2006).....	44
	ANEXO B – Diagrama Ternário C-Fe-S mostrando as linhas constantes das principais razões, incluindo a Linha da Pirita. Os pontos em destaque se referem as amostras estudadas ao norte da bacia. Fonte: Adaptado de Dean & Arthur (1989).....	45
	ANEXO C – Elementos Maiores, Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S_T), Grau de Piritização (DOP), razão Fe_T/Al e Isótopos de C de amostras da porção Sul da Formação Irati. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).	46
	ANEXO D – Elementos traço (em ppm), fatores de enriquecimento e relações Cu/Mo e o/TOC em amostras da porção Sul da Formação Irati. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).....	46
	ANEXO E – Fatores de enriquecimento para os elementos redox-sensíveis na Formação Irati ao longo dos testemunhos estudados. As profundidades em que as amostras foram coletadas estão em metros. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).	48
	ANEXO F – Gráfico de concentração de Cu (em ppm) e razão Cu/Mo para as amostras de Irati nos testemunhos estudados. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).....	49
	ANEXO G – Gráfico mostrando a relação entre Carbono Orgânico Total (COT) e Mo para as amostras coletadas ao sul na Formação Irati. As linhas de regressão se referem a quatro ambientes marinhos anóxicos modernos em comparação as linhas de regressão obtidas das porções norte e sul da Bacia do Paraná. Fonte: Adaptado de Goldberg & Humayun (2016). .	50

ANEXO H – Razões Mo/TOC na Formação Irati ao longo dos testemunhos estudados. A linha tracejada limitando ambientes sulfídicos moderadamente restritos e fortemente restritos. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).....	51
ANEXO I – Grau de Piritização (DOP) na Formação Irati ao longo dos testemunhos estudados ao sul. As linhas tracejadas indicam Grau de Piritização igual a 0,3 e 0,6, que limitam os campos de condições aeróbicas, restritas e inóspitas. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).....	52
ANEXO J – Gráfico da relação entre Carbono Orgânico Total (COT) e Grau de Piritização (COP) para folhelhos da porção sul da Formação Irati. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).	53
ANEXO K – Gráfico da relação entre ferro e enxofre em amostras da Formação Irati. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).....	53
ANEXO L – Razão Fe_T/Al dos folhelhos negros ao sul da bacia, onde a área em destaque corresponde a condições subóxicas. Fonte: Goldberg & Humayun (2016).	54

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A Bacia do Paraná (Figura 1) está localizada na plataforma Sul-Americana, sendo responsável pela produção de diversos recursos naturais como carvão mineral e folhelho betuminoso (Milani & Thomaz Filho 2000). O Ordoviciano é marcado por continentes desérticos e amplos mares rasos, período este em que a Bacia do Paraná se instalou sobre embasamento cratônico. A geodinâmica do Supercontinente Gondwana Ocidental teve influência na evolução geológica da bacia, que foi submetida por regime compressivo e eventos de subsidência com acúmulo de sedimentos iniciados no Neo-Ordoviciano (Milani *et al.* 2007a).

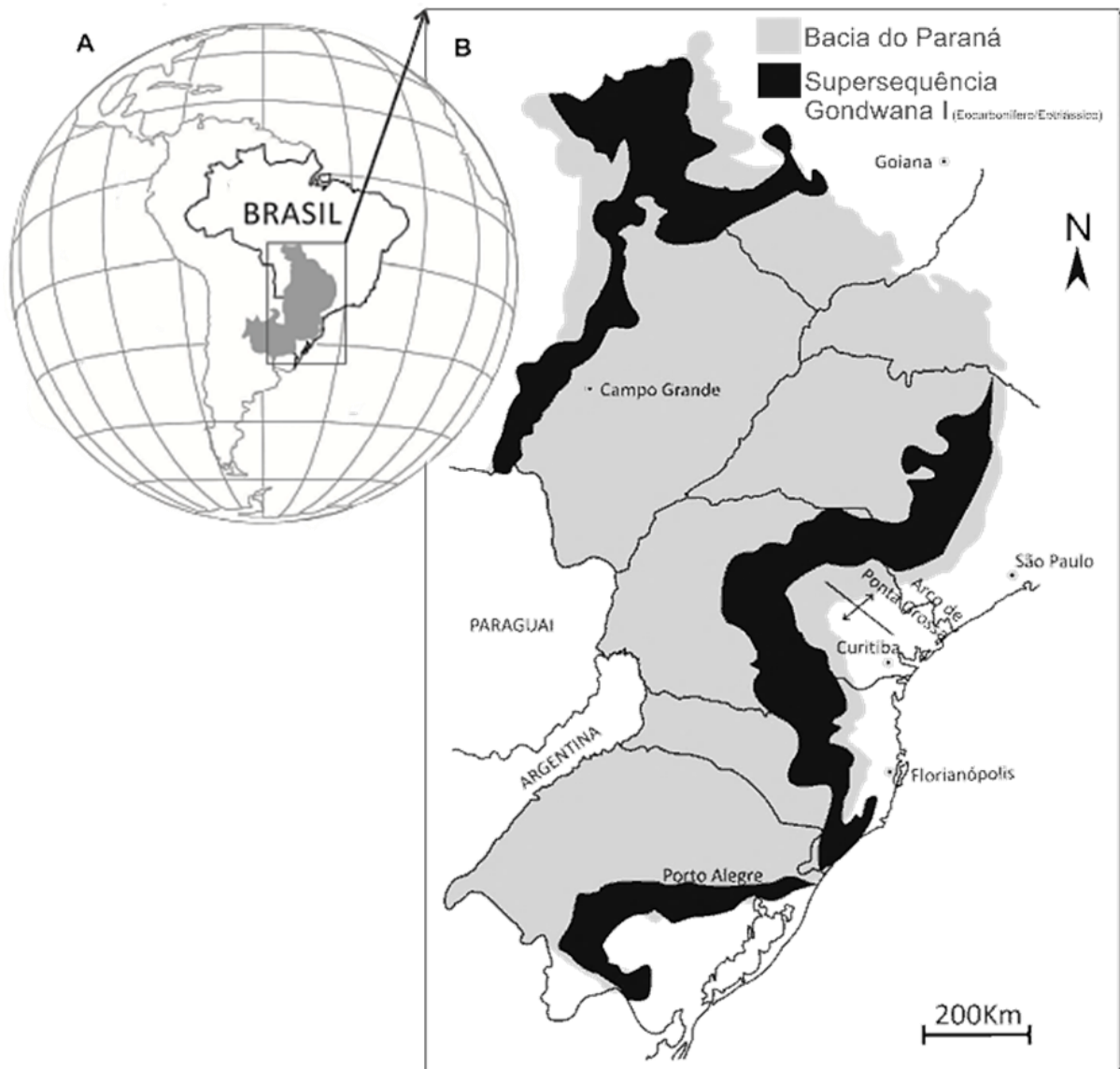


Figura 1 – A) Localização geográfica da Bacia do Paraná na plataforma Sul-Americana; B) Localização espacial da Bacia do Paraná no território brasileiro, com destaque para a Supersequência Gondwana I. Fonte: Contribuição de Ailton Brito, modificado de Milani (1997 *apud* Teixeira 2014).

Ciclos transgressivos-regressivos foram registrados e associados aos níveis de máxima inundação em determinados períodos de deposição da bacia, sendo registrados por pacotes pelíticos (Milani & Ramos 1998). Atualmente, o conteúdo que é extraído da bacia está diretamente relacionado as condições ambientais de formação dos depósitos sedimentares. A Formação Irati, pertencente ao Grupo Passa Dois da Supersequência Gondwana I, é um comum exemplo dentro da Bacia do Paraná que é detentora de um vasto conteúdo orgânico resultante do acúmulo de matéria orgânica em seus sedimentos sob ambientes ditos inóspitos (Milani *et al.* 2007a, Milani & Ramos 1998).

Os folhelhos negros da Formação Irati são rochas compostas pela sedimentação dominante de grãos tamanho argila, rica em matéria orgânica. Sua natureza de sedimentação é marinha, tratando-se de um ambiente restrito em relação a níveis de oxigênio (Rabe 2003). A coluna d'água é estratificada em função do oxigênio. As águas superficiais possuem organismos capazes de realizar fotossíntese e conseqüentemente enriquecem a coluna d'água de oxigênio. Em profundidades elevadas, o oxigênio é consumido quase totalmente na oxidação da matéria orgânica morta, tornando um ambiente pobre ou isento em oxigênio. Entre os níveis de água superficiais e profundos há uma zona de transição denominada de termoclina, onde a temperatura diminui com a profundidade (Aidar *et al.* 1993).

A anoxia se desenvolve quando a busca por oxigênio para a oxidação da matéria orgânica excede a sua taxa de fornecimento, podendo ser fortemente controlada por fatores climáticos, hidrográficos ou oceanográficos. A classificação redox de ambientes sedimentares é baseada na concentração de O_2 . Tyson & Pearson (1991) adotaram uma classificação do ambiente deposicional conforme a concentração de oxigênio em diferentes profundidades do mar, como óxico, disóxico, subóxico e anóxico, sendo associados as classificações de Goldberg & Humayun (2016) da seguinte forma: O ambiente óxico refere-se ao conteúdo de 2,0 mL O_2/L H_2O e subóxico está entre 0,2 e 2,0 mL O_2/L H_2O . A anoxia está na coluna de água abaixo de 0,2 mL O_2/L H_2O , enquanto o ambiente euxínico não possui concentrações de O_2 , havendo presença de H_2S livre. Em geral, associa-se ambiente oxidante a porções mais superficiais da coluna d'água onde há maior oxigenação, caracterizando ambiente óxico. O ambiente redutor é pobre em oxigênio, sendo associado a condições anaeróbicas em águas profundas, podendo se tratar de ambiente anóxico ou euxínico.

Em condições óxicas, a matéria orgânica é degradada pela atividade de bactérias aeróbicas e outros organismos, diminuindo os níveis O_2 dissolvidos na coluna d'água. As taxas de consumo de oxigênio variam em função da natureza da matéria orgânica presente (Tyson

1995). Em condições de O₂ esgotado (quantidade de matéria orgânica excede o O₂ presente) a matéria orgânica é decomposta por microorganismos anaeróbicos. Estes microorganismos utilizam fontes secundárias de oxigênio, tais como óxidos/sulfatos de ferro e manganês, além de outras substâncias dissolvidas, que são metabolicamente reduzidas a estados menos solúveis e se acumulam no fundo do mar (Piper & Calvert 2009).

As condições anóxicas são estabelecidas quando todo o oxigênio foi esgotado e quantidades suficientes de H₂S são produzidas por bactérias redutoras de sulfatos (Calvert & Pedersen 2007, Piper & Calvert 2009). Com o aumento da profundidade, abaixo da interface água-sedimento, as bactérias metanogênicas começam a decompor a matéria orgânica, principalmente através da reação desproporcional oxidativa-redutiva do carbono (Tribovillard *et al.* 2006). Os limites entre os diferentes regimes de oxigenação dentro do sedimento são largamente definidos e determinados por reações de oxidação conduzidas pelos microrganismos (Piper & Calvert 2009)

Os primeiros processos diagenéticos que afetam os sedimentos marinhos dependem de uma série de reações químicas de redox, que são características das principais zonas diagenéticas (Figura 2). Estas zonas são normalmente designadas (com profundidade crescente): zona de oxidação aeróbica (zona óxica), zonas subóxicas (de redução de nitrato, de manganês e de ferro), zona de redução de sulfato bacteriano e zona de metanogênese microbiana. O aparecimento sistemático destas zonas é controlado pela disponibilidade decrescente de oxigênio, uma vez que nos sedimentos ricos em matéria orgânica o O₂ é o primeiro a ser consumido. Sob águas de fundo anóxicas desenvolve-se a mesma ordem de reações e, conseqüentemente, a mesma sucessão de zonas diagenéticas, com a importante diferença de que a zona de oxidação aeróbica está ausente, juntamente com uma intensa bioturbação (Calvert & Pedersen 2007).

Devido mudanças de solubilidade, elementos ditos como sensíveis ao redox podem apresentar diferentes comportamentos em condições óxicas e anóxicas (Morford *et al.* 2005). Com isso, o modo como os elementos se comportam permite inferir o grau de oxigenação da água, onde os sedimentos se depositaram, e assim identificar as condições do meio. Tribovillard *et al.* (2006) faz uso de U, V, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Cd como metais sensíveis ao redox, uma vez que são mais solúveis em condições oxidantes e menos solúveis em redutoras, resultando em enriquecimento autigênico em fácies sedimentares pobres em oxigênio. Elevados valores de V, U e Cr, por exemplo, podem indicar enriquecimento no sedimento, sugerindo condições anóxicas desenvolvidas durante a deposição das camadas.

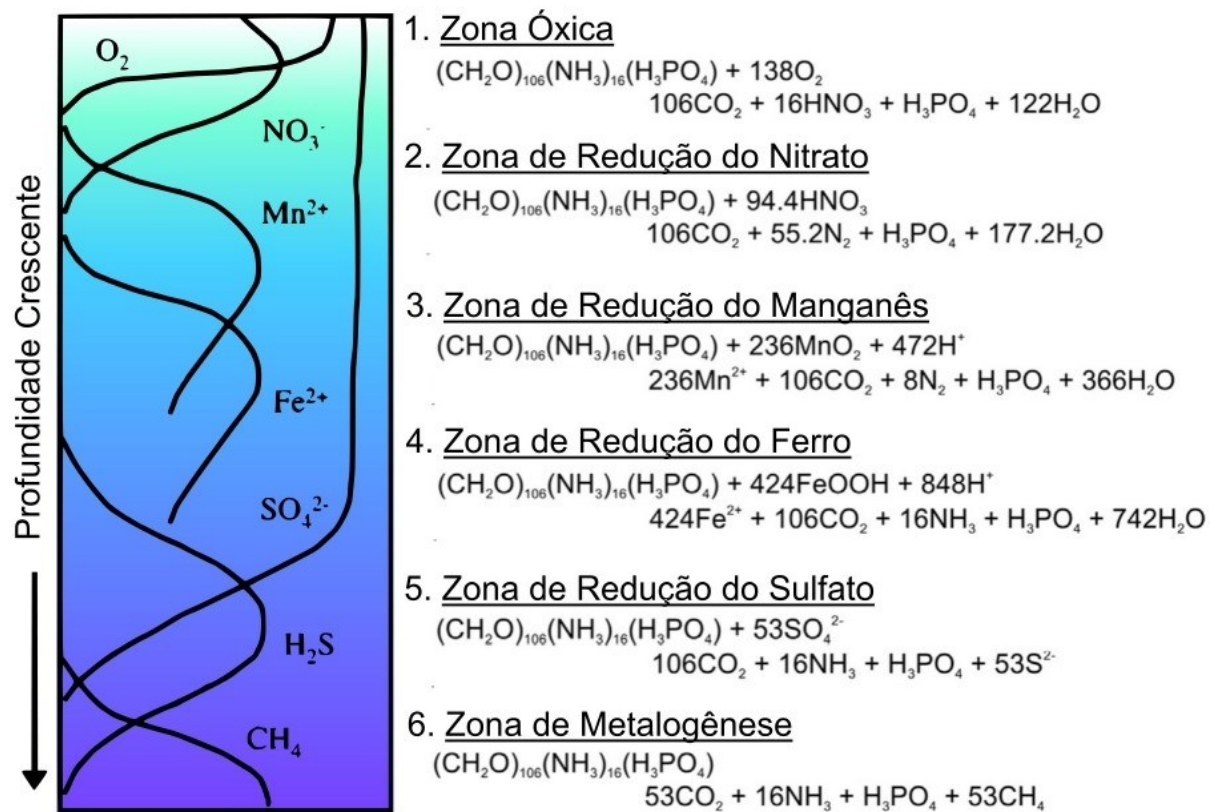


Figura 2 – Relação entre o aumento da profundidade e as reações químicas que facilitam a decomposição da matéria orgânica. Fonte: Modificado de Calvert & Pedersen (2007).

Após a decomposição da matéria orgânica, elementos sensíveis (e. g. Ni, Cu, Zn e Cd) são entregues ao sedimento junto ao material orgânico, podendo ficar retido no sedimento quando associado a formação da pirita. Tribovillard *et al.* (2006) afirmam que elementos como Ba e P são usados para a classificação de níveis de paleoprodutividade, contudo, por serem solubilizados em condições redutoras, são perdidos pelo sedimento livre de oxigênio. Seus estudos sugeriram a comparação entre o enriquecimento de metais traço, tais como V, U e Mo, pode diferenciar o ambiente subóxico dos ambientes redutores, sejam eles anóxicos ou euxínicos.

Parâmetros como o Grau de Piritização do Ferro (do termo em inglês *Degree of Pyritization* ou DOP) tornam-se importantes para estudos sobre paleoredox, como frequentemente observado em trabalhos de Jones & Manning (1994), Sageman *et al.* (2003), Goldberg & Humayun (2016), Algeo & Tribovillard (2009) e Roychoudhury *et al.* (2003). O Grau de Piritização do Ferro (DOP) consiste na razão entre Fe_{py} (ferro da pirita) pelo Fe_{T} (ferro total), responsável por determinar o grau de oxidação de águas profundas associado à atividade biológica (Berner 1970). Em condições normais a formação de pirita se dá abaixo da interface

sedimento-água, enquanto em condições anóxicas é formada a partir do conteúdo orgânico, onde se produz altos teores de DOP.

Sageman *et al.* (2003), Jones & Manning (1994), Algeo & Tribovillard (2009), Lézin *et al.* (2013), Zhao *et al.* (2019) e Shen *et al.* (2015) utilizam o parâmetro Carbono Orgânico Total (COT), do qual representa o carbono orgânico que está presente nos sedimentos. Zeng *et al.* (2015), Sageman *et al.* (2003) e vários outros autores usam razões entre elementos para parâmetros específicos, como as relações usadas em Goldberg & Humayun (2016) de Cu/Mo, para sugerir se a anoxia é consequência de alto fluxo orgânico, e Mo/COT para distinguir graus de restrição em ambiente marinho anóxico. Lyons & Severmann (2006), para indicar condições oxidantes e condições de euxinia, fazem uso de Fe_T/Al .

1.2 JUSTIFICATIVA

Diferentes parâmetros têm sido utilizados para a identificação de condições paleoambientais de deposição de folhelhos negros por vários autores, como adotado por Goldberg & Humayun (2016), Tribovillard *et al.* (2006), Lézin *et al.* (2013), Martinez-Ruiz *et al.* (2015) e Valdés *et al.* (2014). Tais autores usaram elementos traços na reconstrução das condições oxirredução de deposição, onde metais sensíveis ao redox (Ni, Cu, Zn, Cd, V, U, Mo, Cr, entre outros) de forma combinada auxiliam em interpretações paleoambientais, já que tendem a ser mais ou menos solúveis em diferentes condições oxidantes e redutoras.

O folhelho negro é rico em material orgânico, indicando ambientes inóspitos, com baixos teores de oxigenação no corpo d'água. Níveis de produtividade, por sua vez, influenciam na interpretação do paleoambiente durante o momento de deposição dessas rochas. Uma produtividade elevada indica baixa oxigenação, uma vez que, ao morrerem, os organismos consomem excessivamente o oxigênio do fundo (Tribovillard *et al.* 1994). A partir do uso dos parâmetros geoquímicos selecionados nesse trabalho, será possível determinar as relações entre níveis de oxigenação da água e paleoprodutividade para folhelhos negros do Membro Assistência.

Os dados compilados do trabalho de Iniciação Científica “*Caracterização geoquímica de folhelhos do Membro Assistência da Formação Irati, Bacia sedimentar do Paraná, na região de Perolândia (GO)*” da autora, e Goldberg & Humayun (2016), respectivamente nas porções norte e sul da Bacia do Paraná, permitem realizar uma avaliação paleoambiental comparando ambos os estudos na compreensão de condições anóxicas, e assim identificar possíveis

uniformidades na extensão da bacia, além de contribuir também na identificação do potencial para ocorrência de óleo e gás na Bacia do Paraná.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Na Formação Irati, os folhelhos negros do Membro Assistência apresentam potencial gerador de óleo e gás (Milani *et al.* 2006), resultante da matéria orgânica depositada durante a formação da rocha. Sua ocorrência em uma bacia indica que houve restrições acerca do ambiente que foi depositada. Os folhelhos negros estudados neste trabalho, são encontrados nas porções setentrional e meridional da Bacia do Paraná.

O presente trabalho tem por objetivo selecionar parâmetros geoquímicos representativos capazes de identificar eventos de restrição e aplica-los aos folhelhos negros do Membro Assistência, Formação Irati da Bacia do Paraná. Com isso, realizar um estudo interpretativo de seu ambiente de deposição marinha na extensão da bacia a partir de diferentes indicadores de condições paleoredox.

1.3.2 Objetivos Específicos

Visando atingir o objetivo principal, alguns pontos específicos são requeridos, entre eles:

- Obter um compilado de informações a partir do levantamento bibliográfico com autores que utilizam dados geoquímicos em interpretação paleoambiental;
- Selecionar parâmetros geoquímicos viáveis e aplicá-los em dados obtidos em diferentes pontos da bacia;
- Interpretar os parâmetros na caracterização das condições de oxirredução do ambiente durante a deposição marinha de folhelhos negros, para cada região;
- Comparar as condições de oxirredução dos folhelhos negros de ambas as regiões e obter interpretação sobre a extensão de eventos de anoxia na Bacia do Paraná durante o período Permiano de deposição do Membro Assistência;
- Realizar de forma complementar, fazendo uso dos mesmo dados e parâmetros, um estudo sobre o potencial gerador dessas rochas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Para a realização do presente trabalho, fez-se importante o levantamento bibliográfico como base de estudo. Tribovillard *et al.* (2006, 2008) e Algeo & Tribovillard (2009) são, dentre as demais referências bibliográficas selecionadas até o presente momento, fundamentais na compreensão de diversos fatores relacionados à temática. O levantamento bibliográfico é a etapa mais delicada do trabalho, pois auxilia constantemente na construção do entendimento sobre o estudo científico teórico.

Tribovillard *et al.* (2006) expõe uma síntese sobre a utilização de elementos traços como indicadores na reconstrução de condições paleoambientais, mostrando variações no estado de oxidação e solubilidade de ambientes deposicionais. Adotam, ainda, elementos indicadores de paleoredox, fazendo relações de elementos sensíveis ao redox em associação a ação da matéria orgânica no ambiente de deposição. Em Tribovillard *et al.* (2008), aplicam o estudo de indicadores sob análise da matéria orgânica e elementos sensíveis ao redox em sedimentos, na identificação de condições paleodeposicionais.

Sageman *et al.* (2003), Jones & Manning (1994), Algeo & Tribovillard (2009), Lézin *et al.* (2013), Zhao *et al.* (2019) e Shen *et al.* (2015) utilizam como parâmetro o Carbono Orgânico Total (COT), que se resume ao carbono orgânico que está presente nos sedimentos. O Grau de Piritização (DOP) é utilizado como indicador paleoambiental para o reconhecimento do grau de oxidação de águas profundas em rochas com presença de matéria orgânica, sendo expresso a partir da razão entre Fe_{py} (ferro da pirita) pelo Fe_T (ferro total) (Raiswell *et al.* 1988, Roychoudhury *et al.* 2003). Outros parâmetros podem ser úteis, como a relação Cu/Mo e Mo/COT (Goldberg & Humayun 2016), e Fe_T/Al (Lyons & Severmann 2006). Com isso, o estudo realizado nos trabalhos citados juntamente a outros, constituem um arcabouço importante na etapa da construção deste trabalho.

2.2 COMPILAÇÃO DOS DADOS

Para a realização deste trabalho, amostras de diferentes níveis aflorantes de folhelhos foram analisadas em laboratório comercial no âmbito do projeto “*Geologia Isotópica aplicada à estudos paleoambientais, de proveniência sedimentar, e de evolução crustal*”, realizado pela geóloga Suzana Chaves, onde os dados geoquímicos resultantes de sua amostragem foram posteriormente compilados, tabulados e representados em diagramas no trabalho de Iniciação Científica intitulado de “*Caracterização geoquímica de folhelhos do Membro Assistência da*

Formação Irati, Bacia sedimentar do Paraná, na região de Perolândia (GO)” da autora deste Trabalho de Conclusão de Curso, dando continuidade ao projeto pré-existente.

Para a análise comparativa das condições oxirredução na extensão da bacia, utilizou-se em conjunto as informações do artigo “*Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil*” de Goldberg & Humayun (2016). O artigo trata do estudo da mesma unidade, contudo, ao sul da bacia, no Rio Grande do Sul. Seus dados geoquímicos foram obtidos a partir de testemunhos de sondagem de poços, cuja interpretação permitiu inferir informações paleoambientais sobre níveis de oxigenação e produtividade no momento de deposição dos sedimentos.

Ambos os estudos fizeram uso dos constituintes maiores e elementos traço aplicados a diferentes indicadores. A união entre seus resultados será descrita neste trabalho por meio de uma revisão dos dados para indicadores geoquímicos especialmente selecionados, para assim obter uma interpretação geral do estudo com base nos mesmos instrumentos de análise.

2.3 ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

Todos os elementos relevantes para este estudo foram tratados em tabelas para otimizar o trabalho e obter resultados confiáveis por meio de diagramas e gráficos para as devidas interpretações.

Os dados utilizados foram compilados de diferentes níveis amostrados de folhelhos intercalados a horizontes calcários, denominados de: *NÍVEL 01, NÍVEL 02, NÍVEL 03, NÍVEL 04, NÍVEL 05, NÍVEL 06, NÍVEL 07, NÍVEL 08, NÍVEL 11, NÍVEL 12 e NÍVEL 13*. Os níveis analisados são ordenados da base (*NÍVEL 01*) ao topo (*NÍVEL 13*). Na elaboração deste trabalho, os níveis 09 e 10 foram descartados, totalizando 11 níveis para base de estudo.

As amostras foram pulverizadas e uma alíquota de 30 g foi enviada para análise em laboratório comercial (*AcmeLabs*). Os dados geoquímicos, são provenientes dos elementos maiores estudados nas análises laboratoriais das amostras (Tabela 1). As concentrações dos elementos foram obtidas por cálculos de estequiometria e expressas em % peso, conforme apêndices A e B.

Tabela 1 – Dados geoquímicos em % peso dos elementos maiores de cada nível, obtidos a partir das análises laboratoriais das amostras.

AMOSTRA	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	P.F.
<i>NÍVEL 13</i>	51,11	0,22	3,82	2,39	0,03	19,14	1,21	0,06	0,34	0,09	21,20
<i>NÍVEL 12</i>	46,56	0,24	3,77	4,36	0,07	18,94	1,25	0,05	0,36	0,13	23,90
<i>NÍVEL 11</i>	46,74	0,20	3,74	4,02	0,06	19,11	1,29	0,04	0,34	0,12	24,00
<i>NÍVEL 10</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>NÍVEL 09</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>NÍVEL 08</i>	51,46	0,16	3,11	1,77	0,03	22,06	0,96	0,05	0,28	0,10	19,60
<i>NÍVEL 07</i>	51,87	0,31	4,48	2,83	0,04	18,89	0,85	0,09	0,44	0,12	19,60
<i>NÍVEL 06</i>	52,77	0,24	4,20	2,01	0,04	19,10	0,99	0,05	0,41	0,11	19,60
<i>NÍVEL 05</i>	49,45	0,25	4,38	2,01	0,03	19,69	1,15	0,09	0,37	0,10	22,50
<i>NÍVEL 04</i>	50,87	0,22	3,99	1,97	0,03	19,10	1,09	0,04	0,39	0,10	21,80
<i>NÍVEL 03</i>	47,11	0,26	4,47	3,51	0,08	19,01	2,49	0,30	0,37	0,09	21,90
<i>NÍVEL 02</i>	53,14	0,26	4,36	2,13	0,05	18,12	1,17	0,04	0,44	0,11	19,70
<i>NÍVEL 01</i>	51,30	0,24	4,17	2,10	0,05	18,04	2,08	0,04	0,40	0,10	21,10

Para a interpretação das condições paleoambientais de formação desses folhelhos em diferentes pontos dentro da Bacia do Paraná, comparou-se os resultados da caracterização geoquímica deste trabalho de conclusão de curso com os resultados obtidos por Goldberg & Humayun (2016), explanadas nos anexos de C a L.

Goldberg & Humayun (2016) realizaram seu estudo em quatro testemunhos distribuídos no estado de Rio Grande do Sul (RS), denominando-os de CA-53, CA-79, CA-87 e HV-44. Os núcleos amostrados foram perfurados pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM), com profundidades variáveis de 5 a 10 metros para CA-53, CA-79 e CA-87, enquanto a HV-44 com espessura máxima de 40 centímetros. Os mesmos parâmetros utilizados pelos autores nos quatro furos da porção meridional da bacia, foram reproduzidos para as amostras coletadas na região setentrional da mesma. Para o estudo comparativo em questão, as interpretações com base nos quatro testemunhos foram consideradas.

3 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

3.1 BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná (Figura 3) é uma sinéclise intracratônica cuja formação teve início no período Ordoviciano Superior, se estendendo até o Cretáceo Superior (Milani *et al.* 2006). Ocupa uma área aproximada de 1,7 milhão de km² da plataforma Sul-Americana (Milani & Thomaz Filho 2000, Milani *et al.* 2007a). Está situada no centro-leste da América do Sul, envolvendo porções meridionais do Brasil, assim como o norte do Paraguai, nordeste da Argentina e noroeste do Uruguai. Aproximadamente 60% da exposição desta bacia está situada no Brasil abrangendo os estados Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás (Milani *et al.* 2006, Milani *et al.* 2007a).

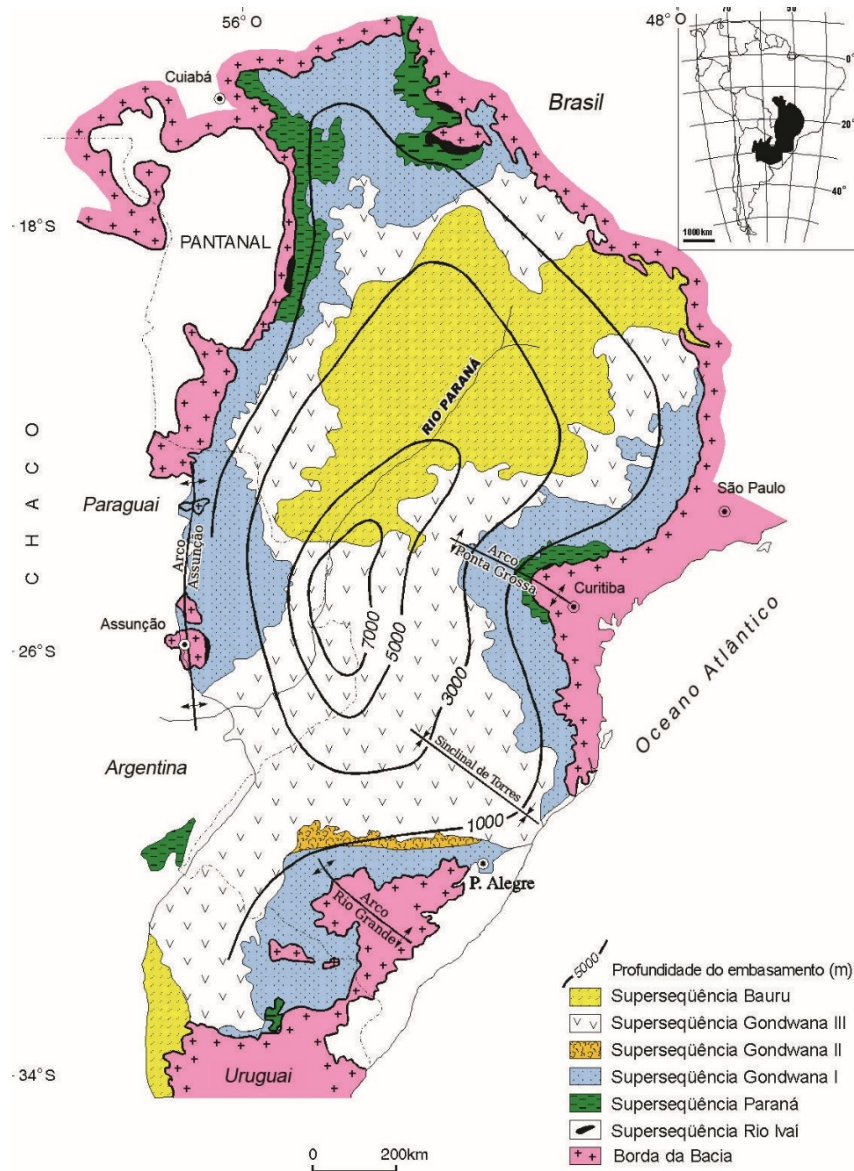


Figura 3 – Bacia do Paraná e sua compartimentação em superseqüências proposta por Milani (1997) com ênfase no território brasileiro (Milani *et al.* 2006).

A evolução da Bacia do Paraná se resume a fases de subsidência e soerguimento que permitiram o acúmulo de até 7.000 m de sedimentos nas porções mais espessas no depocentro (Milani *et al.* 2007a). Em geral, a bacia é composta por material sedimentar-magmático, compreendendo em diversas compartimentações litoestratigráficas (Figura 4). A sucessão sedimentar está dividida em seis supersequências limitadas por discordâncias regionais (Milani 1997). Elas são denominadas, em ordem cronológica, de: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Cretáceo). As supersequências Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I apresentam ciclos transgressivo-regressivos em suas sucessões sedimentares, relacionados às variações no nível do mar durante suas deposições no Paleozóico. As supersequências Gondwana II, Gondwana III e Bauru são representadas pela associação de pacotes sedimentares continentais e rochas ígneas do Mesozóico (Zalán *et al.* 1987, Milani *et al.* 2007).

O registro litoestratigráfico preservado da Bacia do Paraná é descontínuo, resultando em lacunas e hiatos entre as sequências delimitadas por discordâncias (Milani 1997 *apud* Hasui *et al.* 2012). A discordância Neossiluriana caracteriza contato erosivo entre os pacotes arenosos da Supersequência Paraná sobre os arenitos intercalados a siltitos da Supersequência Rio Ivaí. Entre as supersequências Paraná e Gondwana I há a discordância Neodevoniana que demarca uma lacuna em seu registro tectono-sedimentar entre o Devoniano Superior e o Carbonífero Superior da Bacia do Paraná, resultando em um hiato de aproximadamente 70 Ma (Milani *et al.* 2007a), que é relacionado principalmente à Orogenia Herciniana. A discordância Neodevoniana é marcada, em sua maioria, por diamictitos da Supersequência Gondwana I sobrepostos a pacotes pelíticos da Supersequência Paraná.

O início do Triássico dentro da bacia detém uma interrupção do registro geológico (discordância Eotriássica), todavia, ocorre de forma restrita a sedimentação pelítica acumulada da Supersequência Gondwana II sobre depósitos eólicos de arenitos da Gondwana I, relacionada ao desenvolvimento de grábens. A discordância Neojurássica representa contato erosivo das sucessões basais da Supersequência Gondwana III, de composição arenítica, com pelitos da Supersequência Gondwana II. A discordância Eocretácea é caracterizada pelo contato discordante (não-conformidade) entre os derrames basálticos do final da Gondwana III sob brechas com clastos angulosos de basaltos da Supersequência Bauru (Milani *et al.* 2007a, 2007).

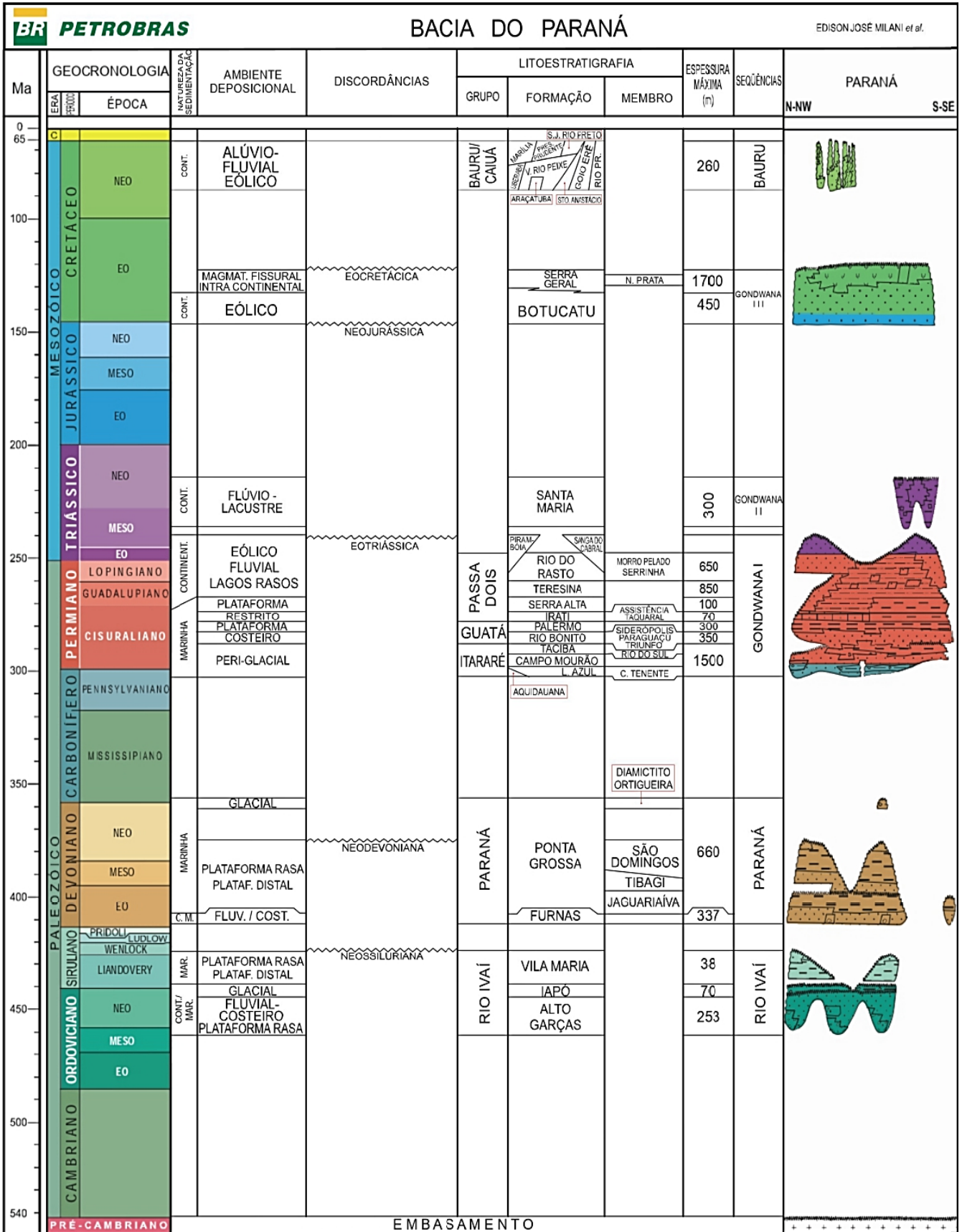


Figura 4 – Coluna Cronoestratigráfica da Bacia do Paraná com suas respectivas compartimentações. Fonte: Adaptada de Milani *et al.* (2007a, 2007).

3.2 SUPERSEQUÊNCIA GONDWANA I

A Supersequência Gondwana I reúne o maior volume de rochas sedimentares depositadas entre o Carbonífero Superior e o Triássico Inferior na Bacia do Paraná, com espessura máxima a cerca de 2.500 m. Além de possuir significativo registro de sedimentação marinha, há indícios de sedimentação posteriores à fase de degelo de grandes glaciações, sendo importantes mecanismos para compreensão de transporte e deposição de sedimentos (Milani & Ramos 1998). Essa supersequência apresenta registros de maior instabilidade em sua evolução, onde fatores climáticos e tectônicos acabaram por inibir a sedimentação resultando em hiatos (Milani *et al.* 2006, Milani *et al.* 2007a).

A unidade basal da Supersequência Gondwana I é o Grupo Itararé, com registro da Glaciação Karoo, que cobriu grande parte do antigo supercontinente Gondwana entre o Carbonífero e Permiano. No geral, o Grupo Itararé (Carbonífero-Permiano) é composto por arenitos, diamictitos, conglomerados e pelitos, distribuídos entre as formações Aquidauana, Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba (Milani *et al.* 2006, Milani *et al.* 2007a). Na sequência têm-se o Grupo Guatá (Permiano), caracterizando um ciclo de sedimentação transgressiva de pacotes arenosos e pelíticos nas formações Rio Bonito e Palermo. O Grupo Guatá é recoberto pelo Grupo Passa Dois (Permiano-Triássico), composto pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro (Mendes *et al.* 1966, Milani *et al.* 2007a).

3.2.1 Grupo Passa Dois

O Grupo Passa Dois apresenta ampla distribuição pela Bacia do Paraná e tem espessura máxima aproximada de 1.400 m. Em sua maioria é constituído por sedimentos depositados no Permiano, que fornece informações sobre mudanças na natureza de sedimentação, caracterizadas pela passagem do ambiente marinho para o continental (Brito & Bertini 1982). Sua deposição, após a Formação Palermo, demarca uma restrição na oxigenação das águas entre a sinéclise e o oceano Pantalassa, registradas nas rochas da Formação Irati. Decorrente do ambiente hipersalino gerado na bacia, carbonatos e evaporitos se formaram ao norte, enquanto folhelhos betuminosos foram gerados na porção ao sul da bacia (Milani *et al.* 2007a).

3.2.1.1 Formação Irati

Com base no conteúdo fossilífero, principalmente de mesossaurídeos, a Formação Irati pôde ser correlacionada a outras unidades dentro do continente Sul-Africano, como a Formação Whitehill (Du Toit 1927 *apud* Milani *et al.* 2006), permitindo data-la do Permiano. A Formação Irati é caracterizada por sedimentação marinha com pulsos deposicionais em ambiente restrito.

Na porção sul da bacia, ela é constituída essencialmente por pelitos (argilosos e siltitos), margas e folhelhos ricos em matéria orgânica. Ao Norte, a Formação Irati apresenta ritmitos compostos de alternâncias de calcários e pelitos, além de evaporitos de forma subordinada (Milani *et al.* 2006, Maraschin & Ramos 2015).

Unidade basal do Grupo Passa Dois, a Formação Irati possui características transgressivas resultante do ciclo transgressivo-regressivo do fim do Paleozóico, e registro de grande inundação inicialmente relacionada ao Permiano Superior (Santos *et al.* 2006). A Formação Irati é constituída pelos membros Taquaral e Assistência, onde se estabeleceram os sistemas deposicionais siliciclásticos e carbonáticos dessa unidade (Milani *et al.* 1994, Milani *et al.* 2007a). O Membro Taquaral abrange sucessão de siltitos argilosos e folhelhos cinza, apresentando ocorrência generalizada na bacia (Lages *et al.* 2004). O Membro Assistência é constituído de folhelhos e siltitos cinza interpostos a folhelhos negros pirobetuminosos intercalados a calcários dolomíticos, caracterizando uma estratificação rítmica (Hachiro 1996).

A palavra Irati, derivada do tupi para “rio do mel”, foi aplicada na primeira coluna estratigráfica proposta para a Bacia do Paraná por White (1908 *apud* Lages *et al.* 2004), ao estudar a seção-tipo dessa unidade na cidade de Irati, no Paraná. No Brasil, a Formação Irati está distribuída nos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Hachiro 1996, Lages 2004). A Formação Irati, por se tratar de uma unidade com grande extensão geográfica, é foco de diferentes estudos dentro da Bacia do Paraná, desde suas ocorrências fossilíferas até seu conteúdo gerador. Trata-se de uma das maiores reservas de folhelhos betuminosos do Brasil, que geram como produtos derivados o gás e o óleo combustível (Maraschin & Ramos 2015). Os folhelhos oleígenos dessa formação são bem representados nos estados do Rio Grande do Sul e Paraná, concentrando o maior potencial econômico da bacia (Maraschin & Ramos 2015).

Hachiro (1996) identificou na Formação Irati três sequências deposicionais de ordem IV constituídas de Tratos de Sistemas de Mar Baixo (TSMB), Tratos de Sistemas Transgressivos (TST) e Tratos de Sistemas de Mar Alto (TSMA), cujos limites de sequências são superpostos por superfícies transgressivas (Souza 2012). Araújo (2001), por sua vez, assegura a inexistência de depósitos de Tratos de Sistemas de Mar Baixo (TSMB), propondo a definição de três sequências, sendo elas da base ao topo: Sequência Irati 1 (SI1), Sequência Irati 2 (SI2) e Sequência Irati 3 (SI3).

4 A GEOLOGIA DO MEMBRO ASSISTÊNCIA

Datado do Permiano Inferior, o Membro Assistência é composto por folhelhos cinza escuros intercalados a folhelhos pretos e leitões de rochas carbonáticas (calcilutitos, margas e calcarenitos, por vezes dolomitizados e silicificados) creme a cinza escuros, representativos de ambientes marinho com águas calmas (Schneider *et al.* 1974). O Membro Assistência possui espessura média de 30m, com extensão ao longo de toda a borda leste da bacia (Schneider *et al.* 1976 *apud* Lages 2004). A seção-tipo do Membro Assistência encontra-se no Distrito de Assistência do Rio Claro (SP), abrangendo uma sucessão de folhelhos e siltitos com laminação paralela. Esta laminação é caracterizada por estratificação rítmica de folhelhos pirobetuminosos intercalados a horizontes de calcários dolomíticos (Lages 2004). Também são encontrados restos de mesossaurídeos na porção superior da seção-tipo, além de estilólitos e brechas intraformacionais (Hashiro 1996).

Os fósseis mais representativos encontrados nas sucessões rítmicas do Membro Assistência são dos répteis *Mesosaurus brasiliensis* e *Stereosternum tumidum* (Hachiro 1996, Lages 2004), resto de vegetais, peixes e crustáceos (Schneider *et al.* 1974). Além de identificar a idade de deposição da unidade, seu conteúdo fossilífero possibilitou diversas interpretações paleoambientais, uma vez que esses gêneros répteis são adaptados à vida aquática e incapazes de locomoção em terra emersa (Petri & Fulfaro 1983). Dentro do contexto deposicional da Formação Irati, o Membro Taquaral teve sua deposição em ambiente epicontinental (marinho raso), apresentando maior circulação em relação ao Membro Assistência, que, por sua vez, possuía ligação limitada com o oceano Panthalassa (Collares 2015).

Amaral (1967) descreve o Membro Assistência como uma sucessão depositada em plataforma marinha, com restrição associada a sedimentação dos folhelhos negros pirobetuminosos. O Membro Assistência foi depositado em mar raso e extenso, possivelmente um golfo (Figura 5), que influenciou na circulação e estratificação das águas, sendo as de fundo mais densas e com maior salinidade, resultando em um ambiente sapropélito enriquecido de matéria orgânica (Beurlen 1957 *apud* Collares 2015). A ocorrência de evaporitos se dá nas áreas onde a restrição é mais severa, associados ao contexto ambiental hipersalino na bacia (Milani *et al.* 2006, Costa 2015).

Lavina (1991) *apud* Milani *et al.* (2006) descreve o paleoambiente do Membro Assistência com salinidade muito baixa, tomando como base algas encontradas nos folhelhos betuminosos de origem continental de água doce. Mediante a essa afirmação, Diduch (2011)

assinalou que outros autores sugeriram a associação de ambiente de águas doce e salgadas a partir do estudo de isótopos de carbono e oxigênio.

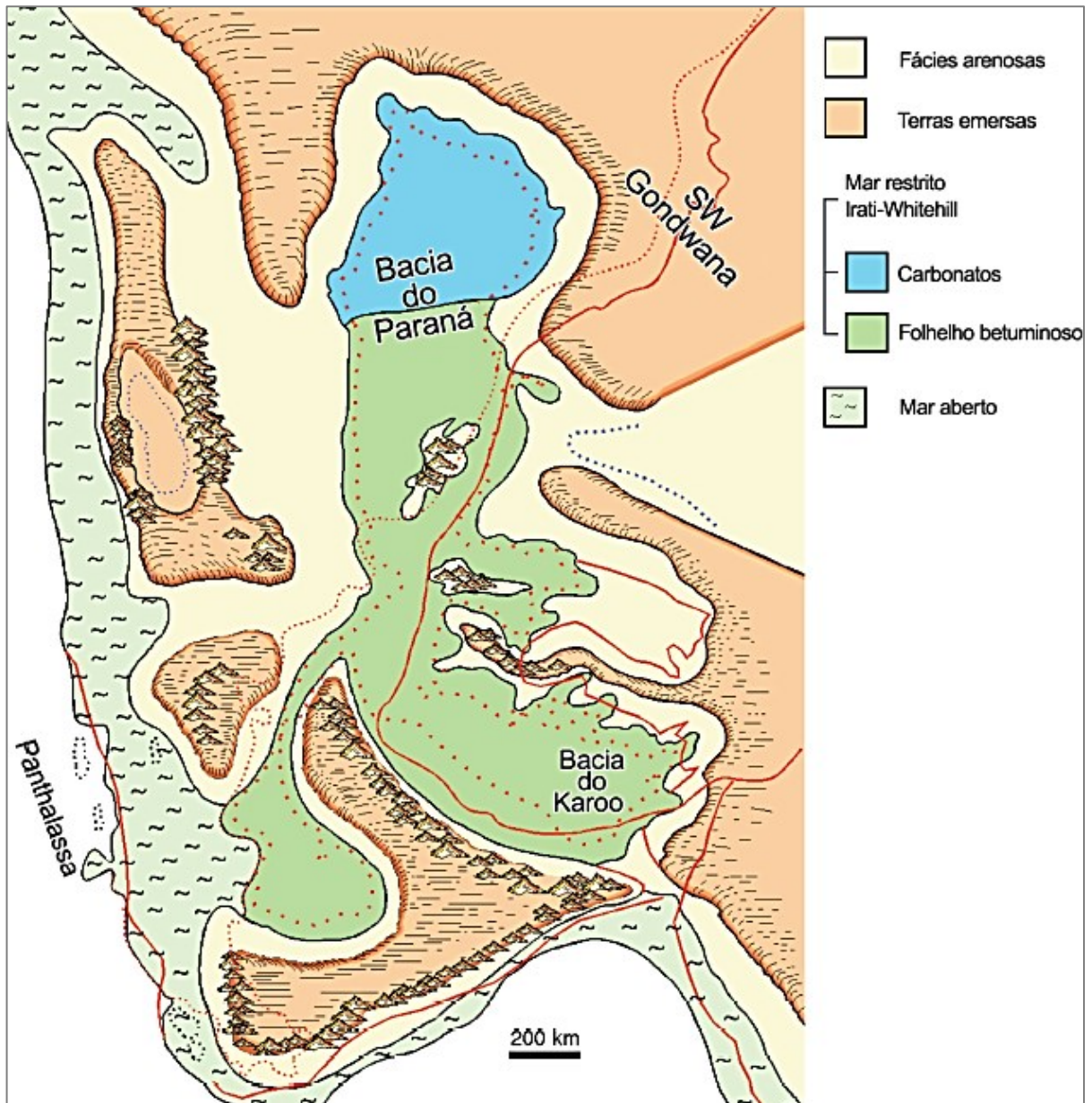


Figura 5 – Configuração paleogeográfica do mar restrito de Irati-Whitehill (Neopermiano). Fonte: Lavina (1991 *apud* Milani *et al.* 2006).

Na porção inferior da Formação Irati ocorre seu primeiro ciclo transgressivo-regressivo, caracterizado por sedimentos terrígenos. O ciclo seguinte de sucessão sedimentar clástica-química, representado por carbonatos dolomíticos brechados e folhelhos betuminosos, refere-se a base do Membro Assistência caracterizando um ambiente anóxico (Lages 2004). Durante a deposição do Membro Assistência, ocorreu a máxima inundação do ciclo sedimentar no Permiano Inferior, encerrando o ciclo no Triássico com sistemas deposicionais continentais (Milani *et al.* 2007a).

Nesse contexto, o Membro Assistência compreende a parte superior da SI1, assim como SI2 e SI3, cuja ciclicidade entre rochas pelíticas e carbonáticas corresponde a variações de ordem IV do nível relativo do mar (Araújo *et al.* 1996 *apud* Loutfi 2011). A SI1 é composta em sua base por depósitos siliciclásticos finos, arenitos e siltitos, referentes ao TST do Membro Taquaral. A porção superior dessa sequência corresponde ao TSMA da base do Membro Assistência, caracterizando assim, a inversão no padrão deposicional de retrogradante para progradante (Figura 6). A expansão do domínio siliciclásticos com progradação areno-pelítica na borda ocidental ocorre simultaneamente a expansão do sistema carbonático dominante em toda a rampa interna (Araújo 2001 *apud* Souza 2012).

A partir da superfície transgressiva registrada na SI2 (Figura 7), ocorreu retração progressiva de carbonatos com migração para porção setentrional e borda oriental da bacia (caracterizando o TSMA), predominando folhelhos carbonosos sobre margas nas rampas distal e intermediária (Araújo 2001 *apud* Souza 2012).

A SI3 registra a retração carbonática nas porções setentrional e oriental da bacia, retendo o sistema siliciclásticos na borda ocidental, com predomínio do sistema siliciclástico pelítico sobre o carbonático na porção meridional da bacia. Um padrão agradacional é caracterizado por TST na parte setentrional da bacia (Figura 8). Após a Superfície de Inundação Máxima (SIM) registrada durante a SI3, ocorreram alterações na oxigenação do substrato, de anaeróbico para aeróbico, marcando a sobreposição de folhelhos comuns à betuminosos. Camadas mais espessas de sistemas carbonático e siliciclástico, alternados entre si em padrão de empilhamento agradacional, caracterizam o TSMA registrado na rampa intermediária na porção setentrional da bacia (Araújo 2001 *apud* Souza 2012).

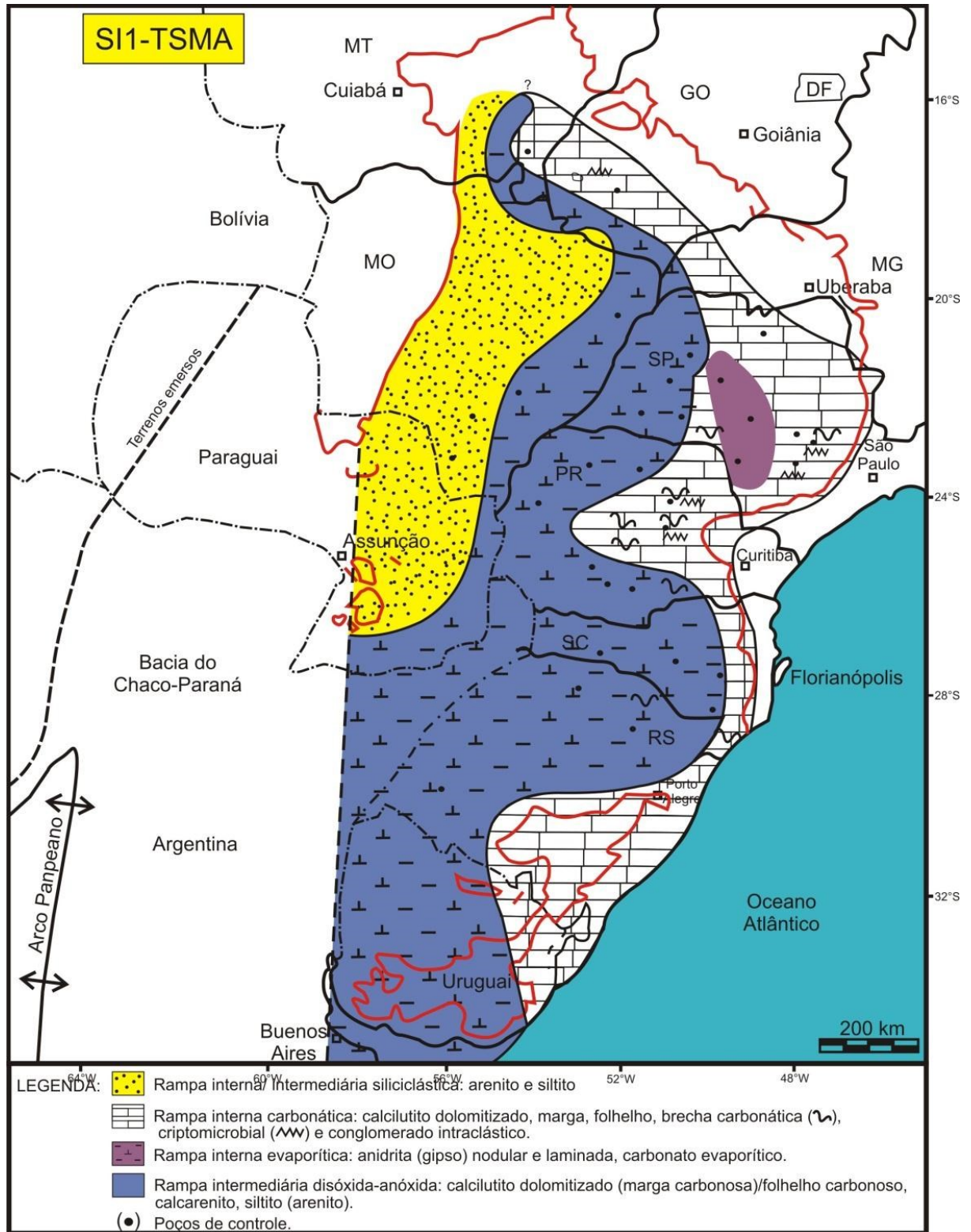


Figura 6 – Domínios deposicionais relacionados a fase final do TSMA da Sequência Irati 1 (SI1). Fonte: Araújo (2001 *apud* Souza 2012).

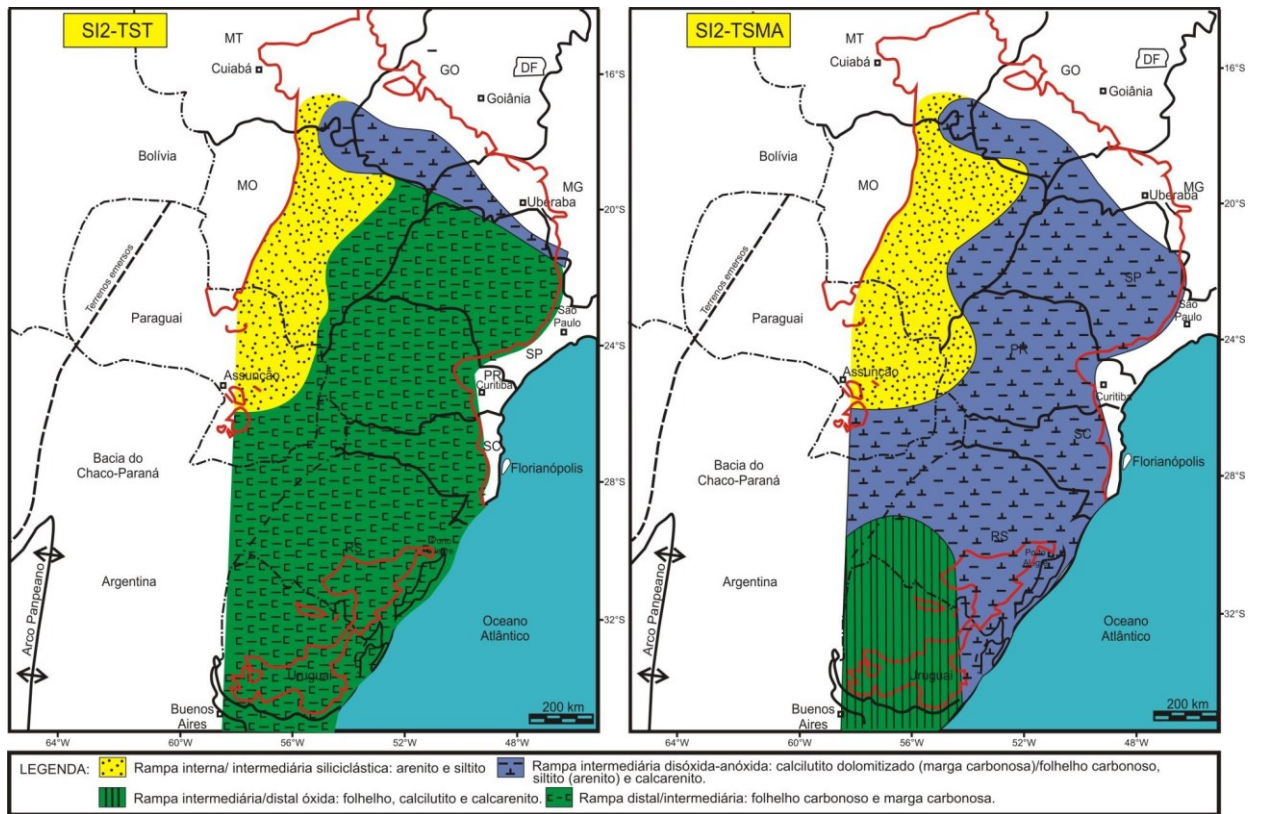


Figura 7 – Domínios deposicionais relacionados à fase intermediária dos tratos de sistemas transgressivo (TST) e de mar alto (TSMA) da SI2. Fonte: Araújo (2001 *apud* Souza 2012).

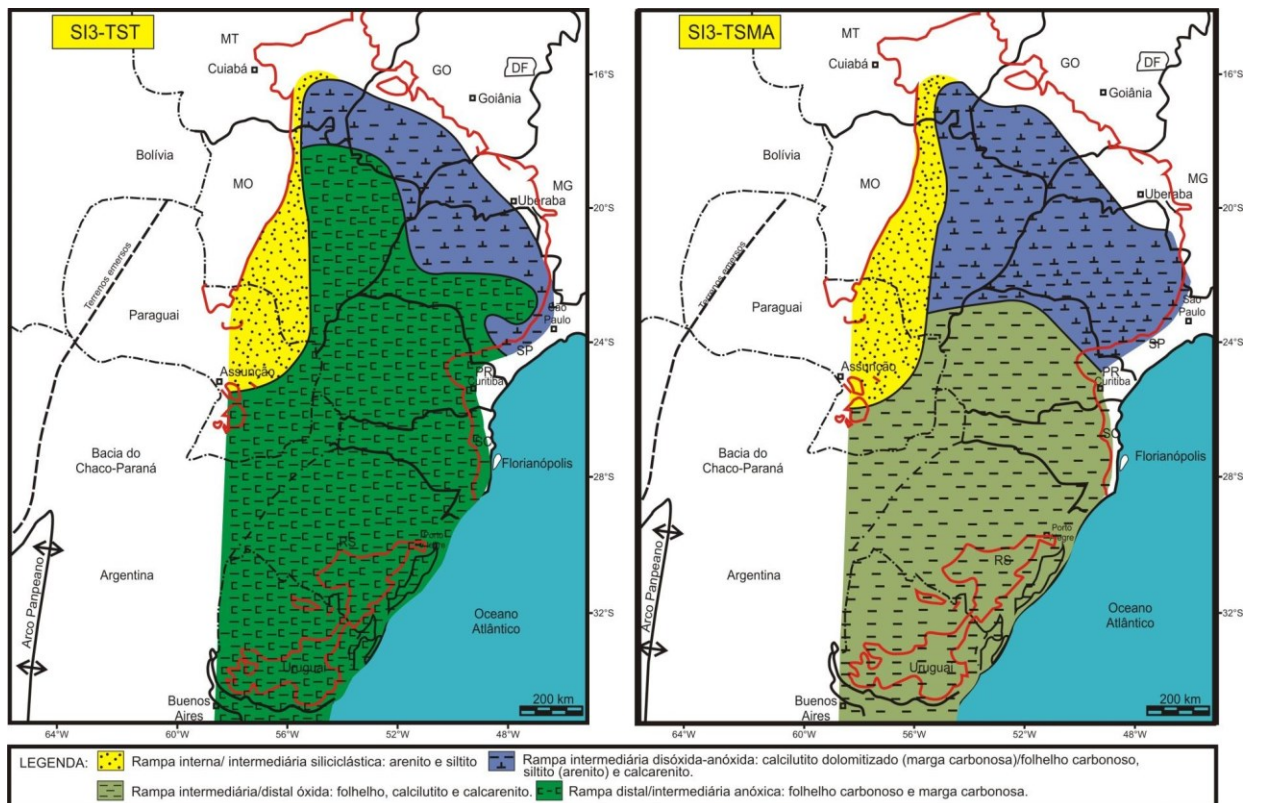


Figura 8 – Domínios deposicionais relacionados a fase intermediária e final dos tratos de sistemas transgressivos (TST) e de mar alto (TSMA) da Sequência Irati 3 (SI3). Fonte: Araújo (2001 *apud* Souza 2012).

5 GEOQUÍMICA DO MEMBRO ASSISTÊNCIA

O uso de diversos parâmetros geoquímicos tem auxiliado na interpretação do ambiente de deposição de folhelhos. Eles são capazes de identificar diferentes condições paleoambientais úteis na caracterização geoquímica do ambiente deposicional. Com o intuito de interpretar a variação lateral do ambiente de deposição do Membro Assistência da Formação Irati (Artinskiano-Permiano Inferior), dados obtidos de folhelhos negros das porções setentrional (norte) e meridional (sul) da Bacia do Paraná foram tratados e caracterizados, empregando parâmetros geoquímicos apropriados para a identificação das condições de oxirredução do ambiente deposicional dessas rochas (Figura 9).

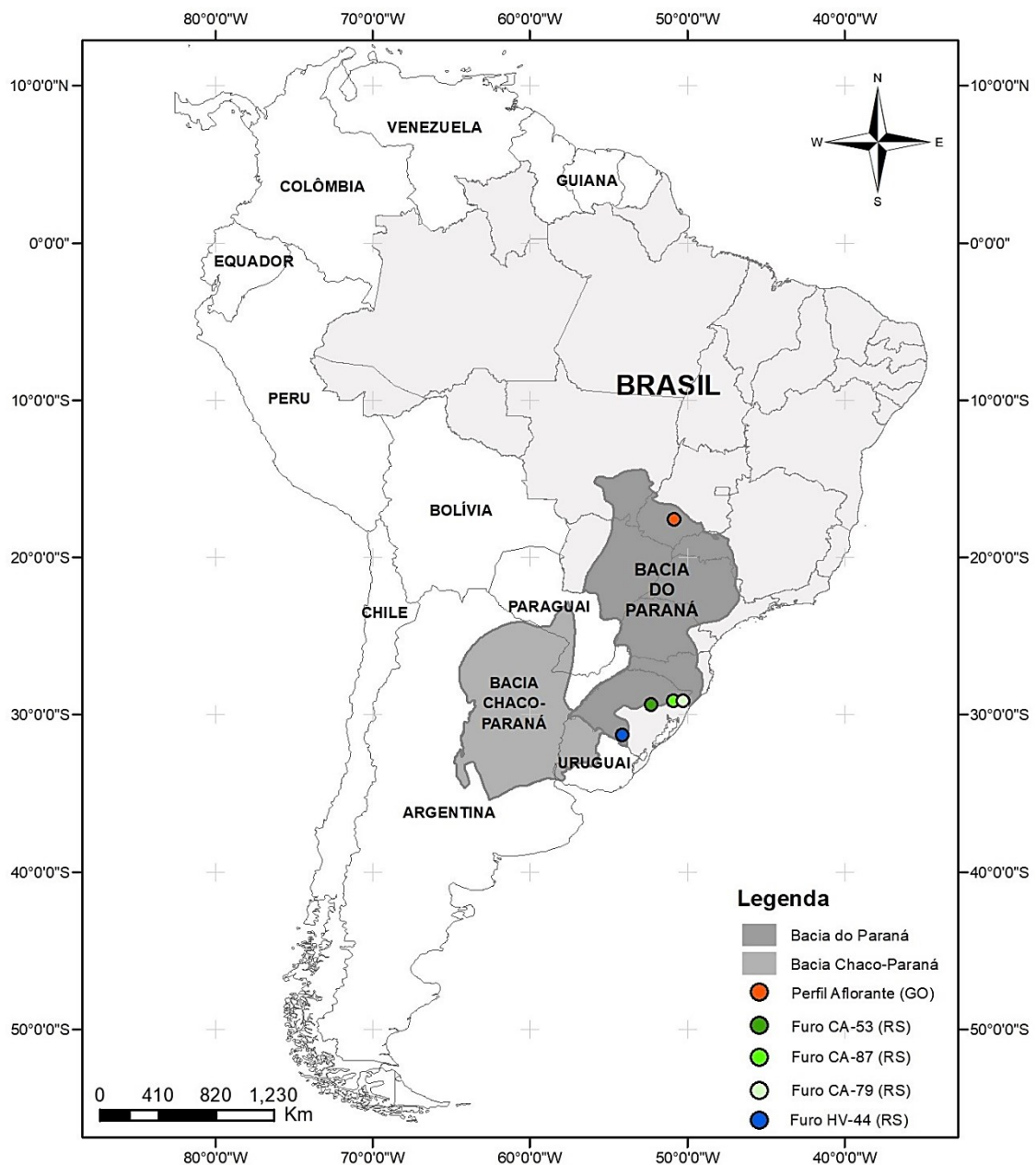


Figura 9 – Mapa de localização da Bacia do Paraná na América do Sul com destaque para os pontos de coleta de dados geoquímicos do Membro Assistência nas regiões norte (Goiás) e sul (Rio Grande do Sul). Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1 RESULTADOS ANALÍTICOS DA REGIÃO SETENTRIONAL DA BACIA

Em Perolândia (GO), região na qual foram feitas coletas de amostras de folhelhos negros, afloram porções do Membro Assistência em uma pedreira antiga da empresa Socal Mineração Ltda. Os folhelhos negros da região são intercalados a níveis de calcários, formando uma sequência rítmica entres as rochas, sendo observado no Perfil Aflorante de 26 m que deu origem as amostras estudadas (Figura 10).

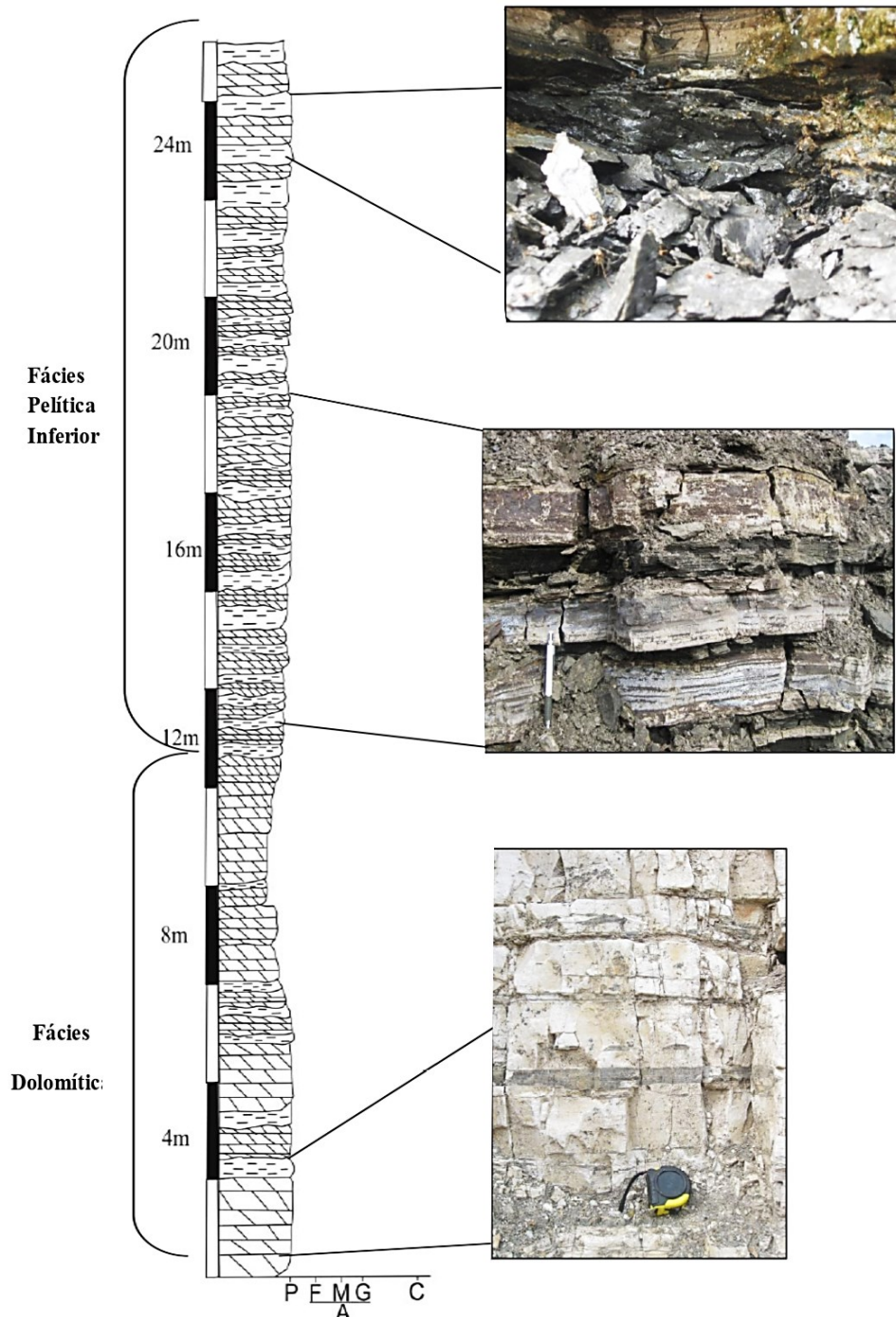


Figura 10 – Perfil aflorante da pedreira onde foi realizada a amostragem dos níveis de folhelhos negros na região de Perolândia, Goiás. Fonte: Cedido por Suzana Chaves.

Existem elementos que formam compostos mais solúveis em condições óxicas e menos solúveis em redutoras (Tribovillard *et al.* 2006). Os dados referentes a porção norte foram organizados de modo a fazer uma seleção de metais que se comportam de diferentes formas em condições de oxirredução distintas. Os dados geoquímicos dos elementos selecionados foram padronizados utilizando a composição média de folhelhos segundo Wedepohl (1971), (Tabela 02).

Tabela 2 – Concentrações em ppm dos elementos utilizados na padronização em folhelhos. Fonte: Adaptado de Wedepohl (1971).

<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>
68	95	45	0,13	19
<i>Mo</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>U</i>	<i>Al</i>
1,3	130	90	3	88900

A retirada de metais na forma de sulfetos (Ni, Zn, Cu, Mo, Cd) sob condições anóxicas ou óxidos/oxihidróxidos (V, Cr, Mo, U) em condições óxicas, resulta no enriquecimento de várias ordens de magnitude acima dos valores detriticos em rochas pelíticas (Algeo & Lyons 2006, Tribovillard *et al.* 2006, Algeo & Maynard 2008). A partir do uso da composição química média de folhelhos como referência é possível calcular o Fator de Enriquecimento (FE) para uma melhor compreensão sobre as condições de paleoredox dos folhelhos negros estudados. Para o cálculo do valor de FE foi utilizada a equação sugerida por Tribovillard *et al.* (2006) para o molibdênio (Mo):

$$FE = \frac{[Mo/Al]_{amostra}}{[Mo/Al]_{média\ do\ folhelho}} \quad (1)$$

Onde, FE – Fator de Enriquecimento; Mo – Concentração do molibdênio (Mo); Al – Concentração do alumínio (Al).

Os elementos traços foram normalizados com a aplicação do alumínio (Al) como dado de referência, empregando valores da média de folhelhos propostos por Wedepohl (1971). Para o Al o valor padrão assumido é 88.900 ppm. Valores de FE superiores a 1 indicam que houve enriquecimento do elemento em relação à média do folhelho, enquanto valores de FE abaixo de 1 indicam o empobrecimento (Tribovillard *et al.* 2006).

Os metais analisados sensíveis a oxirredução para o estudo comparativo entre as regiões norte e sul da Bacia do Paraná são: Ni, Zn, Cu, Co, Mo, V, Cr e U. Seus valores de Fator de Enriquecimento (FE) estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3 – Fator de Enriquecimento (FE) dos elementos estudados contidos em cada nível de folhelho analisado.

AMOSTRA	FE _{Ni}	FE _{Zn}	FE _{Cu}	FE _{Co}	FE _{Mo}	FE _V	FE _{Cr}	FE _U
<i>NÍVEL 13</i>	1,293	1,759	4,202	2,708	1,353	1,556	1,003	3,078
<i>NÍVEL 12</i>	1,312	5,8	19,283	2,794	3,26	1,201	1,017	4,09
<i>NÍVEL 11</i>	1,32	1,986	5	2,766	2,073	1,106	0,683	3,743
<i>NÍVEL 10</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>NÍVEL 09</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>NÍVEL 08</i>	1,588	1,99	4,801	2,246	1,246	2,036	0,821	3,421
<i>NÍVEL 07</i>	1,102	5,683	19,188	2,072	1,442	1,673	1,14	4,374
<i>NÍVEL 06</i>	1,176	1,179	2,773	2,589	1,231	1,538	0,912	3,333
<i>NÍVEL 05</i>	1,127	1,534	3,443	2,2	3,54	1,799	1,02	3,899
<i>NÍVEL 04</i>	1,238	2,171	5,342	2,238	6,153	2,364	1,28	5,613
<i>NÍVEL 03</i>	1,105	7,08	23,782	2,868	1,734	1,243	1,143	3,006
<i>NÍVEL 02</i>	1,133	1,338	2,799	3,589	0,889	1,541	1,464	3,21
<i>NÍVEL 01</i>	1,184	1,23	2,22	1,696	1,239	1,983	1,531	3,76

A representação gráfica da figura 11 ilustra a variação entre os valores obtidos de Fator de Enriquecimento (FE) para os elementos analisados de cada o nível de folhelho. Partindo da base (*NÍVEL 01*) ao topo (*NÍVEL 13*) do perfil, os elementos em sua maioria possuem FE acima de 1, indicando um maior enriquecimento em relação ao folhelho padrão de Wedepohl (1971). No *NÍVEL 02*, em relação ao nível que o antecede, não há mudanças significativas no FE. O *NÍVEL 03*, por sua vez, mostra picos de elementos como Cu e Zn em relação ao nível anterior, indicando maior associação da matéria orgânica nos sedimentos. Neste mesmo nível, nota-se o primeiro pico registrado de Mo que, em associação aos demais elementos, pode indicar mudança ambiental para águas de fundo mais anóxicas.

O enriquecimento de Mo é registrado em seu valor máximo no *NÍVEL 04*, onde há associação com picos de U e V, evidenciando um pulso anóxico-euxínico na deposição dos sedimentos. Nos níveis que sucedem, todos os valores apresentam queda em seus FE até o *NÍVEL 07*, onde novamente é registrado valores elevados de Cu e Zn, agora associados com U.

No *NÍVEL 08* nota-se uma queda nos elementos, antes mais enriquecidos, o que indica aumento de oxigenação na água durante sua deposição. Nos níveis seguintes (*NÍVEL 09* e *NÍVEL 10*) as amostras foram descartadas devido ao alto teor de carbonato. Retomando a relação de FE no *NÍVEL 11*, os elementos Cu, Zn, U e Mo apresentaram crescimento significativo para o *NÍVEL 12*, decrescendo seus valores no *NÍVEL 13*.

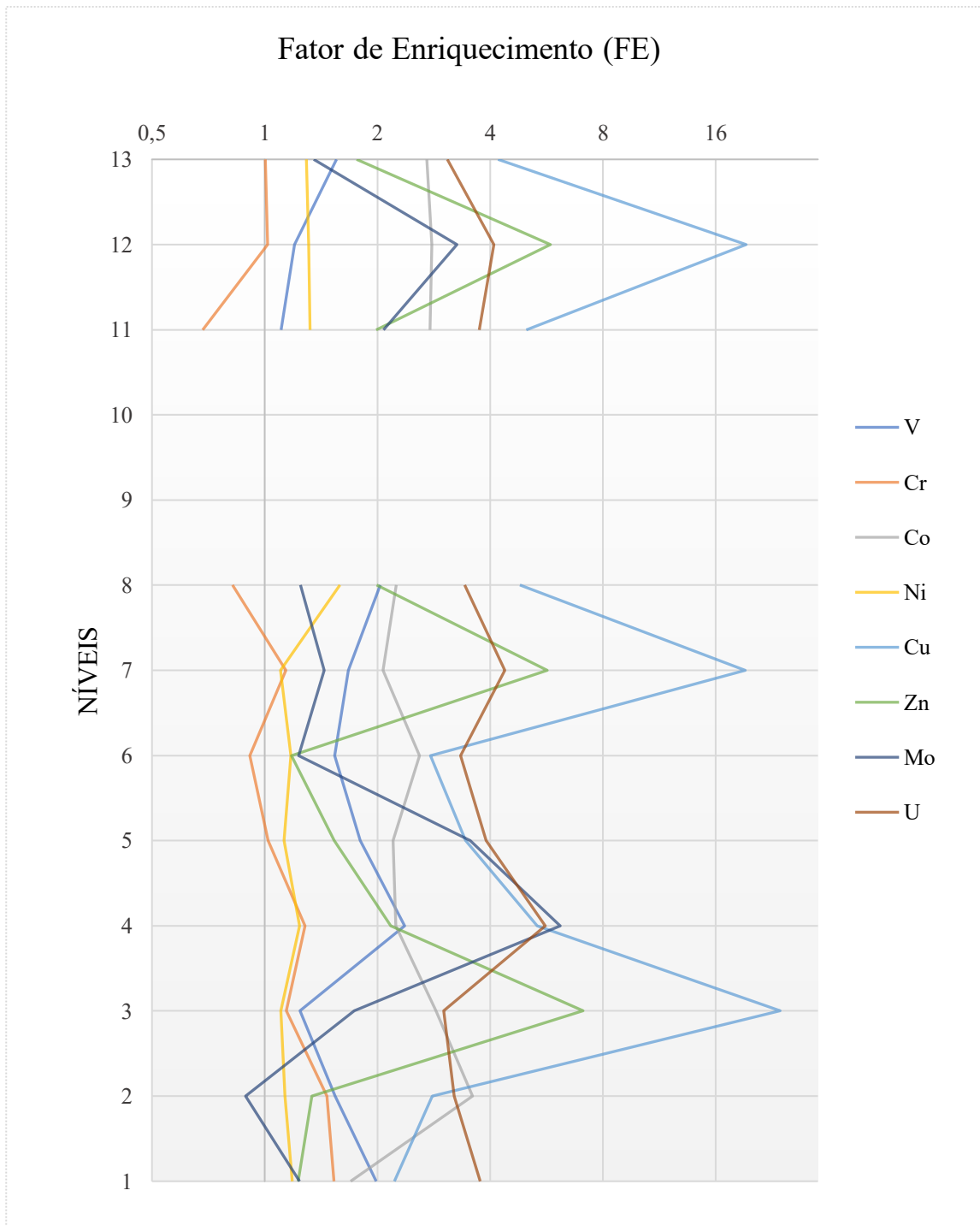


Figura 11 – Fator de Enriquecimento (FE) nos diferentes níveis de folhelhos para elementos sensíveis as condições de oxirredução do ambiente de deposição.

O Mo é considerado o elemento de transição mais abundante do oceano moderno, apresentando comportamento conservador em ambiente óxico, que favorece a formação de molibdato estável em seu mais elevado estado de oxidação. Sob condições anóxicas, o Mo passa a ser transferido para o sedimento, podendo ser por adsorção de substâncias húmicas ou por absorção em sulfetos de Fe autigênico. Condições redutoras, no geral, aumentam o fluxo de soterramento de Mo, sendo seu enriquecimento associado à transição de condições óxicas para anóxico-sulfídicas. Fluxos de Mo tendem a ser altos em ambientes sulfídicos fracos e mais baixos em ambientes fortemente sulfídicos, tomando como exemplo sedimentos de ambiente marinho anóxico recente do Mar Negro (Algeo & Lyon 2006).

Quando analisado isolado, o Carbono Orgânico Total (COT) define a de porcentagem de carbono orgânico contida nas rochas. A Tabela 4 indica teor de COT das rochas proposto por Peters & Cassa (1994) que ao associados a outros parâmetros auxiliam na definição do potencial gerador. A quantidade de matéria orgânica de uma rocha também é um forte indicador das condições do paleoambiente deposicional. O COT é representado pela quantidade de massa de matéria orgânica em relação ao extrato seco, onde maiores teores de COT implicam em maior potencial gerador da rocha (Costa 2017, Peters & Cassa 1994).

Tabela 4 – Qualidade de rochas geradoras avaliadas com base nos valores de COT da rocha. Fonte: Adaptado de Peters & Cassa (1994)

POTENCIAL GERADOR	COT
<i>Pobre</i>	0 - 0,5
<i>Razoável</i>	0,5 - 1,0
<i>Bom</i>	1,0 - 2,0
<i>Muito bom</i>	2,0 - 4,0
<i>Excelente</i>	> 4,0

O gráfico Mo-COT (Figura 12) demonstra que as amostras possuem concentrações relativamente baixas de Mo e Carbono Orgânico Total (COT) em comparação com ambientes marinhos anóxicos atuais como o Mar Negro (Ver ANEXO A). Maiores concentrações de Mo registradas estão presentes nos níveis 03, 04, 05, 11 e 12, também confirmadas pelo FE na figura 11. Com base na relação entre Mo e COT, uma linha de regressão (Figura 12) foi calculada para melhor adaptar as informações desses dois parâmetros em uma única análise.

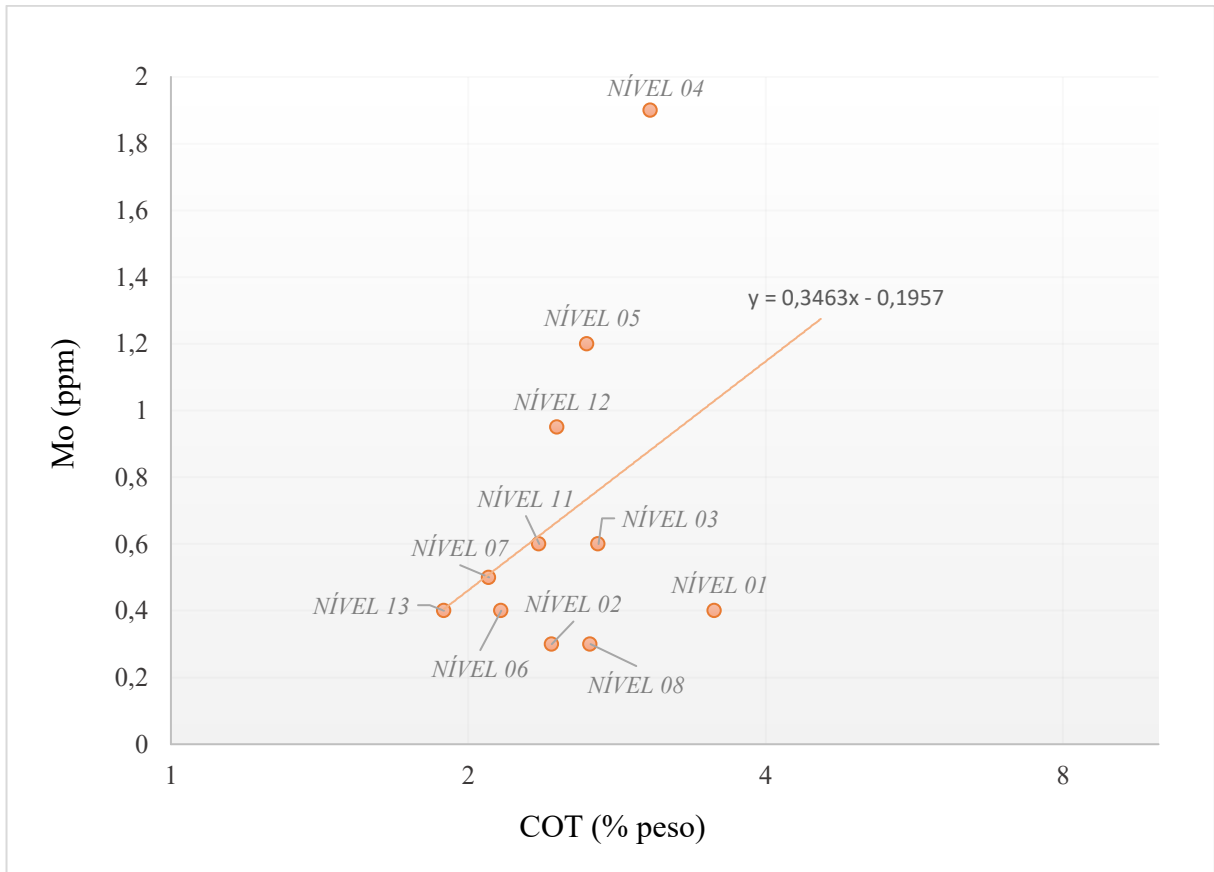


Figura 12 – Relação entre Mo (ppm) e Carbono Orgânico Total – COT (% peso) para as amostras estudadas na Formação Irati. A linha representa a função obtida a partir da relação crescente entre as amostras.

As razões Mo/COT, por sua vez, são úteis para distinguir graus de restrição em ambientes marinhos anóxicos. Algeo & Lyons (2006) descrevem intervalos cujo valores da razão Mo/COT podem fornecer informações sobre as condições paleo-hidrográficas com base em padrões de covariação, associando a restrição à euxinia. O ambiente euxínico se refere a condições anóxicas associadas a níveis elevados de sulfeto de hidrogênio livre (H₂S), onde os corpos d'água são fortemente estratificados.

Valores abaixo de 15 sugerem ambientes fortemente restritos e sulfídicos, enquanto valores entre 15 e 35 indicam restrição moderada (Tabela 5). Valores superiores a 35 são indicativos de ambientes com fraca restrição (Algeo & Lyons 2006).

Tabela 5 – Valores da razão Mo/COT relacionados as condições de restrição. Fonte: Adaptado de Algeo & Lyons (2006).

CONDIÇÕES RESTRITAS E SULFÍDICAS	Mo/COT (x10⁻⁴)
<i>Fortemente</i>	< 15
<i>Moderadamente</i>	15 – 35
<i>Fracamente</i>	> 35

As razões Mo/COT calculadas para as amostras analisadas mostram que todas são inferiores a 15 (Figura 13), sugerindo, a princípio, que os folhelhos negros da Formação Irati foram depositados sob fortes condições restritas e sulfídicas.

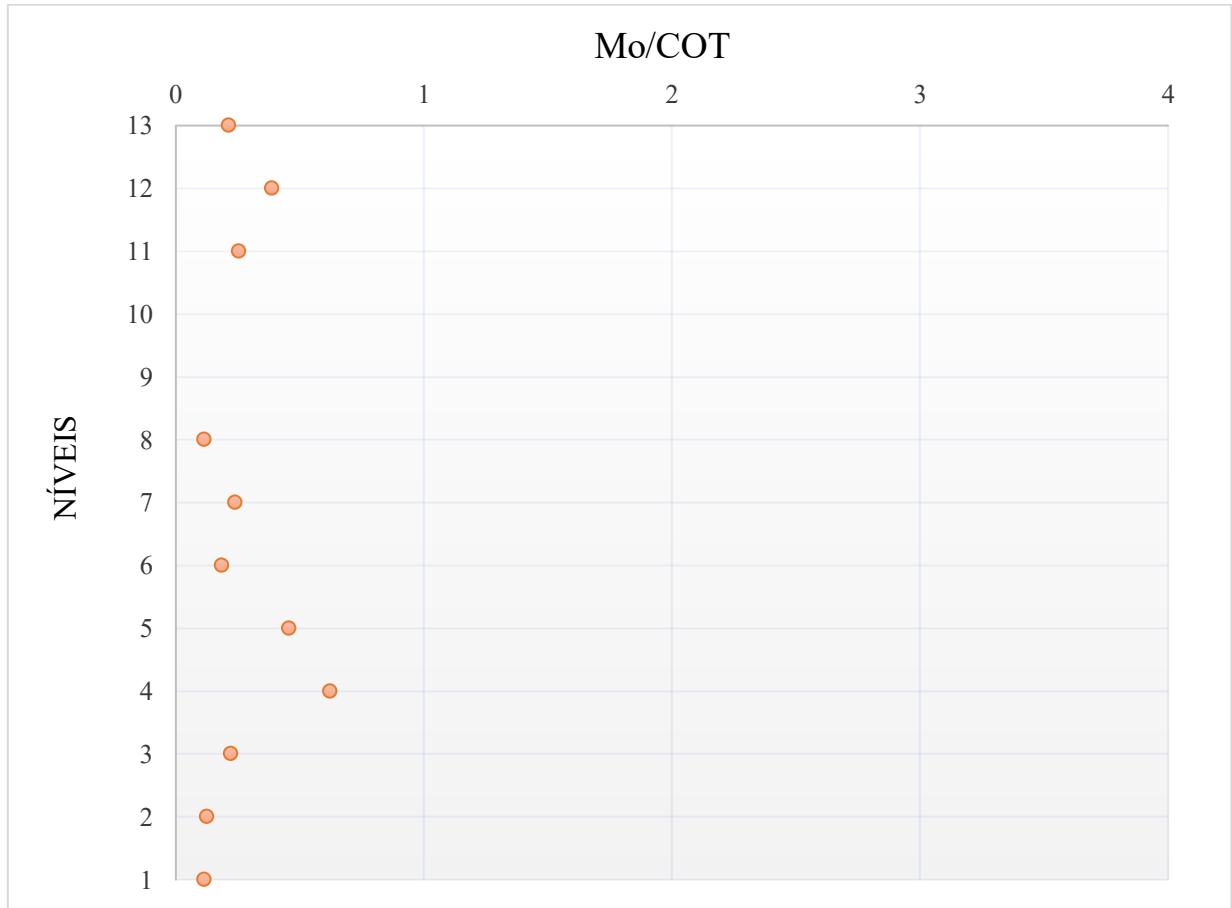


Figura 13 – Razões Mo/COT para cada nível amostrado e analisado.

Elementos como Cu e Ni, em meio ao alto fluxo orgânico, tendem a apresentar-se mais enriquecidos nos sedimentos, diferentemente do Mo. Em ambientes óxicos, o Cu está frequentemente presente em compostos organometálicos, em ligação entre átomo de carbono de um composto orgânico e o metal, ou ainda em solução de íons como CuCl^+ . Em condições anóxicas, o Cu é liberado através da remineralização da matéria orgânica por meio de bactérias redutoras de sulfato, onde o Cu^{2+} é reduzido para Cu^+ , podendo ser precipitado em solução sólida na piritita ou em suas próprias fases sulfídicas, tais como CuS e CuS_2 (Tribovillard *et al.* 2006, Algeo & Maynard 2004).

A utilização de concentração de Cu, juntamente a razão Cu/Mo, auxilia em interpretações das condições de redução do ambiente com base no enriquecimento de elementos sensíveis ao redox, podendo ser associado a restrição pela renovação ou estagnação da massa d'água, ou ainda pelo aumento do fluxo orgânico (paleoprodutividade) (Tribovillard *et al.* 2006,

Algeo & Maynard 2004). A relação entre a concentração de Cu e a razão Cu/Mo (Figura 14) demonstra covariação positiva entre os parâmetros na maioria dos folhelhos estudados, sugerindo que o enriquecimento, principalmente em níveis como 03, 07, 08 e 12, está relacionado a uma maior paleoprodutividade, uma vez que apresentam baixa concentração de Mo.

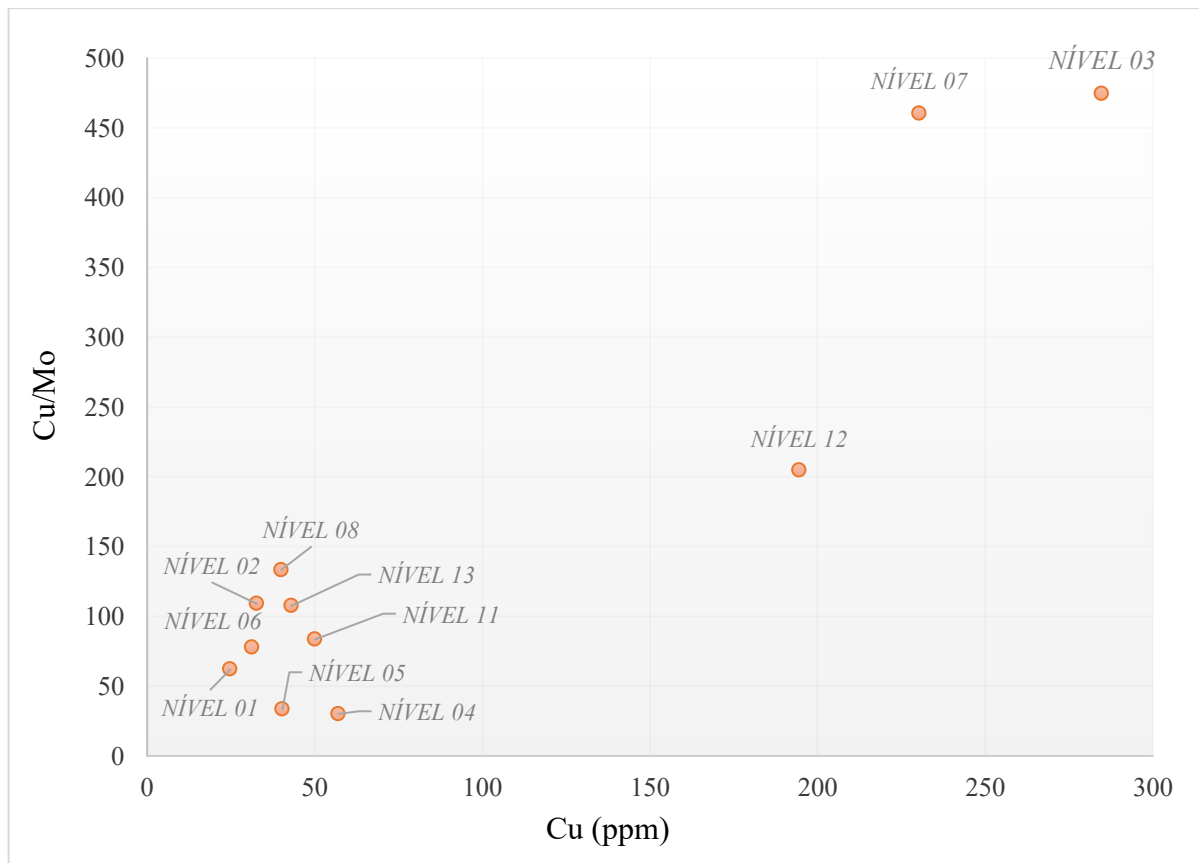


Figura 14 – Relação gráfica entre concentração de Cu e razão Cu/Mo para os níveis de folhelhos estudados.

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 (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 (Werne *et al.* 2003).

Em ambiente óxido a pirita apresenta uma baixa preservação, 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:

$$DOP = \frac{Fe_{py}}{Fe_T} \quad (2)$$

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:

$$Fe_{py} = S_{py} \times \frac{\text{peso atom. Fe}}{2 \times \text{peso atom. S}} \quad (3)$$

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

$$S_{py} = S_T - S_{org} \quad (4)$$

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

$$S_{py} = S_T - (0,2 \times COT) \quad (5)$$

O ambiente aeróbico, seja óxico ou subóxico, apresenta valores de DOP abaixo de 0,3, conforme observado nos níveis 01, 02, 03, 06 e 07 (Figura 15). Os níveis 11 e 12 são compatíveis a condições inóspitas (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 euxinia (Algeo & Maynard 2008, Lyons & Severmann 2006). Desta forma, com base o DOP intermediário, os níveis 04, 05, 08 e 13 são relacionados a ambiente restrito.

A figura 16 mostra a relação entre DOP e COT. Juntos, 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). Todavia, o diagrama mostra variações de valores em diferentes escalas ao longo dos níveis, não apresenta enriquecimento nas mesmas proporções de DOP e COT.

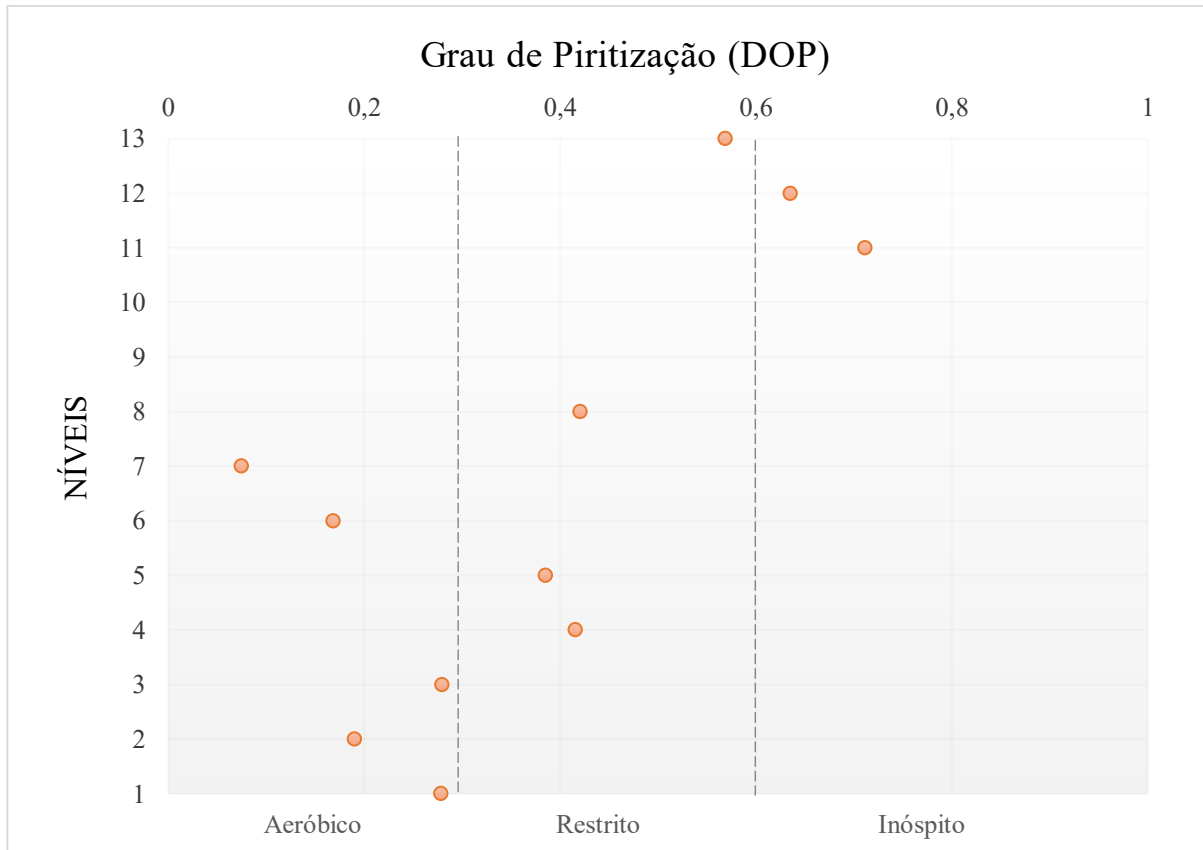


Figura 15 – Grau de Piritização (DOP) aplicado a limites entre ambientes das amostras analisadas, segundo Algeo & Maynard (2008).

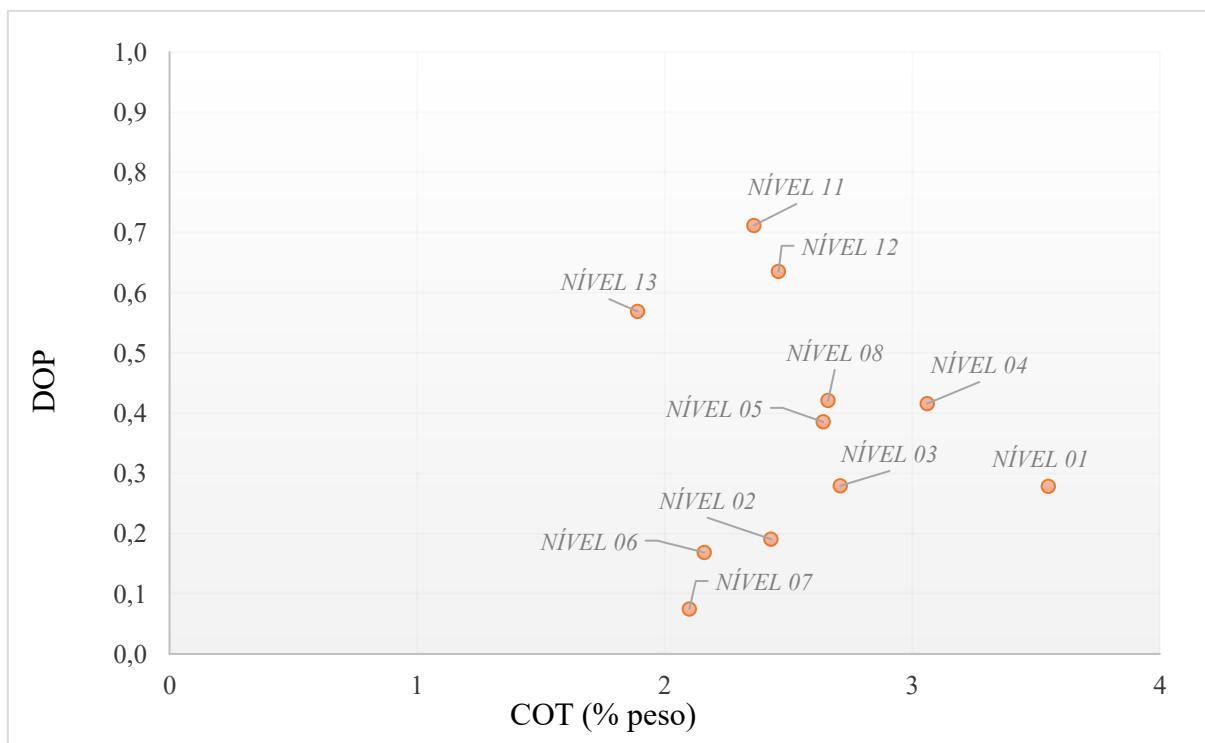


Figura 16 – Relação entre Grau de Piritização (DOP) e Carbono Orgânico Total (COT) para as amostras estudadas.

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-Diaz & 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). No diagrama ternário Fe-S-C, proposto por Dean & Arthur (1989), o enxofre é identificado como fator limitante para a formação da pirita (Ver ANEXO B), onde as amostras utilizadas no diagrama para identificação da Linha da Pirita indicam que todo o conteúdo de ferro e enxofre estão fixados como pirita ao se ter a relação $S/Fe = 1,15$ (Dean & Arthur 1989). As amostras que obtiverem magnitudes superiores a esse valor ($S/Fe > 1,15$), acima da Linha da Pirita, não possuem relação com o enxofre da pirita, assim como observado nos níveis 04, 05, 08, 11, 12, e 13 (Figura 17). Isso indica que a principal fonte do enxofre vem na forma de sulfatos ou como enxofre orgânico.

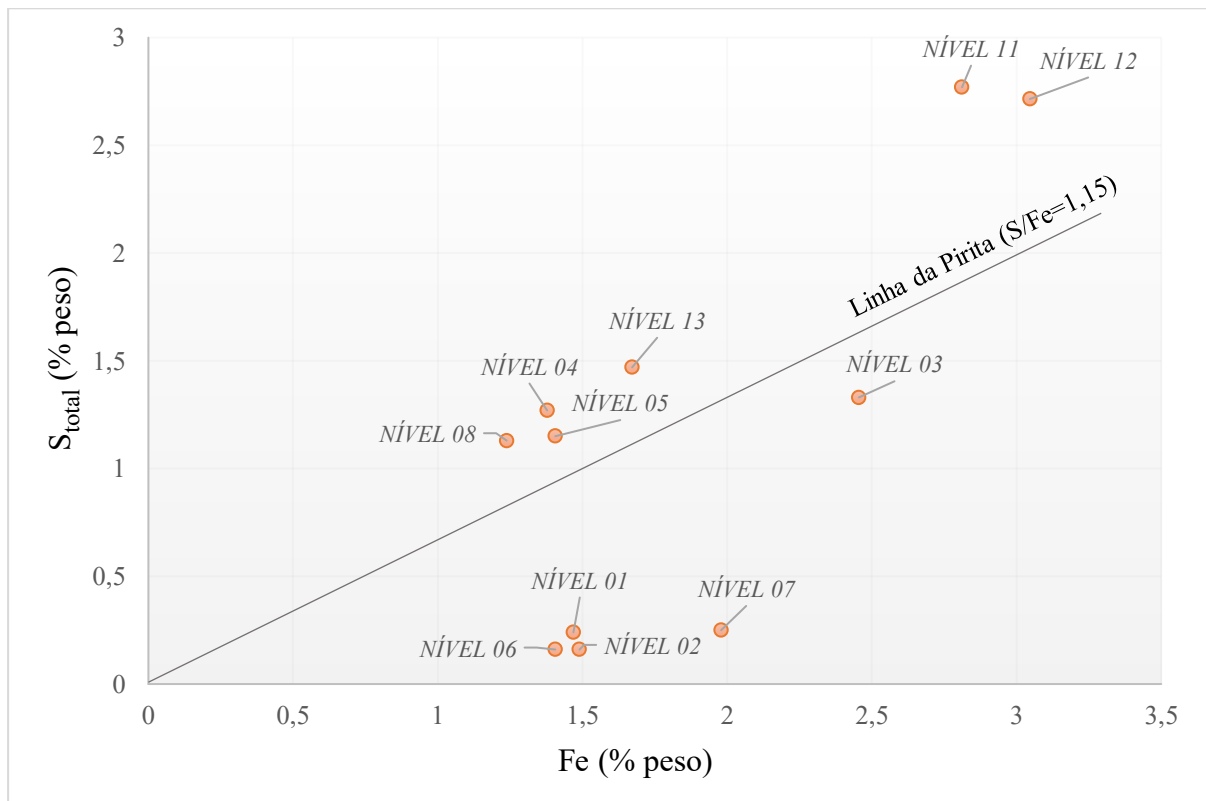


Figura 17 – Diagrama S-Fe aplicado aos dados de cada nível de folhelho, contendo como referência a Linha da Pirita proposta a partir de Dean & Arthur (1989).

A razão Fe_T/Al é utilizada como parâmetro na identificação das condições de paleoredox do ambiente, onde o Fe_T não depende dos valores de DOP. Valores inferior 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, todos os folhelhos apresentaram razão $Fe_T/Al > 0,5$ (Figura 18), indicando anoxia relacionada a fase de sedimentação dessas rochas.

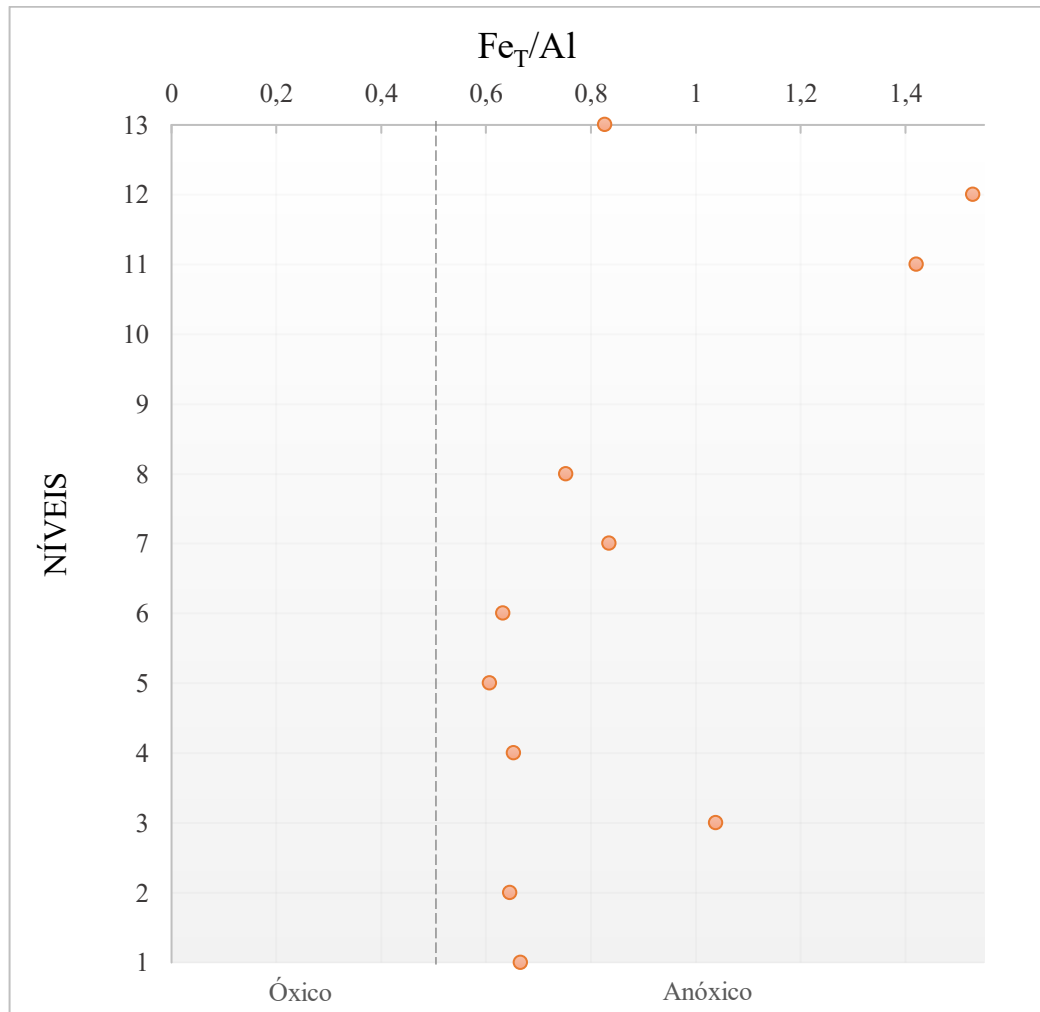


Figura 18 – Razão Fe_T/Al para distinguir graus variados de oxigenação durante deposição dos folhelhos negros do Membro Assistência.

Além do uso da razão Fe_T/Al para caracterizar o grau de variação de oxigenação das águas de fundo, a correlação deste parâmetro acompanhado de teores de COT e DOP, podem melhor assegurar a interpretação sobre as condições paleoredox. Altos valores relacionados de Fe_T/Al e DOP são fortes indicativos de ambiente anóxico. Neste caso, valores de DOP acima de 0,6 indicam que se trata de um ambiente euxínico. Baixos valores de ambos os parâmetros, acompanhados de baixo COT, indicam deposição em meio a condições aeróbicas.

6 CORRELAÇÃO PALEOAMBIENTAL ENTRE REGIÕES SETENTRIONAL E MERIDIONAL DA BACIA DO PARANÁ

Em todos os testemunhos estudados por Goldberg & Humayun (2016), a maioria dos oligoelementos possuem Fator de Enriquecimento inferior a 1 estando empobrecidos em relação ao folhelho médio (ANEXO C e D). A exceção são U e Mo, que estão enriquecidos principalmente no poço HV-44 (ANEXO E). Dentre todos os testemunhos, aqueles do poço HV-44 são os mais ricos em conteúdo orgânico, e apresentam enriquecimento em elementos como U e Mo que sugerem condições totalmente anóxicas durante deposição dos sedimentos.

Nos níveis de folhelhos ao norte da bacia, os elementos V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e U apresentam FE, em sua maioria, acima de 1, indicando enriquecimento em relação ao folhelho médio (APÊNDICE B). Momentos em que há enriquecimento dos elementos Cu e Zn, entende-se que houve associação da matéria orgânica nos sedimentos que, acompanhados de maiores enriquecimentos de Mo, U e V, indicam mudança na água de fundo para condições anóxico-euxínica. Níveis com FE próximos a 1, tendem indicar possível aumento de oxigenação na água durante sua deposição, representando pequenos e pontuais pulsos subóxicos em meio a um ambiente restrito.

A concentração de Cu e a razão Cu/Mo nas amostras a sul da Bacia do Paraná, mostra uma covariação positiva (ANEXO F), sugerindo que o enriquecimento nestes elementos, sensíveis a redox, foi devido ao aumento do fluxo orgânico em vez da anoxia da água, uma vez que a concentração de Mo é aproximadamente constante. Ao norte da bacia, a covariação positiva entre a relação Cu e Cu/Mo, associado a menores concentrações de Mo, supera a da porção sul, sugerindo um ambiente anóxico relacionado a uma maior paleoprodutividade.

Comparado a ambientes marinhos anóxicos modernos (ANEXO A), a Formação Irati apresenta baixas concentrações de Mo, tanto na porção setentrional quanto na meridional da bacia. Isso implica em ambiente deposicional com limitação em Mo. Contudo, os altos teores de COT associados aos baixos de Mo no furo HV-44 (ANEXO G) são explicados pela presença de uma coluna d'água fortemente anóxico (Goldberg & Humayun 2016). Os valores de Mo/COT obtidos para a maioria das amostras dos testemunhos selecionados (ANEXO H) são inferiores a 15, assim como para cada nível analisado neste estudo. Logo, ambas as regiões representam deposição em condições fortemente restritas e sulfídicas.

A maioria das amostras dos testemunhos CA-53, CA-79 e CA-87 possuem baixos valores de DOP (<0,3), além de baixos teores de COT (ANEXO I), sugerindo relação com

condições aeróbicas no ambiente deposicional. O mesmo se aplica ao norte da bacia, nos níveis 01, 02, 03, 06 e 07. A maioria das amostras de testemunhos do furo HV-44, e apenas uma amostra do furo CA-87, mostram valores de DOP acima de 0,3, sugerindo restrições de oxigênio e, algumas poucas amostras, condições inóspitas ($DOP > 0,6$). Níveis com condições restritas e inóspitas também são registradas nos folhelhos na porção setentrional da bacia. Contudo, os valores de COT para todos os níveis são relativamente mais altos do que os observados nos furos CA-53, CA-79 e CA-87 ao sul da bacia. Com isso, interpreta-se que, ainda que houvesse indícios de oxigenação em algumas amostras da porção norte, o ambiente permanecia restrito, havendo pulsos aeróbicos em meio aos ciclos de deposição desses folhelhos.

Para amostras de maior conteúdo de COT do poço HV-44, o DOP é aproximadamente constante com quantidades variáveis de matéria orgânica (ANEXO J), enquanto nos níveis de folhelhos setentrionais não se observa uma clara relação entre COT e DOP. Todos os dados de S_T e Fe_T do HV-44 se destacam por se posicionar ligeiramente abaixo da Linha da Pirita no Diagrama $S_T \times Fe_T$ (ANEXO K). Essas características apontam um ambiente com limitação de ferro. Os níveis de folhelhos ao norte da bacia apresentaram magnitudes variadas em relação a razão S/Fe, alguns ultrapassando a Linha da Pirita (níveis 04, 05, 08, 11, 12, e 13). Com isso, entende-se que a formação da pirita estava vinculada ao enxofre orgânico, onde os microrganismos fazem uso da matéria orgânica como substrato para seu crescimento.

As razões Fe_T/Al para a Formação Irati são variáveis nas amostras dos diferentes testemunhos estudados (ANEXO L), onde grande parte dos dados do poço CA-53 apresenta valores que sugerem condições predominantemente subóxicas. No poço CA-79, os valores atestam graus variados de oxigenação entre condições óxicas e subóxicas, enquanto as amostras do poço CA-87 indicam condições subóxicas a anóxicas. Por sua vez, as amostras do poço HV-44 caracterizam um ambiente predominantemente anóxico, havendo, subordinadamente, folhelhos com indicativo de condições euxínicas. Os folhelhos da porção norte possuem valores da razão Fe_T/Al acima de 0,5, o que evidencia um ambiente predominantemente anóxico.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos parâmetros aplicados aos folhelhos negros de idade permiana da Formação Irati, conclui-se que o limite de oxirredução durante sua sedimentação estava preferencialmente localizado na interface água sedimento. Fatores de enriquecimento sugerem pequenas semelhanças ao folhelho médio padrão, havendo divergência apenas em níveis de folhelho ricos em matéria orgânica. Enriquecimento nos elementos U e Mo nessas rochas sugere condições anóxicas desenvolvidas durante a deposição de algumas camadas, com águas de fundo anóxicas a sulfídicas. A restrição de oxigênio também é sugerida a partir da relação Mo e COT, onde condições anóxicas não se mostravam permanentes.

Graus variáveis de oxigenação foram identificados em toda a extensão da bacia, ao que se concluiu pela ocorrência de pulsos óxicos a subóxico em ambas as regiões, uma vez que é registrado anoxia no ambiente. As condições inóspitas, relacionadas a eventos de euxinia, identificadas a partir de parâmetros como DOP e Fe_T/Al foram atingidas apenas algumas vezes durante a deposição da Formação Irati, sendo responsáveis pela formação dos intervalos mais ricos em matéria orgânica.

As intermitentes condições anóxicas na formação também foram comprovadas por meio dos indicadores sedimentológicos de oxigenação, ao que foi correlacionado a provável ação de tempestades segundo Araújo *et al.* (2004 *apud* Goldberg & Humayun 2016). Ao ser fixado junto ao enxofre na formação da pirita, o ferro passou a ser limitado. A limitação de ferro descrita, foi interpretada como resultado do enxofre, fator limitante para a formação da pirita. O fator limitante para a formação da pirita neste ambiente é a matéria orgânica, uma vez que esta seria a principal fonte do enxofre.

A origem da anoxia da água de fundo foi interpretada a partir da correlação positiva entre as concentrações de Cu e Cu/Mo, sendo impulsionada provavelmente pelo aumento do fluxo orgânico, levando ao acúmulo de lamas orgânicas na sedimentação da Formação Irati.

Em diferentes pontos observados da Bacia do Paraná, os folhelhos permianos do Membro Assistência da Formação Irati são heterogêneos. Seus variados dados obtidos ao sul nos testemunhos dos poços CA-53, CA-79 e CA-87 sugerem que a Formação Irati possui uma espessura significativa de rochas com menos de 1% de carbono orgânico, representando sedimentação normal de fundo na bacia. Apenas o furo HV-44 possui folhelhos negros com porcentagens de COT acima de 1%, caracterizando bom a excelente potencial gerador na

maioria de suas amostras. Para os níveis analisados na porção norte, expressos no Apêndice A, todos possuem COT acima de 1%, com potencial gerador bom a muito bom.

Um alto escoamento continental poderia ser introduzido como ocorrência para uma provável ressurgência costeira, onde se tem alta produtividade primária associada ao acúmulo dos sedimentos, uma vez que boa parte da bacia estava sujeita a baixas taxas de sedimentação. Um ambiente como um golfo (Lavina 1991 *apud* Milani *et al.* 2006) limita a circulação e favorece a estratificação das águas, resultando em águas profundas mais densas e com maior salinidade. O pobre registro fóssil pode indicar que alta salinidade foi desfavorável para permanência de organismos sensíveis, o que explicaria a matéria orgânica ter componentes terrestres (Milani *et al.* 2006).

O acúmulo dos folhelhos negros do Membro Assistência se deu principalmente pelo aumento da matéria orgânica nos sedimentos a partir da contribuição de nutrientes do entorno da bacia. O aumento da paleoprodutividade na coluna d'água, mesmo não sendo o principal fator para a formação de folhelhos negro, resultou nas condições anóxicas registradas na Formação Irati da Bacia do Paraná.

REFERÊNCIAS

- Aidar E., Gaeta S. A., Giancesella-Galvão S. M. F., Kutner M. B. B., Teixeira C. 1993. Ecossistema costeiro subtropical: nutrientes dissolvidos, fitoplâncton e clorofila- α e suas relações com as condições oceanográficas na região de Ubatuba, SP. *Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo*, **10**: 9-43.
- Algeo T. J. & Lyons T. W. 2006. Mo–total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, **21**: PA1016.
- Algeo T. J. & Maynard J. B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, **206** (3–4): 289–318.
- 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.
- Algeo T. J. & Tribovillard N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology*, **268** (3–4): 211–225.
- Amaral S. E. 1967. *Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Irati, no Estado de São Paulo*. PhD Theses, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 136 p.
- Araújo C. C., Yamamoto J. K., Rostirolla S. P. 2006. Arenitos asfálticos na Bacia do Paraná: estudo das ocorrências no Alto Estrutural de Anhembi. *Boletim de geociências da Petrobrás*, **14** (1):47-70.
- Araújo L. M. 2001. *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica nas Sequências Depositionais Irati*. PhD Theses, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 307 p.
- Arthur M. A. Dean W. E., Zachos J. C., Kaminski M., Hagerty Rieg S., Elmstrom K. 1989. Geochemical expression of early diagenesis in middle eocene-lower oligocene pelagic sediments in the southern Labrador Sea, SITE 647, ODP LEG 105. *Scientific Results*, **105**: 111-135.
- 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.
- Brito I. M. & Bertini R. J. 1982. Estratigrafia da bacia do Paraná – III. O Grupo Passa Dois. In: Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro. *Anais [...]* v. 54: 56-81.
- Calvert S. E. & Pedersen T. F. 2007. Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application. In: Marcel C. H. & Vernal A. (ed.). *Paleoceanography of the Late Cenozoic*. New York, Elsevier p. 567-644.
- Collares G. C. 2015. *Perfil estratigráfico da Formação Irati nas jazidas de Santa Terezinha, Chico Lomã e Morungava no estado do Rio Grande do Sul – avaliação preliminar do potencial de gás de folhelho na região*. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 65 p.

- Costa C. O. 2017. *Estimativa do teor de Carbono Orgânico Total das rochas geradoras de petróleo em poços da Bacia do Recôncavo por meio da perfilagem geofísica*. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 52 p.
- Costa G. E. 2015. *Fácies sedimentares e composição de folhelhos da Formação Irati (eopermiano) da Bacia do Paraná na região de Bom Retiro, leste de Santa Catarina*. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Geociências, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 67 p.
- Dean W. E. & Arthur M. A. 1989. Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences I: cretaceous western interior seaway. *American Journal of Science*, **289**: 708-743.
- Diduch A. P. 2011. *Descrição de crustacea registrado na Formação Irati, permiano superior, Bacia do Paraná*. Monografia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 1–52.
- Goldberg K. & Humayun M. 2016. Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, **46** (3): 377–393.
- Hachiro J. 1996. *O Subgrupo Irati (neopermiano) da Bacia do Paraná*. PhD Theses, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 248 p.
- Hasui Y., Carneiro C. D. R., Almeida F. F. M., Bartorelli A. (ed). 2012. *Geologia do Brasil*. São Paulo, Editora Beca, p. 374-393.
- Huerta-Diaz M. A. & Morse J. W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** (7): 2681–2702.
- Jones B. & Manning D. A. C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, **111** (1–4): 111–129.
- Lages L. C. 2004. *A Formação Irati (Grupo Passa Dois, permiano, Bacia do Paraná) no furo de sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR)*. MS Dissertation, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 129 p.
- Lézin C., Andreu B., Pellenard P., Bouchez J. L., Emmanuel, L., Fauré P., Landrein, P. 2013. Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. *Chemical Geology*, **341**: 1–15.
- Loutfi I. S. 2011. *Caracterização geológica da ocorrência de óleo na Formação Rio Bonito associada a um modelo não convencional de geração*. MS Dissertation, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 148 p.
- 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.
- Maraschin A. J. & Ramos A. S. 2015. Breve abordagem históricas o potencial energético dos folhelhos da Formação Irati (Bacia do Paraná) no estado do Rio Grande do Sul. *Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre, **25**: 174–183.
- Martinez-Ruiz F., Kastner M., Gallego-Torres D., Rodrigo-Gámiz M., Nieto-Moreno V., Ortega-Huertas M. 2015. Paleoclimate and paleoceanography over the past 20,000yr in the Mediterranean Sea Basins as indicated by sediment elemental proxies. *Quaternary Science Reviews*, **107**: 25–46.
- Mendes E. T., Fulfaro V. J., Amaral S. E., Landim P. M. B. 1966. A Formação Irati (permiano) e fácies associadas. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, **15** (3): 23-43.

- Milani E. J., França A. B., Schneider R. L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **8** (1): 69-82.
- Milani E. J. & Ramos V. A. 1998. Orogenias paleozoicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, **28** (4): 473-484.
- Milani E. J. & Thomaz Filho A. 2000. *Sedimentary Basins of the South America*. In: Cordani Umberto G. et al. *Tectonic Evolution of South America*, Rio de Janeiro, IGC, p. 389-449.
- Milani E. J., França A. B., Medeiros R. Á. 2006. Roteiros Geológicos Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do a Bacia do Paraná arcabouço regional e evolução. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15** (1): 135-162.
- Milani E. J., Rangel H. D., Bueno G. C., Stica J. M., Winter W. R., Caixeta J. M., Pessoa Neto O. C. 2007. Bacias Sedimentares Brasileiras - Cartas Estratigráficas. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15** (2): 183-205.
- Milani E. J., Melo J. H. G., Souza P. A., Fernandes, L. A., França, A. B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15** (2): 265-287.
- Morford J. L., Emerson S. R., Breckel E. J., Kim, S. H. 2005. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (21): 5021-5032.
- 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*: Tulsa, Okla, p. 93-117. (American Association of Petroleum Geologists Memoir, **60**).
- Petri S. & Fulfaro J. V. (ed.). 1983. *Geologia do Brasil*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP), p. 134-136.
- Piper D. Z. & Calvert S. E. 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews*, **95**: 63-96.
- Rabe C. 2003. *Estudo Experimental da Interação Folhelho-Fluido Através de Ensaio de Imersão*. PhD Theses, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 263 p.
- 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.
- Roychoudhury A. N., Kostka J. E., Cappellen P. V. 2003. Pyritization: a palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **57**: 1183-1193.
- Sageman B. B., Murphy A. E., Werne J. P., Ver Straeten C. A., Hollander D. J., Lyons T. W. 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, **195**: 229-273.
- Santos R. V., Souza P. A., Alvarenga C. J. S., Dantas E. L., Pimentel M. M., Oliveira C. G., Araújo L. M. 2006. Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, **9** (4): 456-463.

- Schneider R. L., Mühlmann H., Tommasi E., Medeiros R. A., Daemon R. F., Nogueira A. A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. *In: 28º Congresso Brasileiro de Geologia*, 1974, Porto Alegre. *Anais [...]*. Porto Alegre, **1**: 41-65.
- Shen J., Shoopfer S. D., Feng Q., Zhou L., Yu J., Song H., Wei H., Algeo T. J. 2015. Marine productivity changes during the end-Permian crisis and Early Triassic recovery. *Earth-Science Reviews*, **149**: 136–162.
- Souza M. C. 2012. *Litofácies, geoquímica inorgânica e quimioestratigrafia das rochas carbonáticas do Membro Assistência da Formação Irati - Permiano da Bacia do Paraná*. MS Dissertation, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 229 p.
- Teixeira C. A. S. 2014. *Evolução Térmica e Paleofluidos dos folhelhos da Formação Serra Alta na borda leste da Bacia do Paraná*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 82 p.
- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyon T., Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, **232**: 12–32.
- Tribovillard N., Bout-Roumazelles V., Algeo T., Lyons T. W., Sionneau T., Montero-Serrano J. C., Riboulleau A. Baudin F. 2008. Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. *Marine Geology*, **254**: 62-72.
- Tribovillard N., Desprairies A., Lallier-Vergès E., Bertrand P., Moureau N., Ramdani A., Ramanampisoa L. 1994. Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **108**: 165–181.
- Tribovillard N., Lyons T. W., Riboulleau A., Bout-Roumazelles V. 2008. A possible capture of molybdenum during early diagenesis of dysoxic sediments. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, **179** (1): 3–12.
- Tyson R. V. (ed.). 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. London, Chapman & Hall, p. 615.
- Tyson R. V. & Pearson T. H. 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview. *Geological Society Special Publication*, **58**: 1–24.
- Valdés J., Sifeddine A., Boussafir M., Ortlieb L. 2014. Redox conditions in a coastal zone of the Humboldt system (Mejillones, 23° S). Influence on the preservation of redox-sensitive metals. *Journal of Geochemical Exploration*, **140**: 1–10.
- Wedepohl K. H. 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, **8**: 307–333.
- Werne J. P., Lyons T. W., Hollander D. J., Formolo M. J., Damsté J. S. S. 2003. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical Geology*, **195**: 159–179.
- Zalán P. V., Conceição J. C. J., Vieira I. S., Astolfi M. A. M., Appi V. T., Zanotto O. A. 1987. A divisão Tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, **17** (3): 242–252.
- Zeng S., Wang J., Fu X., Chen W., Feng X., Wang D., Song C., Wang S. 2015. Geochemical characteristics, redox conditions, and organic matter accumulation of marine oil shale from the Changliang Mountain area, northern Tibet, China. *Marine and Petroleum Geology*, **64**: 203–221.

Zhao S. Z., Li Y., Min H., Wang T., Nie Z., Zhao Z., Qi J., Wang J., Wu, J. 2019. Development of upwelling during the sedimentary period of the organic-rich shales in the Wufeng and Longmaxi formations of the upper Yangtze region and its impact on organic matter enrichment. *Journal of Marine Science and Engineering*, **7** (4): 1–17.

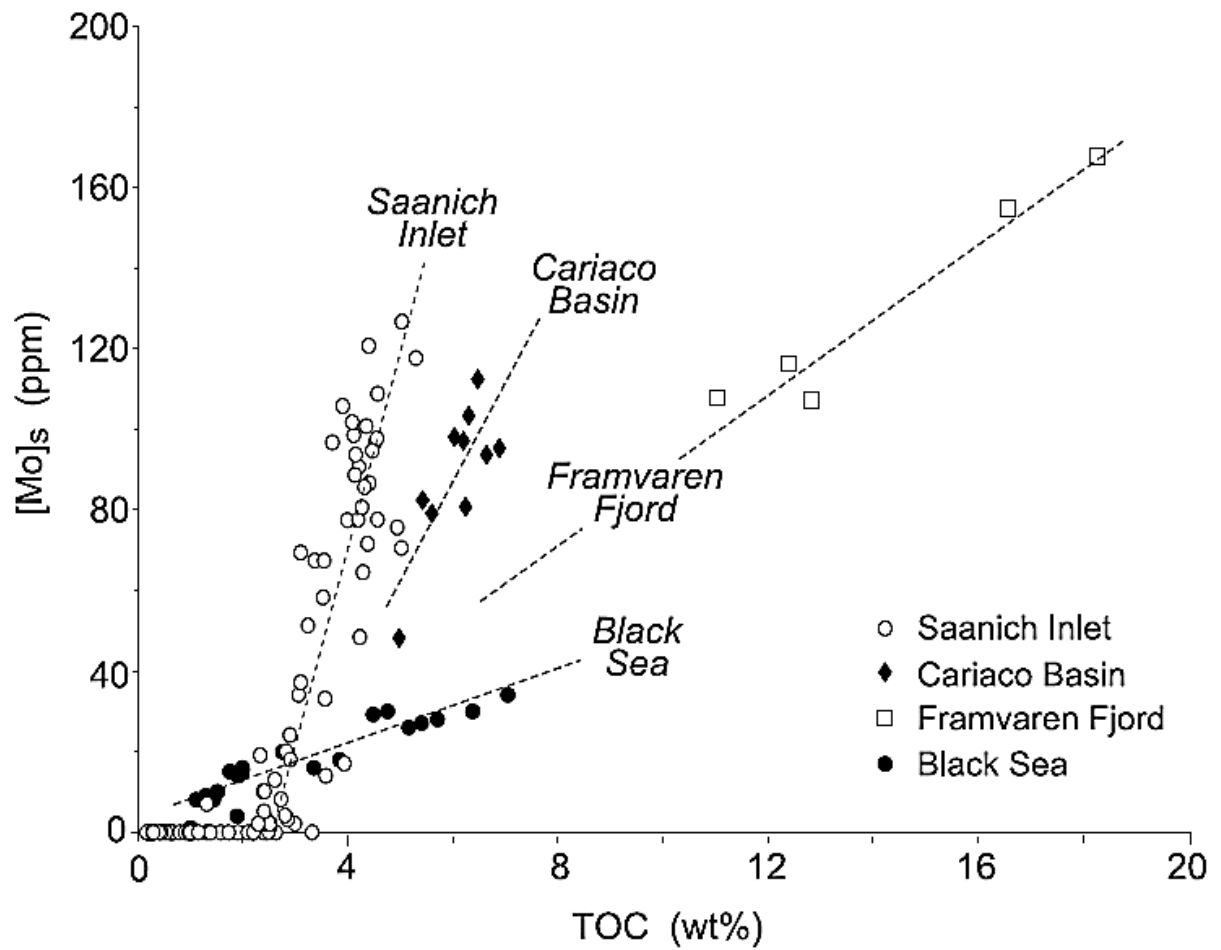
APÊNDICE A – Dados geoquímicos obtidos a partir das análises laboratoriais dos folhelhos negros em % peso de elementos maiores e seus concentrados, contendo Enxofre Total (S_T), Carbono Orgânico Total (COT), Grau de Piritização (DOP) e razão Fe_T/Al .

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	S _T	COT	DOP	Fe _T /Al
<i>NÍVEL 13</i>	51,11	0,22	3,82	2,39	0,03	19,14	1,21	0,06	0,34	0,09	0,13	2,02	1,67	0,02	11,54	0,86	1,47	1,89	0,57	0,83
<i>NÍVEL 12</i>	46,56	0,24	3,77	4,36	0,07	18,94	1,25	0,05	0,36	0,13	0,14	1,99	3,05	0,05	11,42	0,89	2,71	2,46	0,64	1,53
<i>NÍVEL 11</i>	46,74	0,2	3,74	4,02	0,06	19,11	1,29	0,04	0,34	0,12	0,12	1,98	2,81	0,05	11,52	0,92	2,77	2,36	0,71	1,42
<i>NÍVEL 10</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>NÍVEL 09</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>NÍVEL 08</i>	51,46	0,16	3,11	1,77	0,03	22,06	0,96	0,05	0,28	0,1	0,10	1,65	1,24	0,02	13,30	0,69	1,13	2,66	0,42	0,75
<i>NÍVEL 07</i>	51,87	0,31	4,48	2,83	0,04	18,89	0,85	0,09	0,44	0,12	0,19	2,37	1,98	0,03	11,39	0,61	0,25	2,1	0,07	0,83
<i>NÍVEL 06</i>	52,77	0,24	4,2	2,01	0,04	19,1	0,99	0,05	0,41	0,11	0,14	2,22	1,41	0,03	11,52	0,71	0,16	2,16	0,17	0,63
<i>NÍVEL 05</i>	49,45	0,25	4,38	2,01	0,03	19,69	1,15	0,09	0,37	0,1	0,15	2,32	1,41	0,02	11,87	0,82	1,15	2,64	0,39	0,61
<i>NÍVEL 04</i>	50,87	0,22	3,99	1,97	0,03	19,1	1,09	0,04	0,39	0,1	0,13	2,11	1,38	0,02	11,52	0,78	1,27	3,06	0,42	0,65
<i>NÍVEL 03</i>	47,11	0,26	4,47	3,51	0,08	19,01	2,49	0,3	0,37	0,09	0,16	2,37	2,46	0,06	11,46	1,78	1,33	2,71	0,28	1,04
<i>NÍVEL 02</i>	53,14	0,26	4,36	2,13	0,05	18,12	1,17	0,04	0,44	0,11	0,16	2,31	1,49	0,04	10,93	0,84	0,16	2,43	0,19	0,65
<i>NÍVEL 01</i>	51,3	0,24	4,17	2,1	0,05	18,04	2,08	0,04	0,4	0,1	0,14	2,21	1,47	0,04	10,88	1,49	0,24	3,55	0,28	0,67

APÊNDICE B – Elementos traço (ppm) acompanhados do Fator de Enriquecimento (FE) dos principais elementos sensíveis ao redox assumidos neste trabalho, e razões Cu/Mo e Mo/COT.

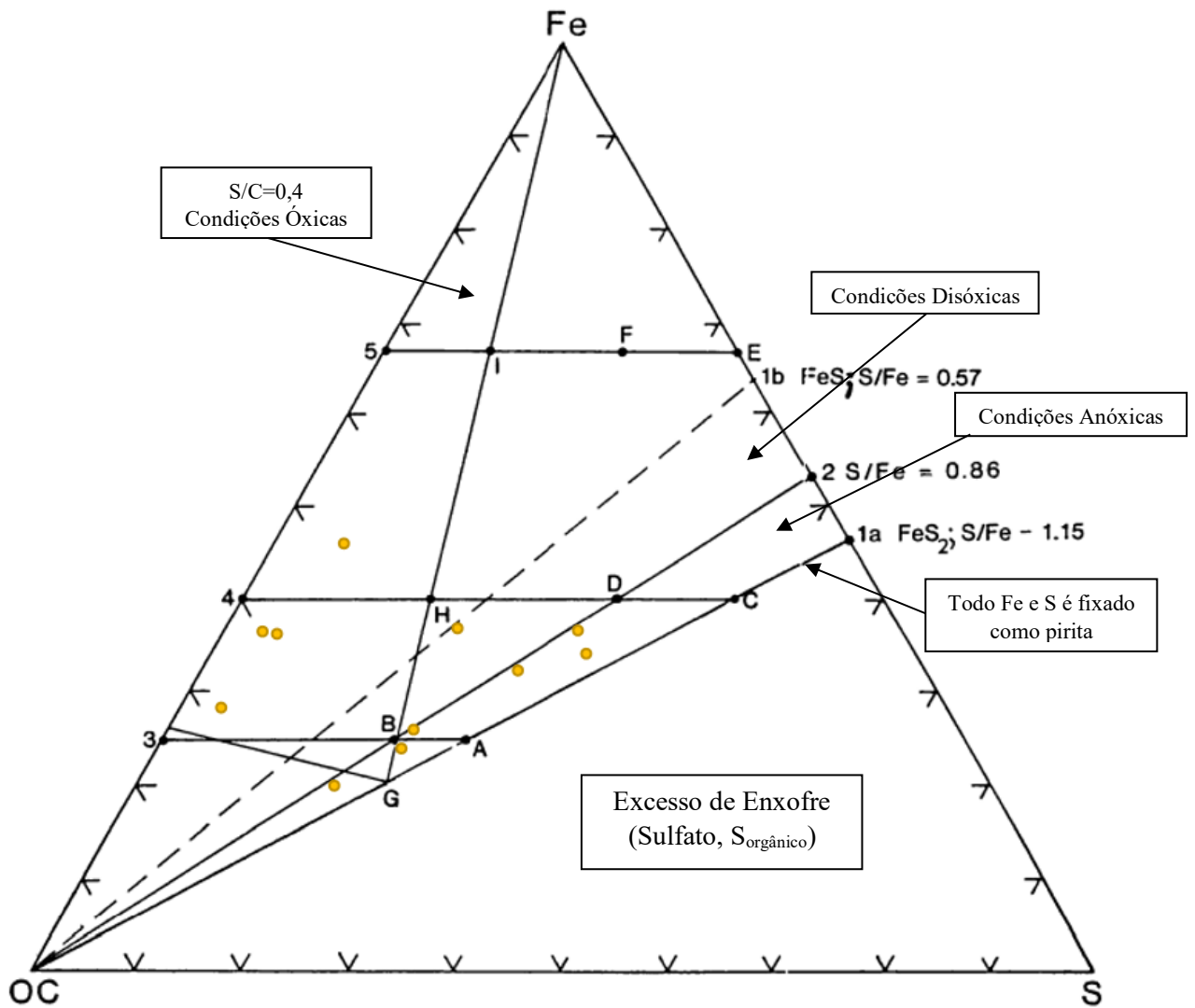
Amostra	Ba	As	Zr	Pb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	U	FE_V	FE_{Cr}	FE_{Co}	FE_{Ni}	FE_{Cu}	FE_{Zn}	FE_{Mo}	FE_U	Cu/Mo	Mo/CO (x10⁻⁴)	
NÍVEL 13	75	11,5	89,5	4,3	46	20,53	11,7	<20	43	38	0,4	2,1	1,56	1,00	2,71	1,29	4,20	1,76	1,35	3,08	107,50	0,21	
NÍVEL 12	63,5	15,5	97,15	11,5	35	20,53	11,9	<20	194,5	123,5	0,95	2,75	1,20	1,02	2,79	1,31	19,28	5,80	3,26	4,09	204,74	0,39	
NÍVEL 11	58	15,8	74,4	5,4	32	13,68	11,7	<20	50,1	42	0,6	2,5	1,11	0,68	2,77	1,32	5,00	1,99	2,07	3,74	83,50	0,25	
NÍVEL 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NÍVEL 09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NÍVEL 08	51	13,8	56,3	3,7	49	13,68	7,9	<20	40	35	0,3	1,9	2,04	0,82	2,25	1,59	4,80	1,99	1,25	3,42	133,33	0,11	
NÍVEL 07	81	8,9	139,9	15,5	58	27,37	10,5	<20	230,3	144	0,5	3,5	1,67	1,14	2,07	1,10	19,19	5,68	1,44	4,37	460,60	0,24	
NÍVEL 06	108	12,6	97,2	5,4	50	20,53	12,3	<20	31,2	28	0,4	2,5	1,54	0,91	2,59	1,18	2,77	1,18	1,23	3,33	78,00	0,19	
NÍVEL 05	134	28,5	97,95	4,95	61	23,95	10,9	<20	40,4	38	1,2	3,05	1,80	1,02	2,20	1,13	3,44	1,53	3,54	3,90	33,67	0,45	
NÍVEL 04	72	31	91,3	5,6	73	27,37	10,1	<20	57,1	49	1,9	4	2,36	1,28	2,24	1,24	5,34	2,17	6,15	5,61	30,05	0,62	
NÍVEL 03	67	24,4	91,9	14,8	43	27,37	14,5	22	284,8	179	0,6	2,4	1,24	1,14	2,87	1,11	23,78	7,08	1,73	3,01	474,67	0,22	
NÍVEL 02	164	11,9	128,6	6,8	52	34,21	17,7	<20	32,7	33	0,3	2,5	1,54	1,46	3,59	1,13	2,80	1,34	0,89	3,21	109,00	0,12	
NÍVEL 01	70	16,2	110,9	5,4	64	34,21	8	<20	24,8	29	0,4	2,8	1,98	1,53	1,70	1,18	2,22	1,23	1,24	3,76	62,00	0,11	

ANEXO A – Dados da relação Mo e COT analisados para ambientes modernos de bacias anóxicas, onde a regressão do conjunto de dados de cada é representada por linhas tracejadas.



Fonte: Algeo & Lyon (2006).

ANEXO B – Diagrama Ternário C-Fe-S mostrando as linhas constantes das principais razões, incluindo a Linha da Pirita. Os pontos em destaque se referem as amostras estudadas ao norte da bacia.



Fonte: Adaptado de Dean & Arthur (1989).

ANEXO C – Elementos Maiores, Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S_T), Grau de Piritização (DOP), razão Fe_T/Al e Isótopos de C de amostras da porção Sul da Formação Irati.

Amostra		Ti	Al	Ca	Mg	Fe	Mn	TOC	S _T	DOP	Fe _T /Al	δ ¹³ C (‰)
Furo	metros											
CA-53	261,7	0,4	7,94	0,68	1,29	3,21	0,04	0,53	0,24	0,07	0,4	
	271,4	0,4	7,6	0,1	1,26	3,62	0,04	0,66	0,24	0,06	0,48	
	276,3	0,44	8	0,81	1,13	3,13	0,04	0,78	0,089	0,02	0,39	
	291,5	0,41	7,34	1,71	0,93	2,06	0,14	0,42	0,086	0,04	0,28	-22,53
	294,7	0,42	6,47	0,59	1,4	2,85	0,1	0,5	0,044	0,01	0,44	-22,55
	298,6	0,47	7,49	0,6	1,46	4,74	0,1	1,61	0,45	0,08	0,63	
CA-79	595,3	0,46	7,07	1,44	2,93	3,89	0,17	0,29	0,3	0,07	0,55	-23,67
	636,1	0,45	7,93	0,59	1,51	3,92	0,09	0,39	0,45	0,1	0,49	-22,59
	681,4	0,35	6,71	0,62	0,93	2,49	0,05	0,52	0,3	0,11	0,37	
	685,5	0,4	7,26	0,86	1,07	2,03	0,11	0,31	0,14	0,06	0,28	-21,61
	694,7	0,34	6,07	0,44	0,85	2,44	0,04	0,55	0,32	0,11	0,4	
	698,3	0,4	7,28	0,49	1,09	2,72	0,05	0,59	0,41	0,13	0,37	
	723,6	0,46	8,21	0,55	1,16	3,38	0,04	1,25	0,63	0,16	0,41	
	728,5	0,5	6,94	0,68	0,89	2,82	0,07	0,36	0,12	0,04	0,41	-23,5
730,5	0,48	7,46	0,59	0,9	2,8	0,03	0,33	0,14	0,04	0,38		
CA-87	437,5	0,39	6,29	3,26	2,2	2,65	0,19	0,18	0	0	0,42	-22,62
	489,6	0,43	7,59	0,8	1,39	3,96	0,11	0,43	0,23	0,05	0,52	-23
	500	0,27	5,63	0,46	0,72	2,41	0,04	0,54	0,64	0,23	0,43	
	507	0,36	7,81	0,68	1,55	4,73	0,06	0,41	0,44	0,08	0,61	
	512	0,41	7,57	0,62	1,29	3,31	0,04	0,64	0,46	0,12	0,44	
	516	0,39	7,28	0,67	1,84	5,2	0,05	0,75	1,09	0,18	0,71	
520,2	0,4	6,65	0,85	1,35	3,38	0,09	0,59	2,18	0,56	0,51	-22,62	
HV-44	232	0,45	8,02	1,18	1,25	3,17	0,04	0,72	0,18	0,05	0,4	
	233	0,36	6,99	0,58	1,21	4,47	0,03	3,81	2,65	0,52	0,64	
	234	0,35	7,1	1,08	1	3,72	0,03	7,03	1,9	0,44	0,52	
	235	0,39	6,41	1,01	1,01	4,78	0,05	4,28	2,65	0,48	0,75	
	236	0,27	7,83	1,38	1,05	2,5	0,03	2,85	1,68	0,59	0,32	
	238	0,32	6,16	2,16	0,89	4,41	0,04	1,02	2,56	0,51	0,72	
	249,6	0,39	8,29	1,37	1,44	3,33	0,04	0,47	0,65	0,17	0,4	
	250,8	0,42	7,9	0,8	1,32	3,75	0,04	3,07	1,74	0,4	0,47	
	252	0,42	7,8	0,92	1,29	3,76	0,06	0,65	1,24	0,29	0,48	
	253,2	0,39	7,47	1,01	1,33	4,46	0,04	1,56	2,38	0,46	0,6	
	253,6	0,33	5,88	0,92	1,02	7,1	0,03	6,17	4,05	0,5	1,21	
	254	0,28	5,37	0,97	0,91	6	0,03	9,46	4,75	0,69	1,12	
	254,8	0,32	7,43	1,21	1,36	4,72	0,05	1,91	3,65	0,67	0,64	
	255,2	0,28	5,47	0,8	0,81	5,35	0,03	13	4,37	0,71	0,98	
	255,6	0,36	6,76	0,44	1,18	4,2	0,05	10,1	3,28	0,68	0,62	
	256	0,37	5,68	0,56	0,91	5,01	0,04	2,9	6,65	1	0,88	
	256,8	0,35	6,06	0,62	0,97	4,61	0,05	8,12	4,05	0,77	0,76	
	257,6	0,33	5,96	0,72	0,94	5,88	0,03	13,3	4,55	0,67	0,99	
258	0,35	6,26	1,01	1,11	6,75	0,05	11,2	5,01	0,65	1,08		
258,4	0,33	5,7	0,86	0,95	6,07	0,04	1,41	4,08	0,59	1,06		
271,2	0,45	7,22	0,63	0,97	3,99	0,05	0,59	4,42	0,96	0,55		

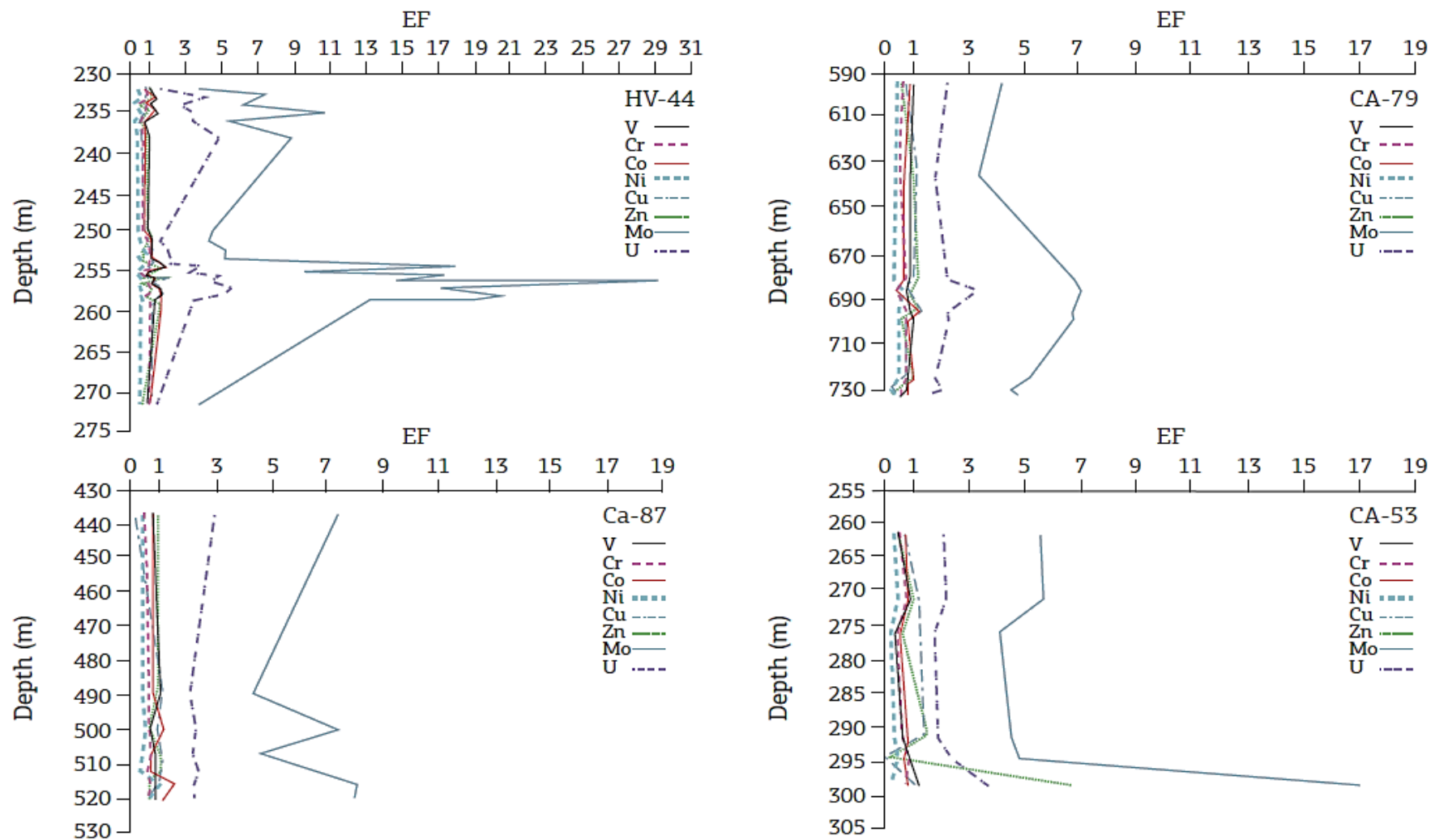
Fonte: Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO D – Elementos traço (em ppm), fatores de enriquecimento e relações Cu/Mo e o/TOC em amostras da porção Sul da Formação Irati.

Amostra		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	U	EF _V	EF _{Cr}	EF _{Co}	EF _{Ni}	EF _{Cu}	EF _{Zn}	EF _{Mo}	EF _U	Cu/Mo	Mo/TOC (x10 ⁻⁴)
Furo	metros																		
CA-53	261,7	70	48	13	24,2	29,4	48,6	6,6	5,7	0,6	0,6	0,8	0,4	0,7	0,6	5,7	2,1	4,45	12,41
	271,4	107	64	14,7	26,7	48,4	85,2	6,4	5,7	1	0,8	0,9	0,5	1,3	1	5,8	2,2	7,56	9,67
	276,3	65	48	10,6	21,7	54,6	59,2	4,9	5	0,6	0,6	0,6	0,3	1,3	0,7	4,2	1,8	11,14	6,27
	291,5	78	48	12,5	22,5	53,1	120	4,9	4,9	0,7	0,6	0,8	0,4	1,4	1,5	4,6	2	10,84	11,67
	294,7	93	58	10,3	23,7	6,3	4,1	4,6	5,3	1	0,9	0,7	0,5	0,2	0,1	4,9	2,4	1,37	9,29
	298,6	132	68	14,8	17,6	44,9	548	18,7	9,4	1,2	0,9	0,9	0,3	1,2	6,8	17,1	3,7	2,4	11,61
CA-79	595,3	109	46	14,8	27,3	29,4	49,2	4,4	5,4	1	0,6	1	0,5	0,8	0,6	4,3	2,3	6,68	15,07
	636,1	120	50	13	25,2	43,2	87	3,9	5	1	0,6	0,8	0,4	1,1	1	3,4	1,9	11,08	9,95
	681,4	92	55	9,2	21,4	40,6	87,2	6,7	5,3	0,9	0,8	0,6	0,4	1,2	1,2	6,8	2,3	6,06	12,98
	685,5	94	39	7,9	38,3	36,2	74,2	7,5	8,3	0,9	0,5	0,5	0,7	1	1	7,1	3,4	4,83	24,43
	694,7	83	49	16	24,5	43	71,9	6	4,8	0,9	0,8	1,2	0,5	1,4	1,1	6,8	2,3	7,17	10,91
	698,3	99	61	14	28,4	28,8	55,3	7,2	5,8	0,9	0,8	0,9	0,5	0,8	0,7	6,8	2,4	4	12,2
	723,6	104	72	19	34,9	28,1	87	6,2	5,2	0,9	0,9	1,1	0,6	0,7	1	5,2	1,9	4,53	4,96
	728,5	85	43	13,2	22,4	10,5	47,4	4,6	4,8	0,8	0,6	0,9	0,4	0,3	0,6	4,5	2	2,28	12,89
730,5	61	53	12,4	24,2	19,7	31,1	5,2	4,5	0,6	0,7	0,8	0,4	0,5	0,4	4,8	1,8	3,79	15,76	
CA-87	437,5	76	31	11,2	20,3	7,2	61,8	6,8	6,4	0,8	0,5	0,8	0,4	0,2	0,9	7,4	3	1,06	37,57
	489,6	114	51	12,8	27,5	44,5	82	4,9	5,4	1	0,7	0,8	0,5	1,2	1	4,4	2,1	9,08	11,48
	500	55	35	14,7	24,9	27,2	36,3	6,1	4,4	0,7	0,6	1,2	0,6	0,9	0,6	7,4	2,3	4,46	11,34
	507	101	55	14,1	27,3	42,2	84,5	5,3	5,8	0,8	0,7	0,8	0,5	1,1	1	4,6	2,2	7,96	12,83
	512	92	51	10,9	23,1	41,8	86,9	7,2	6,3	0,8	0,7	0,7	0,4	1,1	1,1	6,5	2,5	5,81	11,27
	516	93	56	24,6	58,2	41,2	51,3	8,6	5,6	0,9	0,8	1,68	1	1,1	0,7	8,1	2,3	4,79	11,41
	520,2	86	47	15,5	31,6	33,7	53,8	7,8	5,1	0,9	0,7	1,1	0,6	1	0,8	8	2,3	4,32	13,24
HV-44	232	111	56	11,7	22,7	36,7	88,5	4,3	4,2	0,9	0,7	0,7	0,4	0,9	1	3,7	1,5	8,53	5,97
	233	107	52	20	27,3	27,2	74,5	7,5	9,3	1	0,7	1,3	0,5	0,8	1	7,3	3,9	3,63	1,97
	234	105	41	13,7	17,9	27,4	33,8	6,4	7	1	0,6	0,9	0,3	0,8	0,4	6,2	2,9	4,28	0,91
	235	111	52	19,4	25,7	25,1	80,2	10,2	7,4	1,2	0,8	1,4	0,5	0,8	1,2	10,9	3,4	2,46	2,38
	236	73	32	11,5	15	13,7	47,2	6,1	8,9	0,6	0,4	0,7	0,2	0,3	0,6	5,3	3,4	2,25	2,14
	238	85	36	10,9	13,1	21	50,3	7,9	10,2	0,9	0,6	0,8	0,3	0,7	0,8	8,8	4,9	2,66	7,75
	249,6	98	48	12,1	28,2	33,1	80,3	5,5	5,4	0,8	0,6	0,7	0,4	0,8	0,9	4,5	1,9	6,02	11,7
	250,8	115	65	17,9	34	36,4	91,8	5	4,3	1	0,8	1,1	0,6	0,9	1,1	4,3	1,6	7,28	1,63
	252	118	57	17,3	37,8	40,3	56,7	6	5,2	1	0,7	1	0,6	1	0,7	5,3	2	6,72	9,23
	253,2	115	55	18,1	32,2	35,3	51,8	5,6	5,5	1	0,7	1,1	0,6	0,9	0,6	5,1	2,1	6,3	3,59
	253,6	128	52	17,4	29,4	36,6	35,4	10	4,6	1,5	0,9	1,4	0,6	1,2	0,6	11,6	2,3	3,66	1,62
	254	141	51	21,4	31,4	35,9	85	14,1	6,8	1,8	0,9	1,9	0,8	1,3	1,5	18	3,7	2,55	1,49
	254,8	81	33	14,6	15,9	21,7	70,1	10,3	7,9	0,7	0,4	0,9	0,3	0,6	0,9	9,5	3,1	2,11	5,39
	255,2	86	37	12,8	17,8	18,5	49,5	13,9	8,8	1	0,7	1,1	0,4	0,7	0,8	17,4	4,8	1,33	1,07
	255,6	130	54	19,8	29	75,2	121	14,4	10,6	1,3	0,8	1,4	0,6	2,2	1,7	14,6	4,6	5,22	1,43
	256	114	51	11,8	23,8	37,9	40,6	24,3	8,8	1,4	0,9	1	0,5	1,3	0,7	29,3	4,6	1,56	8,38
	256,8	131	50	19	23,6	45,5	64,5	15,1	11,2	1,5	0,8	1,5	0,5	1,5	1	17	5,5	3,01	1,86
	257,6	143	53	18,1	27,3	56,5	61,7	18	10,3	1,6	0,9	1,4	0,6	1,9	1	20,6	5,1	3,14	1,35
	258	120	47	18	26	36,4	72,6	17,3	8,6	1,3	0,7	1,3	0,5	1,1	1,1	18,9	4,1	2,1	1,54
	258,4	109	51	20	21,5	33,9	86	11	6,6	1,3	0,9	1,6	0,5	1,1	1,4	13,2	3,4	3,08	7,8
271,2	94	61	14,8	30	32,5	54,3	4	3,3	0,9	0,8	1	0,5	0,9	0,7	3,8	1,3	8,13	6,78	

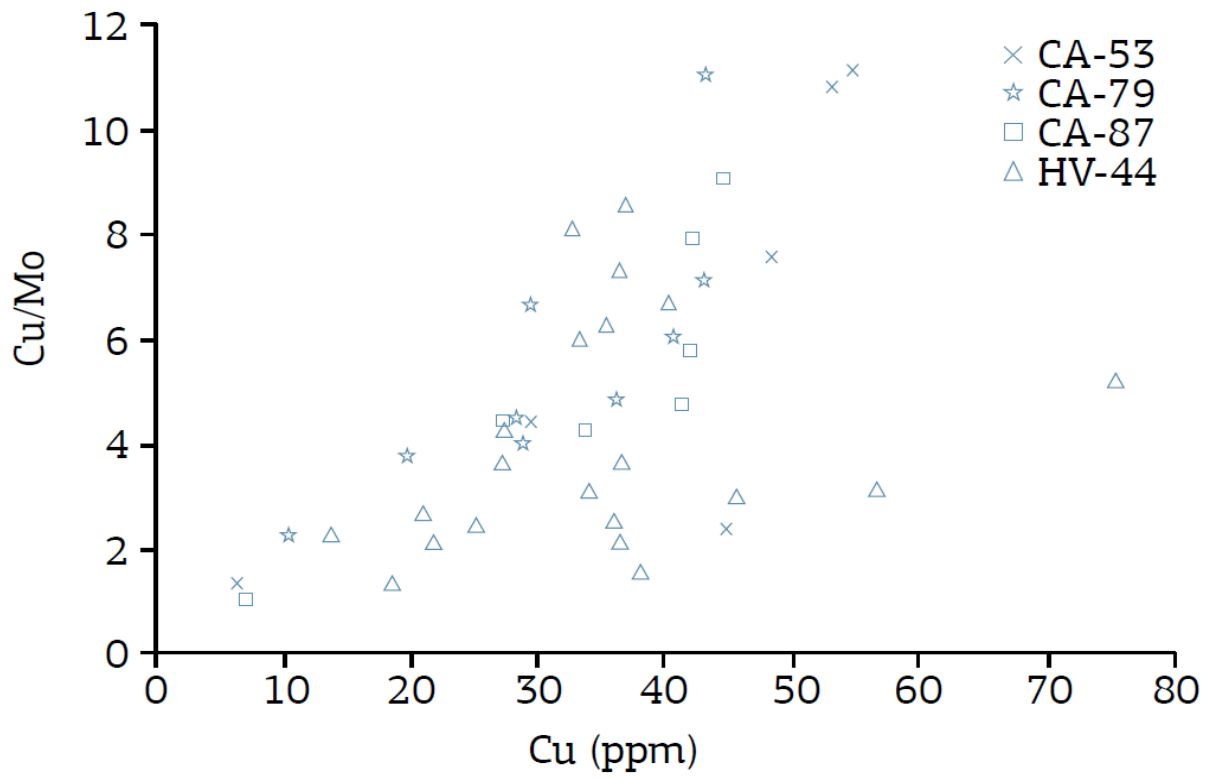
Fonte: Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO E – Fatores de enriquecimento para os elementos redox-sensíveis na Formação Irati ao longo dos testemunhos estudados. As profundidades em que as amostras foram coletadas estão em metros.



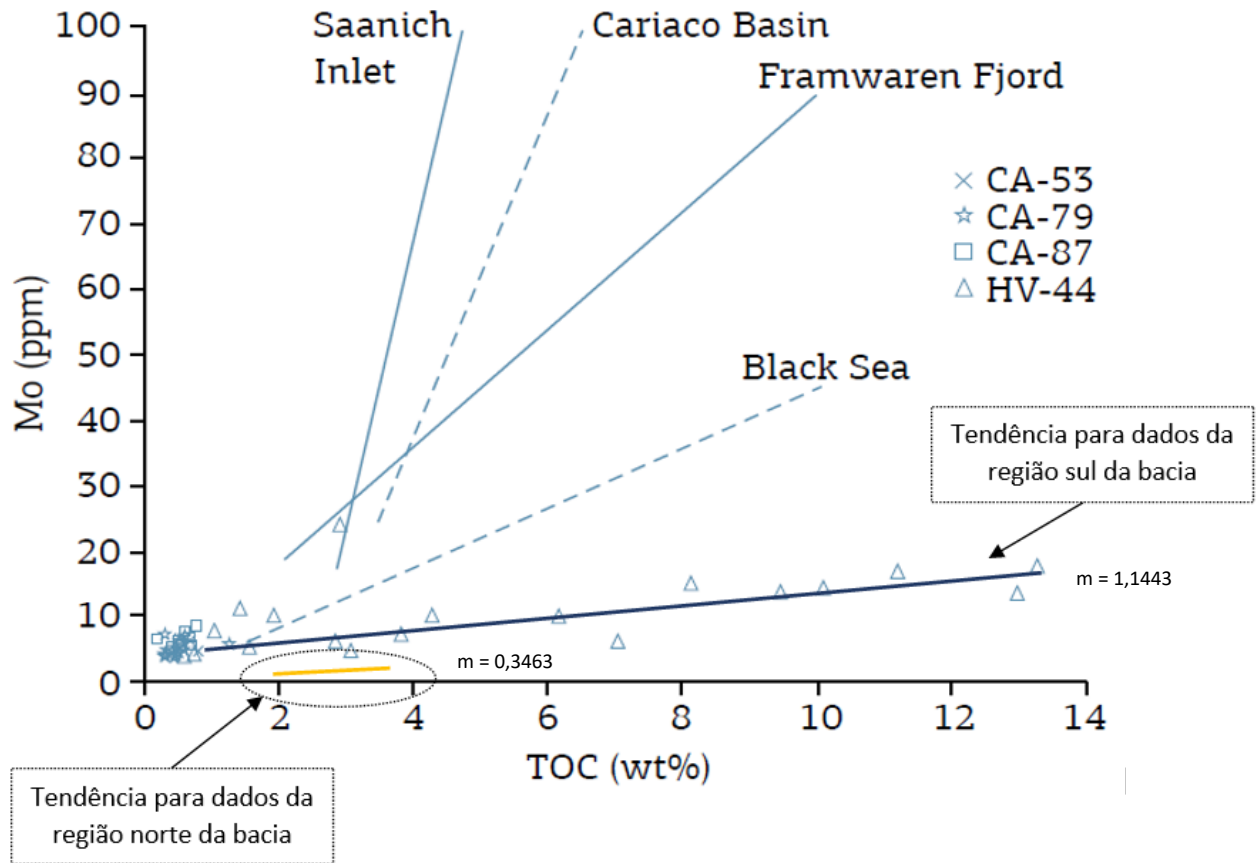
Fonte: Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO F – Gráfico de concentração de Cu (em ppm) e razão Cu/Mo para as amostras de Irati nos testemunhos estudados.



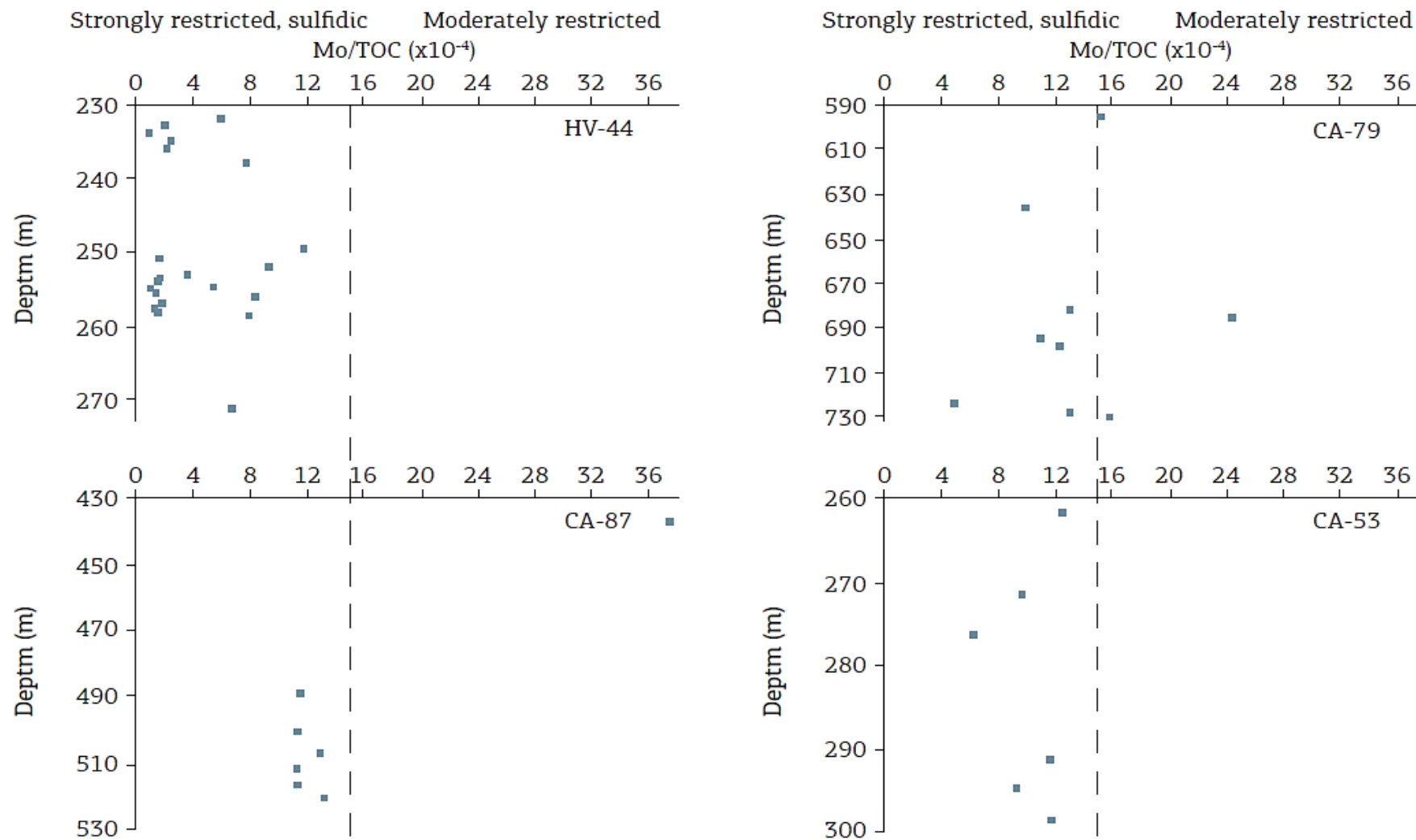
Fonte: Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO G – Gráfico mostrando a relação entre Carbono Orgânico Total (COT) e Mo para as amostras coletadas ao sul na Formação Irati. As linhas de regressão se referem a quatro ambientes marinhos anóxicos modernos em comparação as linhas de regressão obtidas das porções norte e sul da Bacia do Paraná.



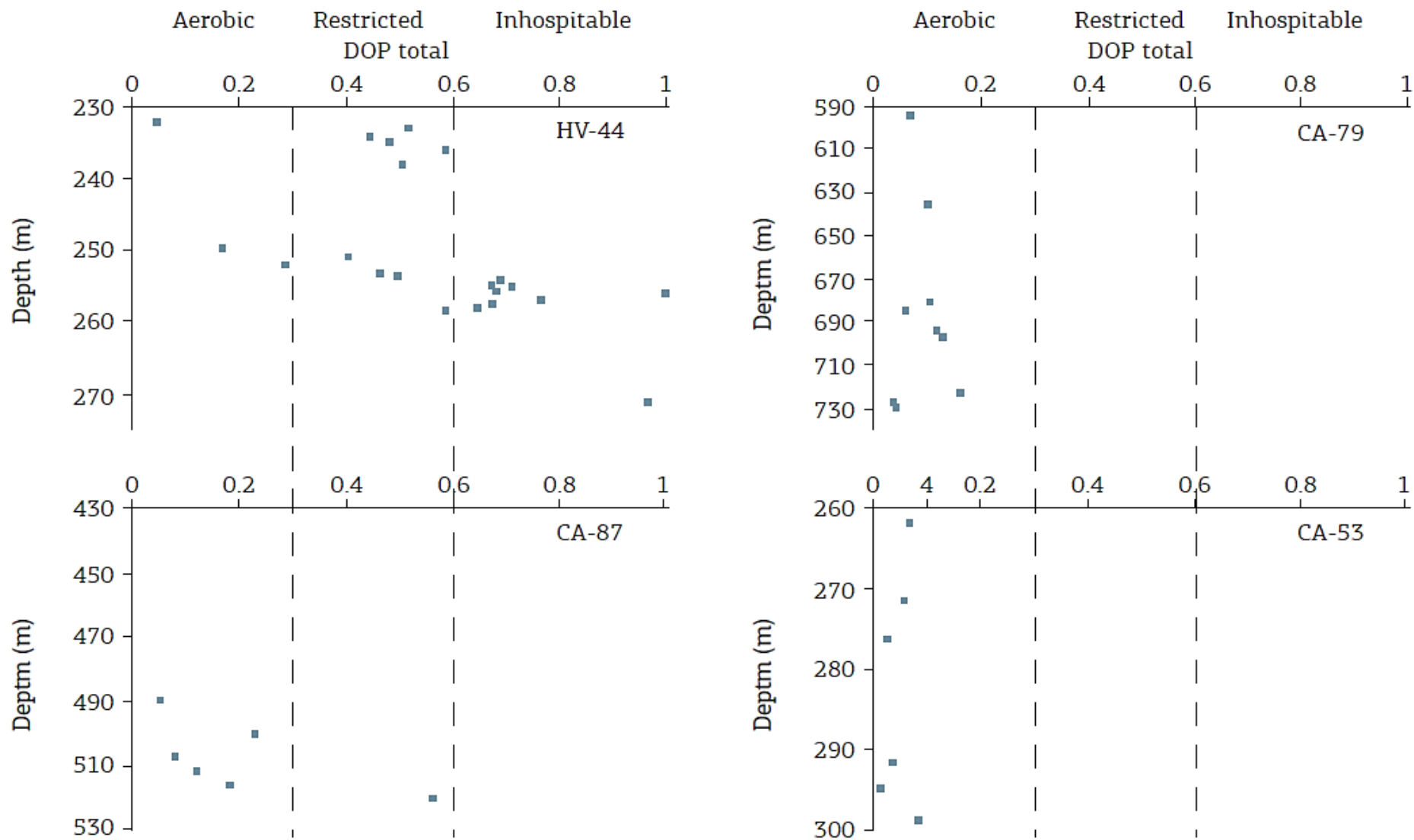
Fonte: Adaptado de Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO H – Razões Mo/TOC na Formação Irati ao longo dos testemunhos estudados. A linha tracejada limitando ambientes sulfídicos moderadamente restritos e fortemente restritos.

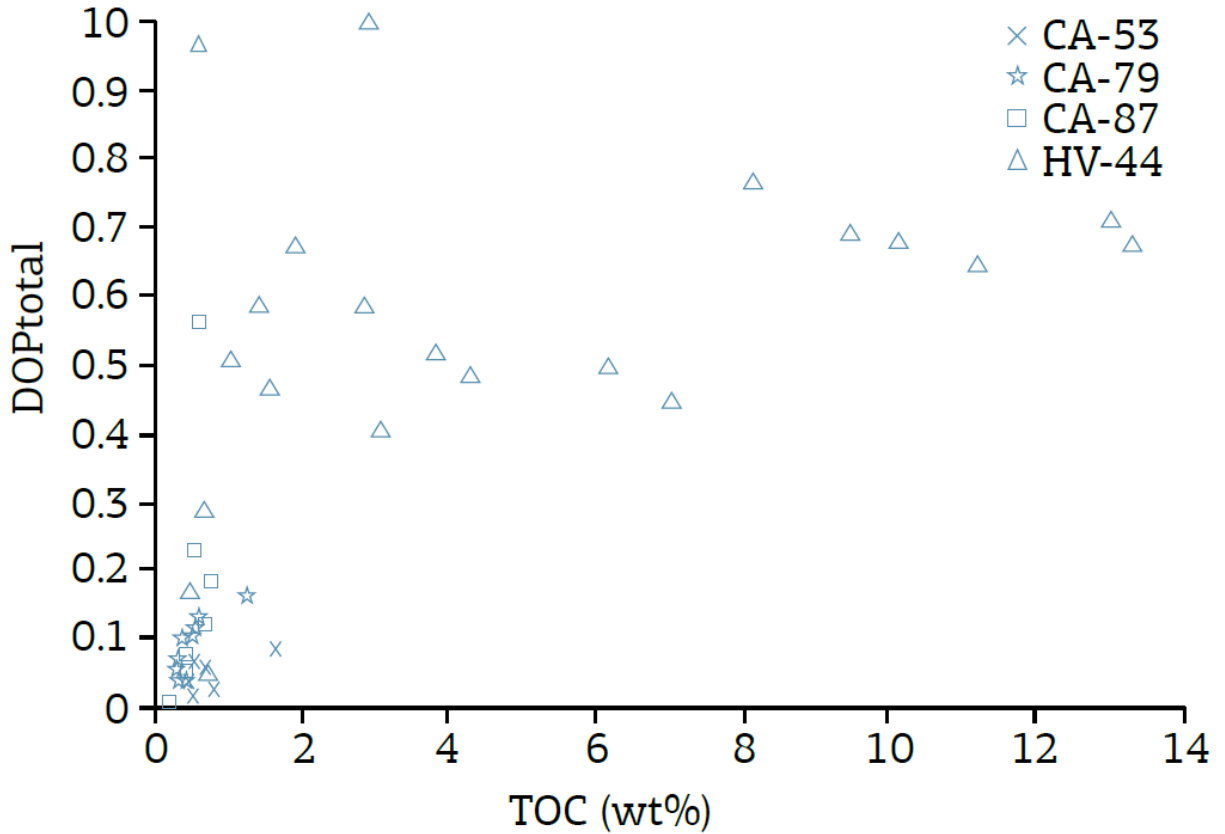


Fonte: Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO I – Grau de Piritização (DOP) na Formação Irati ao longo dos testemunhos estudados ao sul. As linhas tracejadas indicam Grau de Piritização igual a 0,3 e 0,6, que limitam os campos de condições aeróbicas, restritas e inhospitáveis.

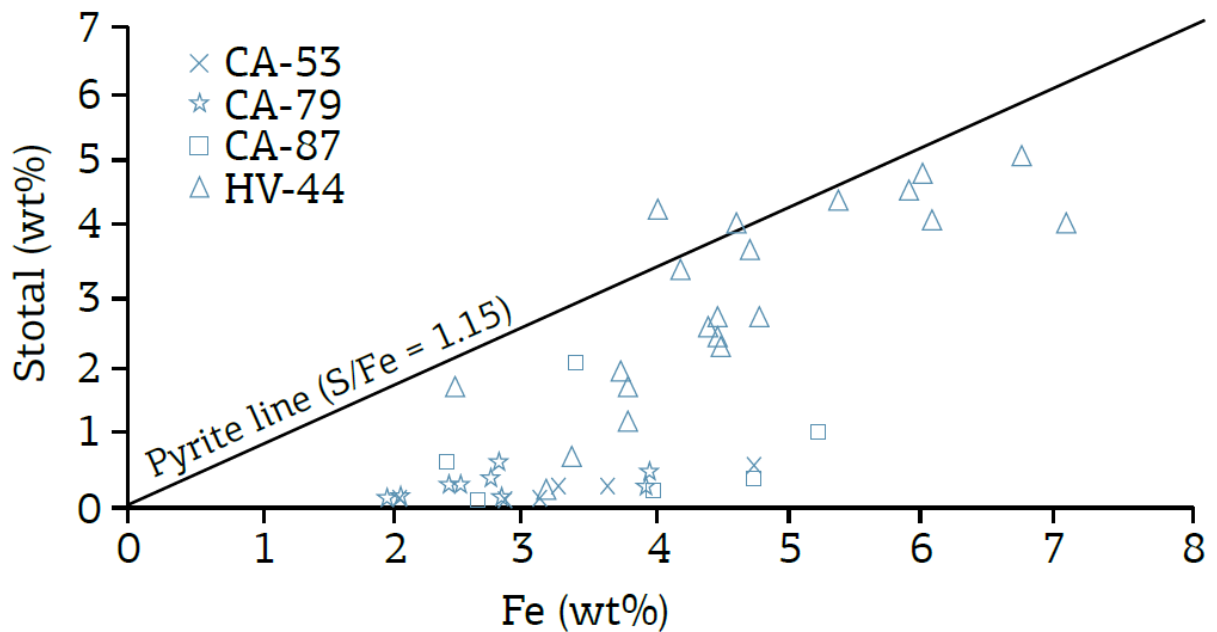


ANEXO J – Gráfico da relação entre Carbono Orgânico Total (COT) e Grau de Piritização (COP) para folhelhos da porção sul da Formação Irati.



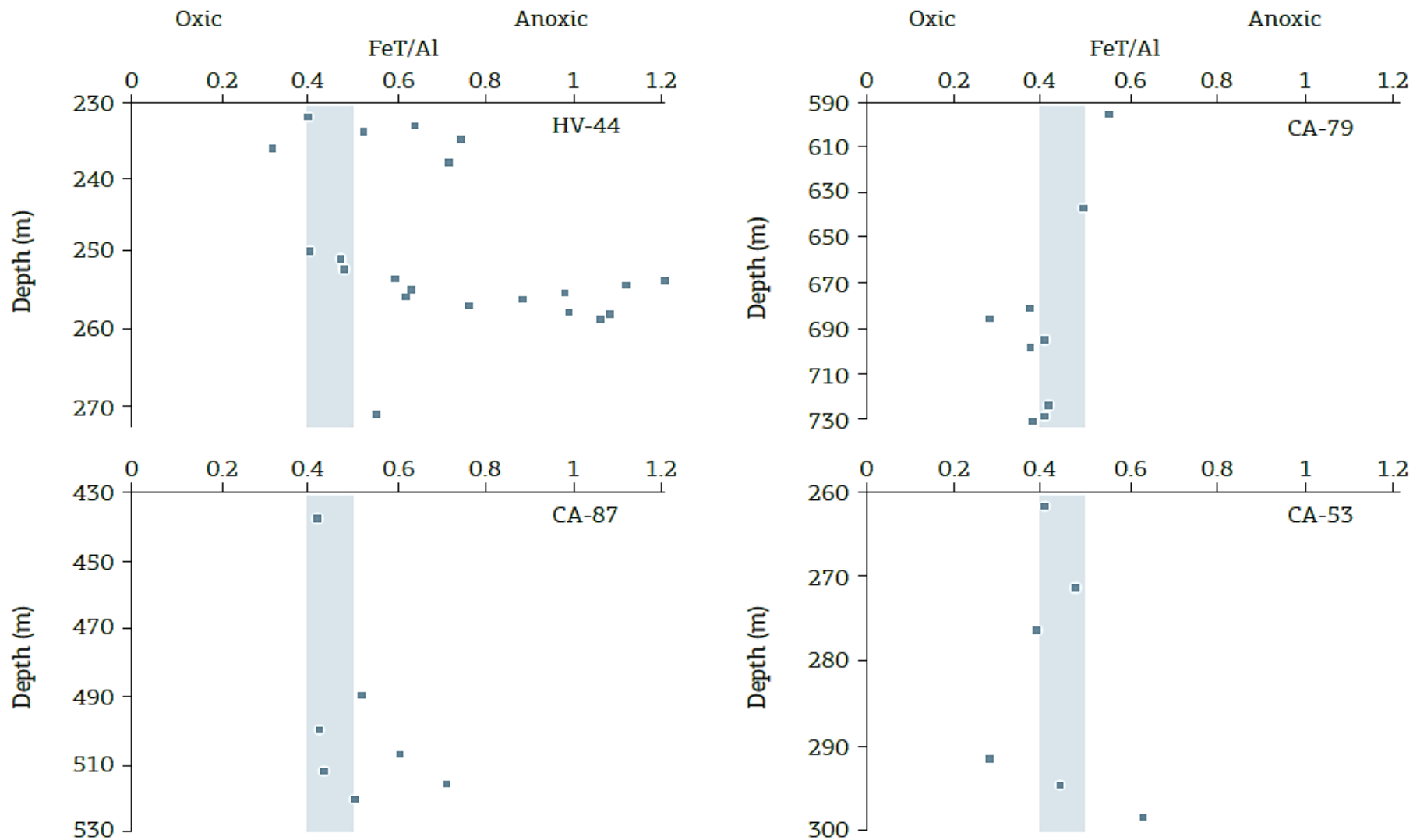
Fonte: Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO K – Gráfico da relação entre ferro e enxofre em amostras da Formação Irati.



Fonte: Goldberg & Humayun (2016).

ANEXO L – Razão Fe_T/Al dos folhelhos negros ao sul da bacia, onde a área em destaque corresponde a condições subóxicas.



Fonte: Goldberg & Humayun (2016).